



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

Obtención de Polímeros
Reforzados a partir de la
lignina contenida en el coco

DANIEL ARTURO BALLADO PEREZ
MARCO ANTONIO TORRES RODRIGUEZ
INGENIERIA QUIMICA

MEXICO, D. F. 1976

42



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.

M-404

CLAS. Desi
ADQ. 1926
FECHA
PROC. M-1-214



QUIMICA

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE	PROF. JULIO TERAN ZAVALETA
VOCAL	PROF. FERNANDO ITURBE HERMANN
SECRETARIO	PROF. RICARDO VERA GRAZIANO
1er. SUPLENTE	PROF. ROLANDO BARRON RUIZ
2o. SUPLENTE	PROF. MARGARITA GONZALEZ TERAN

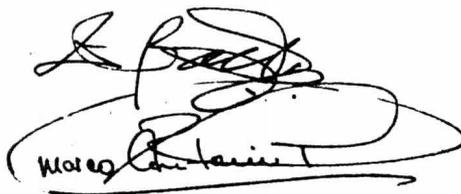
SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

CENTRO DE INVESTIGACION DE MATERIALES

SUSTENTANTES:

DANIEL ARTURO BALLADO PEREZ

MARCO ANTONIO TORRES RODRIGUEZ



Daniel Arturo Ballado Perez

DIRECTOR DE TESIS:

DR. RICARDO VERA GRAZIANO



Ricardo Vera G.

A NUESTROS PADRES .

Hacemos patente nuestro reconocimiento por su colaboración a las siguientes personas e instituciones:

Al Dr. Ricardo Vera Graziano, Investigador del C.I.M., por su eficaz dirección en esta tesis.

Al Sr. Martín Serrano Lozano, Técnico laboratorista del C.I.M., por su desinteresada colaboración en el desarrollo de las pruebas mecánicas.

Al Centro de Investigación de Materiales, por habernos facilitado sus instalaciones y equipo para la realización de esta investigación.

A la Comisión Nacional de Investigación del Coco y Oleaginosas, por la donación de la materia prima utilizada en este trabajo.

A los Laboratorios Nacionales de Fomento Industrial, al habernos permitido utilizar su equipo para la molienda de la materia prima.

Al Laboratorio de Materiales Dentales de la Facultad de Odontología, por las facilidades prestadas para la realización de las pruebas mecánicas.

I N D I C E

CAPITULO I

INTRODUCCION

CAPITULO II

ANTECEDENTES	PAGINA
II.1. Antecedentes generales.	6
II.2. Antecedentes históricos.	20
II.2.1. Definición de lignina..	22
II.2.2. Distribución de la lignina.	27
II.2.3. Aislamiento de la lignina.	29
II.2.3.1. Métodos de aislamiento de primera clase.	32
II.2.3.2. Métodos de aislamiento de segunda clase.	39
II.3. Antecedentes teóricos de la lignina.	45
II.3.1. Determinación de la lignina.	45
II.3.1.1. Métodos directos.	49
II.3.1.2. Métodos indirectos.	52
II.3.2. Estructura química de la lignina.	54
II.3.2.1. Configuración de las unidades monoméricas de la lignina.	55
II.3.2.2. Uniones entre unidades monoméricas.	57
II.3.3. Formulaciones de la lignina.	63
II.3.4. Reacciones químicas de la lignina.	70
II.4. Antecedentes prácticos.	74
II.4.1. Polímeros de lignina procedentes de vege tales.	75

	PAGINA
II.4.2. Polímeros de lignina procedentes de licor sulfítico.	79

CAPITULO III

EXPERIMENTAL

III.1. Materiales.	86
III.2. Obtención de lignina.	87
III.2.1. Identificación de lignina.	88
III.3. Análisis cuantitativo de lignina.	89
III.3.1. Método Standard de análisis cuantitativo.	91
III.4. Prueba de carbohidratos.	94
III.4.1. Prueba de Benedict.	94
III.4.2. Prueba de Tollens.	95
III.4.3. Prueba de Yodoformo.	95
III.4.4. Prueba de 2,4.dinitrofenilhidrazina.	96
III.5. Estudio químico de la lignina.	96
III.5.1. Determinación de radicales metoxilo.	96
III.5.2. Modificaciones moleculares a la lignina.	97
III.5.2.a. Eliminación de radicales metoxilo.	97
III.5.2.b. Halogenación.	99
III.6. Determinación de solubilidades.	99
III.7. Determinación del peso molecular a la lignina del Cocos Nucífera.	100
III.8. Análisis infrarrojo.	101
III.9. Análisis térmico diferencial.	103
III.10. Obtención de un lignopolímero termofijo.	104
III.10.1. Polimerización en medio líquido.	106

III.10.2	Polimerización en medio seco	PAGINA 106
----------	------------------------------	---------------

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

IV.1	Resultados preliminares	115
IV.1.1.	Caracterización de la lignina	116
a).	Determinación cuantitativa de la lignina	116
b).	Identificación de la lignina obtenida	120
c).	Pruebas de carbohidratos	121
d).	Determinación de radicales metoxilo	123
e).	Halogenación	124
f).	Indices de solubilidad	126
g).	Determinación del peso molecular	129
h).	Análisis infrarrojo	134
i).	Análisis térmico diferencial	143
IV.1.2.	Pruebas de polimerización en medio líquido	147
IV.2.	Resultados finales	151
IV.2.1.	Pruebas de polimerización en medio seco	151
IV.2.2.	Pruebas físico-mecánicas	152
IV.3.	Aplicaciones y utilidad	193
IV.3.1.	Como elemento estructural	194
IV.3.2.	Como material aislante térmico y eléctrico	200
IV.3.	Economía del proceso	202

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	215
--------------------------------	-----

CAPITULO VI

APENDICES	218
-----------	-----

CAPITULO VII

BIBLIOGRAFIA	234
--------------	-----

INDICE DE TABLAS

TABLA No.	TITULO	PAGINA.
2.1	Resistencia a la tracción en diversas fibras.	15
2.2	Exportación de hilazas de bonote de los países productores.	19
2.3	Valor unitario medio del bonote exportado por los países productores.	21
3.1	Condiciones de operación de el análisis térmico diferencial.	105
3.2	Pruebas de polimerización en medio líquido con lignina pura.	107
3.3	Pruebas de polimerización en medio líquido con lignina halogenada.	108
3.4	Pruebas de polimerización de lignina pura en medio líquido.	109
3.5	Primera serie de pruebas de polimerización en medio seco.	113
3.6	Segunda serie de pruebas de polimerización en medio seco.	114
3.7	Tercera serie de pruebas de polimerización en medio seco.	114
4.1	Análisis cuantitativo en el mesocarpio del coco.	119
4.2	Resultado de las pruebas de carbohidratos.	119
4.3	Índices de solubilidad de lignina pura y halogenada.	127

		PAGINA
4.4	Datos y mediciones para la determinación del peso molecular de la lignina del coco.	133
4.5	Rangos de estabilización obtenidos del análisis térmico.	145
4.6	Temperaturas de transición.	145
4.7	Pérdidas de peso de las muestras en el análisis térmico.	146
4.8	Flujos diferenciales de calor de las muestras.	146
4.9	Resultados de polimerización en medio líquido.	149
4.10	Resultados de la prueba de flexión estática aplicada a la primera serie de muestras.	155
4.11	Prueba de flexión estática aplicada a la segunda serie de muestras.	156
4.12	Resultados de la prueba de tensión aplicada a muestras de lignopolímero reforzado.	160
4.13	Resultados de prueba de tensión aplicada a muestras de fibracel.	161
4.14	Resultados de la prueba de tensión aplicada a muestras de lignopolímero reforzado y fibracel.	167
4.15	Condiciones de operación y resultados de la prueba de flexión estática aplicadaa	174

TABLA No.	TITULO	PAGINA
	a muestras de lignopolímero reforzado.	
4.16	Condiciones de operación y resultados de la prueba de flexión estática aplicada a muestras de fibracel.	175
4.17	Módulo de ruptura para las muestras de lignopolímero reforzado y fibracel.	176
4.18	Módulo de elasticidad aparente de las muestras de lignopolímero reforzado y fibracel.	177
4.19	Trabajo a carga máxima de las muestras de lignopolímero reforzado y fibracel.	179
4.20	Prueba de impacto a muestras de lignopolímero reforzado.	181
4.21	Conductividad térmica de el lignopolímero reforzado.	184
4.22	Conductividad eléctrica de el lignopolímero reforzado.	186
4.23	Prueba de combustibilidad de el lignopolímero reforzado.	188
4.24	Porciento de absorción de agua del lignopolímero reforzado.	190
4.25	Resistencia a disolventes del lignopolímero reforzado.	190

TABLA No.	TITULO	PAGINA
4.26	Determinación de la densidad del lignopolímero reforzado.	192
4.27	Propiedades del lignopolímero termofijo obtenido.	196
4.28	Propiedades de tableros aglomerados a base de fibra o escamas de madera y resinas sintéticas.	197
4.29	Propiedades de compuestos fenólicos moldeados.	199
4.30	Conductividades térmicas de varios materiales	201

INDICE DE FIGURAS

FIGURA No.	TITULO	PAGINA
2.1	Primera formulación de Brauns para la lignina. (1948).	64
2.2	Segunda formulación de Brauns para la lignina. (1960).	66
2.3	Formulación de la lignina según Freudenberg. (1965).	68
3.1	Gráfica de viscosidad-concentración para obtener la viscosidad intrínseca.	102
3.2	Molde de acero inoxidable utilizado en la preparación de muestras.	111
4.1	Gráfica $\eta_c - \eta_s / \eta_s C$ vs. concentración para la determinación de la viscosidad intrínseca.	131
4.2	Espectro infrarrojo para la lignina pura.	137
4.3	Espectro infrarrojo para la lignina pura.	138
4.4	Espectro infrarrojo para la lignina demetoxilada.	139
4.5	Espectro infrarrojo para la lignina demetoxilada.	140

FIGURA No.	titulo	PAGINA
4.6	Espectro infrarrojo para la lignina halogenada.	141
4.7	Espectro infrarrojo para la lignina halogenada.	142
4.8	Probeta utilizada para las pruebas de tensión.	159
4.9	Curvas esfuerzo-deformación para la muestra <u>A</u> de lignopolímero reforzado, y la muestra <u>1</u> de fibracel.	163
4.10	Curvas esfuerzo-deformación para la muestra <u>B</u> de lignopolímero reforzado y la muestra <u>2</u> de fibracel.	164
4.11	Curvas esfuerzo-deformación para la muestra <u>C</u> de lignopolímero reforzado y la muestra <u>3</u> de fibracel.	165
4.12	Curvas esfuerzo-deformación para la muestra <u>D</u> de lignopolímero reforzado y la muestra <u>4</u> de fibracel.	166
4.13	Curvas carga-deformación para la muestra <u>E</u> de lignopolímero reforzado y la muestra <u>5</u> de fibracel.	171

FIGURA No.	TITULO	PAGINA
4.14	Curvas carga-deformación para la muestra <u>F</u> de lig nopolímero reforzado y la muestra <u>6</u> de fibracel.	172
4.15	Curvas carga-deformación para la muestra <u>G</u> de lig nopolímero reforzado y la muestra <u>7</u> de fibracel.	173
4.16	Diagrama de flujo del pro ceso de obtención del lig nopolímero termofijo a par tir de la cáscara del coco (Cocos Nucífera).	208 ✓

INDICE DE APENDICES

APENDICE I

TABLA No.	TITULO	PAGINA
I.1	Exportación de cuerdas y cordelería de bonote de los países productores.	218
I.2	Importaciones definitivas de los principales países importadores de bonote.	219
I.3	Producción estimada de bonote en los principales países productores. 1964-1966.	220
I.4	Exportaciones de bonote de los países productores.	221

APENDICE II

IIa.	Preparación del reactivo de Benedict.	222
II.b	Preparación del reactivo de Tollens.	222
II.c	Preparación del reactivo 2,4.dinitrofenilhidrazina.	223
II.d	Método para la determinación de radicales metoxilo.	223
IIe.	Método para la halogenación de radicales hidroxilo.	224

TABLA No.	TITULO	PAGINA
-----------	--------	--------

lo alifáticos de la lignina.

APENDICE III

III.1	Cálculos del análisis cuantitativo de lignina en el mesocarpio del coco.	226
III.2	Cálculos para <u>deter</u> minación de radicales metoxilo en la lignina extraída del coco.	228

APENDICE IV

IV.1	Análisis <u>térmico</u> diferencial de la muestra de lignina pura.	229
IV.2	Análisis <u>térmico</u> diferencial para la muestra de lignina halogenada.	230
IV.3	Análisis <u>térmico</u> diferencial para la muestra de lignina demetoxilada.	231
IV.4	Análisis <u>térmico</u> diferencial de la muestra de <u>fi</u> bra (malla 40).	232
IV.5	Análisis <u>térmico</u> diferencial de la muestra de <u>pa</u> rénquima (malla 20).	233

RESUMEN.

El presente trabajo pretende dar un uso industrial a la cáscara del coco, la cual es considerada como deshecho del proceso de la copra.

Durante el desarrollo de esta investigación se hidrolizó a la celulosa de la cáscara del coco, dejando así libre a la lignina. Posteriormente esta lignina se trató de polimerizar con diferentes reactivos en solución. Los resultados no fueron satisfactorios, por lo que se decidió tomar otro camino. Esta segunda alternativa fue la de utilizar presión en medio seco y empleando como reactivo un donador de formaldehído gaseoso y un diácido orgánico. Tal procedimiento dió resultados completamente satisfactorios, obteniéndose un polímero reforzado termofijo de excelentes propiedades mecánicas y físico-químicas, las cuales permiten a este material competir con homólogos comerciales.

CAPITULO I
INTRODUCCION

El coco representa, para el hombre, una gran variedad de productos sumamente útiles especialmente en el renglón alimenticio. Algunos de estos productos juegan un papel importante en la economía mundial; otros solamente son de interés local.

Los productos comerciales obtenidos directamente del fruto (generalmente mediante una transformación simple), y los subproductos correspondientes, pueden clasificarse en tres grupos¹, los de interés alimenticio por su contenido de materia grasa, la materia fibrosa, utilizada en la industria textil y productos diversos (de poca importancia industrial).

Al primer grupo corresponden los aceites y pastas, estos son extraídos del albúmen de la nuez en estado fresco o seco. Al segundo corresponde la materia fibrosa que se obtiene de la envoltura de la nuez o mesocarpio. El último grupo comprende productos tales como agua de coco, azúcar, alcohol, vinagre y otros.

El presente trabajo de investigación está enfocado hacia el aprovechamiento de los subproductos industriales, que en el caso de la clasificación anterior corresponden al segundo grupo, con el objetivo de obtener un polímero reforzado de alta resistencia que compita ventajosamente con homólogos existentes en el mercado.

El subproducto del coco por aprovechar, es el material fibroso que se obtiene de la envoltura de la nuez y que es arrojado por el proceso de copra en la obtención de aceite de coco. Dicho material tiene en nuestro país un porcentaje de explotación industrial muy bajo, si no es que nulo. Generalmente, la envoltura de la nuez se utiliza como combustible de baja calidad en el secado del albúmen en la obtención de la copra, o se trata como desperdicio, viniendo a representar un serio problema por su volumen.

Varias son las regiones del país en donde se produce la copra, y de acuerdo con estadísticas elaboradas por la Secretaría de Agricultura y Ganadería², corresponde a la costa de Guerrero la mayor proporción de la producción nacional total (62%), siguiéndole en importancia las zonas productoras de los Estados de Campeche (14%), Colima (8%),

Tabasco (6%), y el territorio de Quintana Roo (2%), siendo el 8% restante las producciones de las regiones de los Estados de Veracruz, Yucatán, Nayarit, Sinaloa, Oaxaca, Jalisco y Michoacán. Desde 1938, la producción de copra en México se ha mas que triplicado y se situa actualmente cerca de las 180,000 toneladas⁵.

Los datos anteriores ponen de manifiesto el gran valor que esta producción tiene en la vida económica de las zonas tropicales del país, principalmente en la costa de Guerrero. Dicha industria es de gran importancia en México ya que el aceite de coco es un ingrediente indispensable en la industria de los cosméticos.

En virtud del volumen de bonote (mesocarpio) que sale del proceso de la copra, se estudió la conveniencia en crear un producto complementario que aprovechara las fibras y que contribuyera al desarrollo de la región.

La aplicación de la fibra de coco en el área de los polímeros reforzados puede presentar grandes posibilidades por su alto contenido de lignina no solo de la corteza fibrosa sino también de la cáscara dura de la nuez. Esto se puede afirmar, ya que el bonote del coco contiene

aproximadamente el 30% de lignina³.

Esta lignina tiene como función ligar las fibras celulósicas, esto es, hace la función de un "cemento." Conforme madura el fruto, la fibra tiende a volverse más lignificada, lo cual favorece nuestro propósito, ya que lo que se pretende es condensar de alguna manera la lignina para así obtener un material polimérico

De estudios hechos a la lignina (ver sección 2.3.2.) se considera que el tipo de unión existente en mayor proporción corresponde a un fenil-aquil (70%). El grupo fenilo tiene insertados radicales metoxílicos y un oxhidriilo, el cual se une con la parte alquílica de otra unidad monomérica. El radical alquilo está constituido por tres átomos de carbono y un grupo hidroxilo, es decir, viene a ser un radical propanol.

Estos grupos químicos son capaces de condensarse, bien sea con aldeídos, aminas, fenoles o grupos hidroxilos para formar éteres finalmente. Basándonos en estas propiedades, es como se intenta darle una estructura plástica a la lignina.

Esperamos que este trabajo, al ser llevado a la práctica, ayude a impulsar la explotación regional de la riqueza nacional, en este caso la fibra que produce el fruto del cocotero, que hasta ahora existe tan solo en forma potencial.

El presente trabajo forma parte de un proyecto de investigación que se desarrolló en el Centro de Investigación de Materiales.

Los realizadores de este trabajo, en virtud de los resultados obtenidos, justificaron la tramitación de una patente de invención por procedimiento ante la Secretaría de Industria y Comercio, encontrándose dichos trámites en curso.

CAPITULO II

ANTECEDENTES

En este capítulo se exponen generalidades sobre el cocotero y el proceso de copra, las cuales establecen la cantidad y calidad de desechos de cáscara de coco que derivan de tal proceso. También se da un breve desarrollo histórico de la química de la lignina y sus polímeros, así como de los trabajos que sobre ligno-polímeros se han realizado hasta la fecha y que se han podido localizar en la literatura especializada. De esta manera, los antecedentes se han dividido en generales, históricos, teóricos y prácticos.

II.1 Antecedentes Generales.-

Para comprender mejor el porqué de este trabajo y su importancia en un país como México es conveniente mencionar algunos aspectos relacionados con el cocotero y el proceso de obtención de la copra, ya que de este será extraída nuestra materia prima.

El cocotero se desarrolla en condiciones rústicas, en regiones cálidas y húmedas, comprendidas desde el nivel del mar hasta los mil metros de altura como máximo.

Esta planta tarda de seis a ocho años en dar sus pri

meros frutos. El número de frutos aumenta año con año en tre los diez a los veinte años. Después se normaliza su producción hasta el final de su ciclo vegetativo, que suele ser aproximadamente de cien años.

La clasificación botánica de el cocotero es la siguiente:

REINO	VEGETAL
SUBREINO	FANEROGAMAS
TIPO	ANGIOSPERMAS
CLASE	MONOCOTILEDONEAS
SUBCLASE	SUPEROVARICAS
FAMILIA	PALMACEAS
GENERO	COCOS
ESPECIE	NUCIFERA

Desde hace un siglo, diversos investigadores han intentado clasificar las variedades del cocotero con resultados satisfactorios pero aún no muy específicos. Existen infinidad de clasificaciones, algunas consideran cuatro ó cinco variedades solamente, otras pasan de treinta.

En México no se ha hecho una clasificación a fondo del cocotero aún cuando en la costa del golfo existen frutos de diferentes formas, tamaño y color. Se considera, para efectos de la copra, una sola variedad en producción. Las

diferencias externas que se observan son el resultado de la reproducción por semilla, la que se obtiene en su mayoría de la polinización cruzada, por lo que las progenes ó descendencias no pueden ser exactamente iguales a las plantas madres.

Los frutos comúnmente conocidos con los nombres de "cocos de agua" ó "nueces de coco", presentan cambios de color, forma y espesor según la variedad. El fruto es un Drupa Monosperma muy voluminosa, frecuentemente superior al tamaño de la cabeza humana. La nuez madura tiene un peso que varía entre 1 Kg. y 1.5 Kg.

Las partes constitutivas de un coco maduro son las siguientes⁴: una epidermis lisa, un mesocarpio fibroso y grueso color castaño, cuyo peso es el 35% del peso de la nuez, y un endocarpio leñoso, muy duro, color obscuro que deja ver tres costillas longitudinales más o menos salientes según la variedad. Este representa el 18% del peso de la nuez.

El mesocarpio ó corteza fibrosa es una masa de fibras asociadas con células parenquimatosas similares al corcho que incluyen el agente de unión de la corteza; este agente de unión tiene apariencia de goma ó mucílago, disperso a través de las células y aunque es insoluble

en agua puede disociarse por acción de las bacterias, por tratamiento con agua a presión ó por la acción de compuestos orgánicos.

El endocarpio, conocido vulgarmente con los nombres de corteza ó cáscara, constituye la envoltura exterior de la nuez propiamente dicha y encierra un grano grande y hueco, esférico y ovoide, compuesto casi por completo de un alúmen oleaginoso, estriado y de espesor muy variable.

Habiendo hecho una ligera descripción de las características botánicas de el cocotero, hablaremos ahora sobre el proceso de la copra y la situación de sus desechos en el mundo y especialmente en México.

El proceso de producción de la copra se lleva a cabo en dos pasos: a). Operaciones previas (desfibrado y apertura de las nueces) y b). Secado de la pulpa.

En el paso primero, la operación esencial es el secado de la semilla, la cual está precedida del desfibrado ó eliminación de la envoltura fibrosa que rodea la nuez.

Es de hacerse notar que la nuez utilizada es la no germinada y extraída exclusivamente del coco maduro, lo cual se nota en el aspecto y en el peso de dichas nueces.

Los cocos destinados a la preparación de la copra se almacenan durante dos o cuatro semanas bajo la sombra, para así abatir los índices de humedad lo que implica la consolidación de la semilla y una elevación relativa en su contenido de aceite, así como una resistencia interior a la acción de las bacterias. Este almacenamiento, también facilita el desfibrado y la separación posterior de la semilla.

La apertura de los cocos se lleva a cabo bajo la acción benefactora del sol, lo cual da como resultado una mayor reducción del índice de humedad y mayor resistencia a las bacterias.

El segundo paso, el secado de la pulpa, se practica bajo los rayos del sol con resultados satisfactorios en las regiones que gozan de una excelente insolación. Para asegurar un buen producto se completa el secado artificialmente, hasta un contenido de humedad del 5 al 0.5%.

El secado artificial se realiza con la ayuda de hornos, ya sean por humo o por aire caliente. El combustible comunmente utilizado es la fibra y cáscara del coco. Esto implica largos tiempos de secado, que van de cinco a seis días, a causa del bajo calor de combustión de las cáscaras y fibras, pues la temperatura no sobrepasa apenas los 55°C.

Así, el albúmen obtenido con un contenido de humedad entre el 5% y 6% es lo que se ha dado en llamarle copra. Posteriormente se somete a otros tratamientos para extraer el aceite y pasta de coco.

Se puede afirmar que de la planta del cocotero todo se utiliza. Las hojas son empleadas para la construcción de los techados de las casas, el tronco proporciona una madera pesada fácil de pulimentar y de gran resistencia al ataque de las aguas marinas.

En los países en que el cultivo del cocotero (cocos nucífera) constituye uno de los principales renglones de la producción agrícola, los productos y subproductos en lugar de emplearse como deficientes combustibles, se les destina a otros menesteres.

En algunos lugares por ejemplo, las cáscaras, que deben estar limpias, secas y exentas de fibras, se carbonizan en hornos consistentes simplemente de un hoyo practicado en el suelo, y el carbón se exporta a los países que lo emplean, donde es activado. El peso del carbón obtenido representa alrededor del 30% de las cáscaras empleadas y se admite en general que se requieren 20,000 cáscaras enteras para producir 1 tonelada .

Por lo que respecta a las fibras, que constituyen la

materia prima aprovechable de nuestro trabajo, tenemos que en la inmensa mayoría de los países productores, estas se entierran como fertilizantes o se tiran. Se tiene noticia que desde el Siglo XI; los Arabes las hilaban para obtener cables de alta resistencia al ataque del agua de mar. Actualmente, la utilización de la fibra ha adquirido importancia internacional solamente en el Sudoeste de la India (Región de Kerala) y en Ceilán.

Si bien la fibra de coco da vida a numerosas industrias locales necesarias, en el plano de la comercialización debe sostener la dura competencia de el yute, henequén y de las fibras sintéticas.

A diferencia de las fibras duras, que se extraen de las hojas de plantas perennes cultivadas principalmente para este fin, el bonote o fibra de coco se obtiene de la corteza fibrosa (mesocarpio) que se halla entre la epidermis del coco y su nuez.

Existe una clasificación para las fibras de acuerdo a su longitud y calidad. Esta es la siguiente⁵:

a) Fibra para hilazas. Comúnmente conocida como fibra para esteras. Es la más fina y larga. Esta fibra se obtiene de cortezas de nueces verdes, ya que a mayor madurez la fibra tiende a volverse más lignificada, más oscura, áspera y quebradiza. Entonces la explotación de esta

fibra entra en competencia con la producción de la copra, por lo que su extracción se ve limitada a lugares cuyo principal cultivo comercial es la fibra para hilazas.

b) Fibra para colchones.- Es la mas corta y de calidad menor. Se obtiene mediante métodos tradicionales o con maquinaria. Recientemente, con máquinas especiales se ha podido darle otro tratamiento a la fibra, retorciéndola formando cuerdas. Cuando se abren estas cuerdas, la fibra ya ha adquirido un cierto grado de rizo, por lo que resulta mas aplicable para tapicería, especialmente si se le aña de caucho proporcionando mayor elasticidad e impermeabilidad.

c) Fibra de cerda.- Esta fibra es mas gruesa y se encuentra en mayor cantidad. Se obtiene como sub-producto de elaboración del aceite. Esta, después de secarse se somete a un proceso de peinado y se ata para formar haces.

d) Polvo de fibra.- Se obtiene mediante el proceso de separación de las fibras.

Las fibras acordonadas de la corteza varían de tamaño, miden aproximadamente treinta centímetros de longitud y 0.3 milímetros de diámetro. Las fibrillas elementales de las que se forman los cordones tienen una longitud de 0.4 milímetros a un milímetro y un diámetro de 0.16 a 0.20 milímetros. Las fibrillas son de color obscuro, aspereza al tacto y relativa fragilidad de la fibra de coco.

La fibra de coco tiene propiedades de gran importancia comercial, tales como su elasticidad, resistencia al deterioro y al ataque microbiano. La fibra se estira un 25% sin romperse, por lo que es útil en cuerdas y cordelería para redes.

Como comparación, en la Tabla 2-1 se muestra la resistencia a la tracción de la fibra de coco y otras fibras tanto frescas como después de haber sido sumergidas en agua.

En cuanto a la resistencia al ataque microbiano, se han efectuado diversos experimentos en los cuales se observa que una fibra que ha sido remojada durante ochenta y siete días en una suspensión filtrada de tierra en agua apenas comenzaba a deteriorarse, mostrando sólo un ablandamiento. En otra prueba se sumergió la fibra en una solución que aumenta el crecimiento de microorganismos, los resultados mostraron que en sesenta y un días sólo las fibras que habían sido enriadas por métodos comunes mostraban algún deterioro, las enriadas químicamente no nostraban daño alguno⁵.

Por lo que respecta a la explotación mundial de la fibra de coco, sabemos, como ya se mencionó en líneas anteriores, que los países en que ha adquirido importancia internacional son la India y Ceilán.

En estos lugares, se extraen fibras largas de gran ca

TABLA 2-1

Resistencia a la tracción en diversas fibras.

Fibras	Resistencia a la tracción estando frescas. (Kg)	Resistencia a la tracción después de inmersión en agua. (Kg)
--------	---	--

Palma de
azúcar

43

42

Fibra de coco

39

24

Yute

30-31

18-22

Sansevieria

54

13

lidad a partir de nueces verdes. Las fibras largas son transformadas en hilados, a mano o en la rueca, los cuales son utilizados en la manufactura de tapetes. La fibra para hilazas del bonote tiene gran aplicación en cuerdas, bramantes y cabos marinos. También se fabrican a mano, con el bonote, sacos para el transporte de sal, hojas verdes de té y otros productos, así como esteras y esterillas. En los países desarrollados que absorben una cantidad calculada en las dos terceras partes de la producción mundial de bonote, la fibra para hilazas se emplea aún principalmente en esteras y esterillas, comprendiendo la tela y esterilla para cielos rasos y aislantes acústicos, alfombras con pelo de bonote y felpudos de mechón insertado para puertas, también es utilizado en los bramantes para atar cepas de la vid y del lúpulo, en determinados tipos de cabos marinos como nasas langosteras y sacos para recoger algas marinas y usos secundarios como los relativos a filtros de aceite, defensas de barcos y cables telegráficos submarinos. Estas aplicaciones no se llevan a cabo en México porque, como se mencionó al hacer la clasificación de las fibras de coco, la fibra de hilaza se extrae de la nuez verde, cosa que imposibilita la producción de copra.

La fibra para colchones se usa principalmente como relleno de los colchones de muelles; recientemente se han descubierto nuevas aplicaciones en las instalaciones de acondicionamiento de aire, como filtro, y de aislamiento acústico, así como en plásticos laminados, pero este empleo de la fibra se hace aún en pequeña escala. Dicha fibra y la cuerda rizada, rociadas con una solución de látex, se utilizan también en amortiguadores para automóviles y material rodante ferroviario, así como en protectores para envolver paracaídas y para proteger objetos frágiles.

La fibra de bonote, se utiliza también para la elaboración de mosaicos haciendo una mezcla de la fibra y el asbesto, en la pulpa de papel, como absorbente de nitroglicerina en la fabricación de explosivos, como fuente de furfural y tanino, como rellenedor en tablas de fenol-formaldehído y carbón activado.

El residuo de la fibra, que es el polvo de fibra de coco se ha utilizado como fertilizante ya que absorbe ocho veces su peso en agua, impartiendo esta propiedad al suelo, además de mantener fuera el calor; también dicho polvo se emplea en cojines, tablas, aislantes, tablas plásticas, combustible.

Es de hacerse notar que todas las aplicaciones antes mencionadas están limitadas a la producción en pequeña escala.

Ningún país productor publica estadísticas oficiales de la producción de bonote y los cálculos sobre su comercio se hacen esporádicamente. Sin embargo, puede estimarse que en 1964-1966 la producción mundial ascendió aproximadamente de 285,000 a 290,000 toneladas anuales. Más del 90% de este total procedió de la India y Sri Lanka y otro 4% a 5% de Zanzibar y Paquistán. Filipinas, que es el mayor productor de coco mundialmente, solo tiene una industria de bonote en pequeña escala que abastece principalmente las necesidades nacionales, e Indonesia que ocupa el segundo lugar entre los mayores productores, ya no extrae bonote. En Tailandia y Malasia existen industrias del bonote establecidas recientemente, con una producción creciente, pero ninguno de los otros países que son cultivadores importantes de cocotero (a excepción de Zanzibar), produce más de quinientas toneladas de bonote anual.

En los países de América Latina que cultivan fibras duras, incluidos México y Brasil, la producción de bonote se halla montada aún en escala muy pequeña.

En la Tabla 2-2 se muestra el volumen y precio de la fibra de bonote que entra en el comercio mundial. Alrededor del 70% del total de las exportaciones de fibra de bonote de Sri Lanka y más del 90% de las exportaciones de otros países productores consiste en fibras para colchón. El resto

TABLA 2-2

Exportaciones de hilazas de bonote de los países
productores.

	Cantidad en toneladas métricas.						
	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967
India	54773	57234	55488	51579	51354	46162	40065
Sri Lanka	478	403	434	399	473	414	358
Total	55251	57637	55922	52078	51827	46576	40423
	Valor en miles de dólares.						
India	15020	17471	16492	14928	14175	12751	10423
Sri Lanka	137	122	154	153	142	123	100
Total	15157	17593	16466	15081	14317	12874	10523
	Valor unitario en centavos de dólar por kilogramo.						
India	27.4	30.5	29.7	28.9	27.6	27.6	26.0
Sri Lanka	28.7	20.3	35.5	30.7	30.0	29.7	27.9

de la fibra que entra en el comercio mundial es principalmente de cerdas de bonote provenientes de Sri Lanka, que prácticamente ejerce el monopolio de la producción de alta variedad.

El valor unitario medio de todo el bonote exportado (Tabla 2-3) se elevó en el transcurso de los años cincuenta, alcanzando un máximo en la posguerra.

Aunque las exportaciones mundiales de fibra de coco han encontrado una creciente serie de mercados durante los años sesenta, hay un limitado número de países desarrollados que continúan absorbiendo la inmensa mayoría de la fibra. Así, por ejemplo, en 1964-1966 casi el 95% del bonote en bruto que entró en el comercio mundial fué consumido por tres países: República Federal Alemana, Reino Unido y Japón.

En el apéndice I se presentan tablas tanto de exportaciones como de importaciones mundiales de hilazas de bonote, cuerdas y cordelería de bonote, esteras, esterillas y fel-pudos de bonote.

II.2 Antecedentes Históricos de la Lignina.

Siendo la lignina el componente mas importante, a la luz de este trabajo de la cáscara de coco, se dedicará el resto de este capítulo a la descripción de su naturaleza física y química, así como de las reacciones químicas que

TABLA 2-3

Valor unitario medio del bonote exportado por los países productores.

	Valor en centavos de dólar por Kg.						
	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967
Sri Lanka:							
Cerdasde bonote	20.1	20.7	24.8	23.7	21.8	18.0	17.8
Fibra para colchones	8.0	7.0	6.5	7.5	8.6	7.5	7.5
India:							
Sin manufacturar	25.2	26.8	25.9	25.4	24.9	24.8	21.9
Elaborado (no hilado)	26.6	29.7	26.6	31.8	27.9	22.7	20.3
Tailandia	8.0	11.6	13.3	11.7	15.3	13.2	
Zanzíbar	7.3	6.6					
Tanzania	6.7	5.8	6.2	8.2	7.8	7.2	
Kenia	8.7	6.6	6.6	8.5	7.4	7.4	
Trinidad y Tobago	10.4	10.1	8.9	10.1	8.4	11.0	10.4
Promedio Mundial	11.1	10.4	11.1	11.9	11.8	10.3	10.2

puede experimentar.

El término lignina debe ser explicado por la gran variedad de definiciones y conceptos que han desarrollado diferentes investigadores.

II.2.1 Definición de Lignina.

El término lignina se deriva de latín "lignum" que significa madera. Este término fué empleado por primera vez por el Químico F. Schulze⁸ en 1857, uno de los primeros investigadores del campo, para designar a los materiales incrustantes que removi6 al tratar la madera con una mezcla de ácido nítrico y clorato de potasio. Por este procedi - miento obtuvo un material que consideró que era celulosa pura. Actualmente se sabe que la "lignina" de Schulze incluía la lignina propiamente y hemicelulosas. El término lignina ha evolucionado para designar solo los componentes no carbohidratos que se encuentran en las paredes celulares de la madera previamente liberada de taninos, ceras, grasas y productos solubles en agua.

Desde hace más de un siglo se han dado numerosas definiciones para la lignina, variando cada una de ellas de acuerdo al interés particular de los diferentes investigadores y a sus respectivos campos de acción.

Así, para el químico analítico, la lignina es el material que permanece insoluble después de tratar un material

vegetal con ácido sulfúrico al 72%, seguido por dilución y ebullición, o bien ese material que absorbe la luz ultravioleta de 280 milimicras. Para un botánico la lignina es un metabolito del crecimiento de las plantas o un elemento estructural que da resistencia a la planta madura y puede ser localizado por medio de reacciones coloridas específicas, tales como la del floroglucinol y ácido clorhídrico. El microbiólogo y el químico agrícola consideran la lignina un residuo de la putrefacción del material vegetal, mientras que el enzimólogo y el bioquímico agrícola la ven como un producto final de la dehidrogenación enzimática de monómeros específicos de fenilpropano. Para el químico orgánico la lignina es una macromolécula compleja que desafía su interés fundamental en la estructura química, un constituyente bioquímico de las plantas que debe ser degradado a fragmentos identificables para investigar su estructura química; otros químicos orgánicos consideran a la lignina solo como una posible materia prima para la producción de otros productos químicos orgánicos comercialmente útiles. Existen aún muchos diferentes conceptos de la lignina, además de los señalados anteriormente, pero los mencionados dan una idea de la complejidad del significado del término.

Si se deriva el concepto de lignina de su morfología, puede ser definido como un sistema de polímeros tridimensionales, los cuales recubren los polisacáridos membranosos y los espacios entre las células, dándoles resistencia y

endureciéndoles. Este sistema es diferente de los materiales proteináceos extraíbles (solubles en solventes neutrales), componentes inorgánicos y polisacáridos⁸.

Aunque muchos investigadores han intentado definir a la lignina en términos de su estructura química, ninguno ha logrado proponer una definición adecuada. Debe hacerse no tar que la lignina no es un compuesto definido constitucionalmente, sino que es un grupo o sistema de materiales amorfos de alto peso molecular que están estrechamente relacionados químicamente.

Después de que Klason⁹ en 1908 y Willstater y Zechmeister¹⁰ en 1913 aislaron la lignina sometiendo la madera a hidrólisis con ácidos minerales fuertes, Kalb¹¹ en 1932 definió la lignina como un compuesto complejo o constituyente de la membrana celular, consistente de carbón, hidrógeno y oxígeno, con un contenido relativamente alto de carbón y me toxilos, no hidrolizable, fácilmente oxidable, soluble en álcali o bisulfito caliente, fácilmente condensado con fenoles, y dando una serie de reacciones coloridas. Esto, de hecho, no es una definición estrictamente hablando, sino una lista de propiedades físicas y químicas asociadas con materiales de lignina conocidos.

Conforme evolucionó la química de la lignina, Brauns¹²

en 1952 extrapoló la descripción de Kalb y definió la lignina como ese material incrustante de las plantas que está constituido principalmente, si no enteramente, de unidades estructurales de fenil propano, el cual lleva la mayor parte de contenido de metoxilos de la madera, que es no hidrolizable con ácidos, fácilmente oxidable y soluble en álcali y bisulfito caliente y que condensa rápidamente con fenoles y tio-compuestos. En 1960, sobre las bases de estudios provisionales, Brauns¹³ amplió su definición para incluir la producción de aldehídos aromáticos por la oxidación de lignina con nitrobenzeno alcalino y la producción de "monómeros de Hibbert" (vainillina, alfa-etoxipropiovanillona y vaniloil-metil-cetona) por tratamiento de etanólisis.

Los esfuerzos hechos para refinar las definiciones químicas de la lignina solo han resultado en una mayor perplejidad. Kratzl¹⁴ propuso recientemente un conjunto de "criterios de lignina" comprendiendo ocho categorías de reacciones químicas y mediciones físicas a ser empleadas para la identificación absoluta de un material como lignina. Sin embargo, muchos de los materiales actualmente aceptados como lignina por la mayoría de los investigadores en el campo no calificado bajo este rígido conjunto de criterios.

El estado del concepto o definición de lignina ha sido sumariado por Freudenberg¹⁵. El concepto de Freudenberg de la lignina es derivado a partir de su morfología. "La lignina es una substancia que atraviesa y recubre los poli-

sacáridos membranosos y los espacios entre las células, fortaleciéndoles de esa manera. Es un compuesto funcional de la madera y aparece en la madera madura como una sustancia preformada, ya terminada". Freudenberg nota además que la caracterización química de la lignina de coníferas proviene de una representación idealizada para la cual la lignina es considerada como un sistema de polímeros tridimensionales derivados del alcohol coniferílico u otros monómeros de guayacilpropano. Es insoluble en agua, en muchos solventes orgánicos, y en ácido sulfúrico (conc). Contiene la mayor porción del contenido de metoxilos de la madera. Tiene un espectro de absorción ultravioleta característico y da reacciones coloridas características con muchos fenoles y aminas aromáticas. Tiene una composición elemental y contenido de metoxilos variable. Reacciona fácilmente con bisulfito de sodio ó ácido tio-glicólico para formar productos solubles. No se hidroliza con ácidos, se oxida fácilmente, es soluble en álcali caliente y condensa fácilmente con compuestos alcohólicos y fenólicos. Produce hasta 25% de vainillina cuando se oxida con nitrobenceno alcalino y monómeros de hibbert cuando se hierve a reflujo con etanol y un poco de cloruro de hidrógeno.

Más recientemente Freudenberg¹⁶ señaló que el criterio para designar a una sustancia como lignina estaría basado

en su análisis químico y sugirió límites de relaciones de carbón, hidrógeno y oxígeno para la definición del concepto composicional de lignina. Esta sugestión será discutida en más detalle al hablar de la formulación de Freudenberg para la lignina.

II.2.2 Distribución de la Lignina.

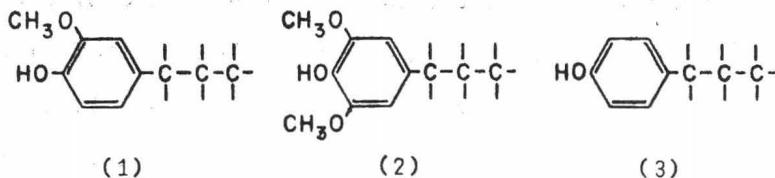
La lignina está distribuida ampliamente a través del reino vegetal. Gjokic¹⁷ señaló que los líquenes y musgos no forman células lignificadas, y Linsbauer¹⁸ demostró que los hongos y hongos no mostraban signos de lignificación, pero los helechos, vegetales asociados a los helechos, y todos los miembros superiores del reino vegetal contienen lignina. La lignificación no está limitada a las paredes celulares de la madera y plantas anuales, sino que tiene lugar también en frutos, rocas, líber, raíz, corteza, meollo y células de corcho.

Las ligninas de plantas de interés pueden ser divididas en tres amplias clases, las cuales son comúnmente llamadas ligninas de maderas blandas (gimnospermas) y de yerbas o plantas anuales (angiospermas monocotiledóneas). Las últimas también incluyen tales plantas como el bambú y las palmas. A esta clase pertenece el cocotero. De estas clases, las ligninas de maderas blandas, o conífe

ras, forman el grupo señalado en la generalización de Freudenberg como siendo derivadas del alcohol coniferílico o el similar monómero guayacilpropano (I).

Las ligninas de coníferas son también un grupo muy homogéneo y se ha notado poca diferencia en la estructura y propiedades de ligninas aisladas de diferentes especies por procedimientos similares. Por muchas razones este grupo ha sido estudiado más que los otros grupos. Debe señalarse que las ligninas de maderas duras difieren del prototipo de lignina de abeto en que contienen polímeros de monómeros de 3,5 dimetoxi -4-hidroxifenilpropano (2) en adición a los polímeros de guayacilpropano.

Similarmente, las ligninas de angiospermas monocotiledóneas (como el cocotero) contienen polímeros de monómeros de 3,5-dimetoxi-4-hidroxifenilpropano y -4-hidroxifenilpropano (3) además de los polímeros de guayacilpropano. Aunque han sido estudiadas mucho menos que las ligninas de gimnospermas, las ligninas de angiospermas han demostrado una variación considerable de especies a especies.



II.2.3 Aislamiento de la Lignina.

La lignina natural o protolignina, ha resistido hasta el presente todos los esfuerzos que se han hecho para aislarla en un estado invariante. Es decir, aún no se ha encontrado un método para el aislamiento de la lignina de la madera en una forma idéntica a su estado natural.

Los muchos procedimientos que se han reportado para la obtención de lignina a través de los años, pueden ser divididos apropiadamente en dos clases.

La primera clase comprende aquellos procedimientos que se basan en remover la celulosa y otros constituyentes de la madera por tratamiento químico, quedando la lignina como un residuo insoluble.

La segunda clase comprende aquellos procedimientos que disuelven selectivamente a la lignina separándola de la celulosa y las otras substancias con las cuales está asociada y produciendo soluciones de las cuales puede ser recobrada la lignina.

Los procedimientos de obtención en ambos grupos producen cambios sustanciales en la lignina natural, y por lo tanto, es prácticamente imposible aislar dos prepara-

ciones de lignina con propiedades idénticas, aún por el mismo procedimiento. Este aspecto de la investigación de la lignina, que permanece sin resolver, se añade a la confusión existente alrededor de nuestro conocimiento de la química fundamental de la lignina.

Puesto que todos los procedimientos de obtención producen cambios en la lignina natural, todas las preparaciones de la lignina que se aíslan son relativamente variables, y dependiendo de la severidad del procedimiento empleado, pueden o no, representar a la lignina tal y como se encuentra en las plantas.

Debido a que las preparaciones de lignina aisladas son productos amorfos y no se sujetan a los criterios usuales de pureza, los investigadores no siempre están seguros de si su preparación particular está o no, enteramente libre de contaminantes. En la preparación de materiales de lignina para investigación fundamental es importante que el material vegetal finamente molido sea primero liberado de materiales extraños, tales como sustancias grasas, resinas, ácidos orgánicos, pigmentos y aceites volátiles. Esto generalmente se lleva a cabo extractando el material lignificado con solventes orgánicos neutros en la ausencia de cualquier catalizador, y luego extractando con agua fría y/o caliente. Muchos procedimientos para análisis de lignina recomiendan usar una mezcla

1:2 de etanol-benceno para la extracción de materiales extraños.

Brauns^{12,13} ha señalado que los materiales extraños deben ser extractados tan completamente como sea posible, puesto que pueden no solamente ser aislados como una parte inseparable de la lignina, sino que también pueden formar productos de condensación con la lignina durante el proceso de aislamiento. Recomienda una pre-extracción con solventes orgánicos indiferentes tales como éter, dioxano, benceno, alcohol, acetona o mezclas de estos a temperatura ambiente para la remoción de ceras, resinas, grasas y señaló que todos los solventes excepto éter y benceno también remueven pequeñas cantidades de lignina. Brauns también advirtió al experimentador que se asegure de la completa remoción de solventes como alcohol o acetona antes del aislamiento de la lignina, porque pueden condensar con la lignina en presencia de cantidades aún catalíticas de ácidos minerales durante el procedimiento de obtención.

Debe señalarse que una gran cantidad de las investigaciones han sido reportadas sobre la química de ligninas aisladas de licores de deshecho de la industria de la pulpa de papel. En tales casos la madera de la cual se partió nunca fué pre-extractada.

II.2.3.1 Métodos de aislamiento de primera clase basados en la remoción de celulosa.

En el desarrollo de la química de la lignina, los métodos de aislamiento de la lignina que dependen de la remoción de celulosa han sido los más importantes y más empleados por los investigadores. La celulosa y sus materiales asociados pueden ser removidos fácilmente por hidrólisis, reduciéndoles a azúcares simples, o por solubilidad selectiva en reactivos como el hidróxido de cupramonio. Para la producción de ligninas libres de carbohidratos en cantidades relativamente grandes, los procedimientos de hidrólisis de celulosa han probado ser los más útiles. Los productos se denominan usualmente como ligninas ácidas.

En el presente trabajo de investigación se ha empleado uno de estos métodos para la obtención de lignina. Tal método es el del ácido clorhídrico, que se describe mas adelante, junto con otros que emplean diferentes ácidos.

Lignina de ácido sulfúrico.- Aunque el hecho de que la celulosa se disuelve en ácido sulfúrico fuerte fue conocido por Braconnot¹⁹ y Payen²⁰ en la primera parte del Siglo XIX, el método de obtención de lignina con este reactivo es generalmente asociado con Klason, quien en una serie de artículos después de 1908⁸, estudió el efecto de la

concentración del ácido sulfúrico, el tiempo y la temperatura sobre la producción y propiedades de la lignina producida. El producto es llamado "lignina de Klason" o "lignina de ácido sulfúrico". Así, debe notarse que muchos de los productos de lignina bien conocidos han sido asociados con los nombres de investigadores individuales, y en una gran cantidad de publicaciones la única referencia a la naturaleza del material del cual se partió, es el nombre del investigador. Los trabajos de Klason se referían solo a la determinación cuantitativa de la lignina, pero sus procedimientos experimentales han sido adaptados a la producción de lignina a escala de preparaciones.

Las instrucciones de Klason para la obtención de lignina²¹ se describen a continuación.

La madera pulverizada y tamizada es extractada con éter y luego secada a 100°C. Por cada gramo de madera o producto lignificado, se añaden 15 cm³ de ácido sulfúrico al 66%, y la mezcla es agitada hasta que la gelatinización es completa. La mezcla se deja reposar a temperatura ambiente durante 48 horas con agitación ocasional. El producto de esta reacción es luego diluido con agua, y la lignina es filtrada y lavada con agua hasta quedar casi libre de ácido sulfúrico. El producto se calienta en baño de vapor durante 12 horas con HCl al 0.5%, para remover

cualquier ácido sulfúrico combinado y para hidrolizar cualquier material carbohidrato remanente, y luego se filtra también. El producto es lavado con agua hasta quedar libre de ácido, y secado.

Muchos autores han modificado el método de Klason en mayor o menor grado, para obtener resultados reproducibles con especies vegetales particulares.

Freudenberg y Ploetz²² estudiaron la determinación y aislamiento de lignina en y procedente de maderas viejas, de desechos, por el método del ácido sulfúrico y hallaron que el método no es apropiado para tales propósitos. Apuntaron que no puede ser señalado un método standard para estas maderas. Por ejemplo, notaron que, mientras que el ácido sulfúrico al 75% dió la máxima producción de lignina con el más alto valor de metoxilos para madera de abeto y tilo, el ácido sulfúrico al 66.5% dió el mejor resultado con madera de haya. Se halló que al incrementar la concentración de ácido sulfúrico se incrementaba la cantidad de ácido sulfúrico combinado (un resultado observado primeramente por otros investigadores).

Debido a las drásticas condiciones del procedimiento de Klason, ocurren cambios estructurales en la lignina resultante, el procedimiento y sus muchas modificaciones

han sido empleados primariamente para la determinación cuantitativa de lignina mas que para la producción de material de lignina para la investigación. Precisamente este método, modificado, y denominado método Standard TAPPI T-13, es el que se empleó en este trabajo para la determinación cuantitativa de la lignina en la cáscara de coco. Dicho método será descrito en detalle mas adelante.

No obstante, para algunos propósitos la lignina de ácido sulfúrico es deseable en cantidad, y Brauns ha descrito en detalle la preparación en gran escala de este material²³.

Scholler describió un proceso²⁴ para la sacarificación de la madera, el cual consiste en el tratamiento de astillas de madera con ácido sulfúrico diluido (0.4%) a 170°C para hidrolizar el contenido de carbohidratos de la madera. Esta llamada "lignina de Scholler" obtenida como un residuo en este proceso comercial está disponible en grandes cantidades. Es de color café oscuro y está usualmente contaminada con materiales carbohidratos no hidrolizados.

Ligninas de ácido sulfúrico producidas como un producto secundario en las plantas de hidrólisis de madera en Rusia han sido investigadas por científicos soviéticos. Ade-

más, estos científicos han estudiado ligninas procedentes de la hidrólisis de productos agrícolas tales como la cás cara de algodón. Investigadores Japoneses han estado tamb ién muy activos en este campo. Los resultados de estas investigaciones han sido resumidas en detalle ²⁵⁻³⁰.

Lignina de ácido clorhídrico.- Freudenberg anotó una vez¹⁵ que la moderna química de la lignina comenzó con la producción de lignina de ácido clorhídrico por Willstater y Zechmeister¹⁰ en 1913.

Estos trabajos hallaron que, cuando se trataba la har ina de madera pre-extractada con ácido clorhídrico al 40-42%, los polisacáridos eran disueltos rápidamente, quedando la lignina como un residuo insoluble. Este procedimient o produjo una lignina mucho más reactiva químicamente que la producida por el proceso del ácido sulfúrico y es también adaptable a la producción en gran escala. Ligninas producidas por modificación de este proceso, son mencionad as en la literatura como "ligninas de ácido clorhídrico" o "ligninas de Willstater". Brauns ha detallado modificac iones²³ del proceso desarrollado por Willstater y sus col laboradores, y Freudenberg¹⁵ ha descrito el siguiente proc edimiento para la producción de laboratorio, en gran esc ala, de lignina de ácido clorhídrico.

En un matraz de 9 litros se enfrían a 0°C 4 litros de ácido clorhídrico saturado con cloruro de hidrógeno. Con agitación mecánica se añaden, en pequeñas porciones 400 gramos de polvo de madera previamente extractada con acetona. Después que se ha añadido todo el polvo de madera, se continúa agitando por dos horas, mientras la temperatura se eleva hasta 20°C. Luego se añaden lentamente 1300 gramos de hielo picado, y se agita la mezcla otras dos horas y se deja reposar a temperatura ambiente durante 18-20 horas. La mezcla es diluída con 1300 gramos de agua destilada y se deja que la lignina se asiente. El líquido sobrenadante es filtrado a través de una tela de cloruro de polivinilo, y luego la lignina es pasada a un embudo. La lignina es lavada con dos litros de HCl al 20% y luego con agua destilada hasta quedar libre de ácido. Al producto se le hacen pruebas de carbohidratos tratando una muestra con ácido clorhídrico al 42% durante una hora, filtrando y checando el filtrado con pruebas para azúcares. El producto puede ser secado al aire, pero si se quiere preservar su reactividad debe ser almacenado en forma húmeda en presencia de algo de tolueno.

El método anterior fue empleado en este trabajo para obtener lignina con una gran reactividad química.

Muchos investigadores han modificado el método para obtener preparaciones de lignina de mayor reactividad.

Así, Hagglund y Johnson^{31,32} fueron capaces de obtener una lignina de ácido clorhídrico la cual pudo ser totalmente disuelta por sulfonación empleando ácido clorhídrico al 45% a 0°C por cortos períodos de tiempo.

Como en el caso de ligninas de ácido sulfúrico, hay disponibles técnicas para ligninas de ácido clorhídrico, especialmente en Europa y Asia. Productos bien conocidos son las ligninas de Bergius y Rheinau^{33,34}. Las ligninas de ácido clorhídrico han sido tema de numerosas investigaciones en años recientes y estas investigaciones han sido resumidas²⁵⁻³⁰.

Otras ligninas ácidas.- Se han reportado preparaciones de ligninas insolubles con ácido fluorhídrico, ácido perclórico y mezclas de ácidos minerales. Estos procedimientos han sido discutidos por Brauns²³.

Ligninas de hidróxido de cupramonio.- Freudenberg et.al. reportaron en una serie de artículos²³ haber evitado el uso de ácidos fuertes y podido obtener una lignina satisfactoria por tratamiento de una madera desgomada con ácido sulfúrico diluido y solución de hidróxido de cupramonio, alternativamente. Las ligninas obtenidas son llamadas "ligninas cuproxam" o "ligninas de Freudenberg".

Lignina de Peryodato.- Otro método usado para la re

moción de la celulosa y material asociado de la madera para obtener un residuo de lignina se basa en la degradación de los azúcares oxidándolos primero con ácido peryódico y luego hidrolizando los dialehdidos formados. El método fue desarrollado por Purves y colaboradores³⁵⁻³⁶ y el producto obtenido es llamado "lignina de Per yodato" o lignina de Purves".

II.2.3.2 Métodos de aislamiento de segunda clase que remueven a la lignina y dejan a la celulosa como producto.

Los procedimientos de obtención de esta segunda clase caen en dos grupos generales comprendiendo aquellos que emplean reactivos orgánicos, y aquellos que emplean reactivos inorgánicos.

Las ligninas obtenidas por procedimientos del primer grupo han sido llamadas "ligninas de organosolventes", debido a que son extractadas por medio de solventes orgánicos, usualmente en la presencia de un catalizador, y son productos de reacción del solvente con la lignina de la madera. Estas ligninas son solubles en el solvente orgánico empleado. Ha sido empleada una gran variedad de solventes orgánicos, y se han reportado muchos tipos de preparaciones de lignina. Los solventes empleados son mono y poli-hidroxi-alcoholes, aldehdidos, cetonas, dioxano,

fenoles, tio-compuestos, ácidos y bases orgánicas y dimetil sulfóxido.

El segundo grupo de procedimientos de obtención de lignina, que se basa en el empleo de reactivos inorgánicos es probablemente el que mayor cantidad de lignina disponible produce hoy en día. Los procesos de pulpeo comercialmente importantes pertenecen a este grupo, y las ligninas producidas como producto secundario de estas operaciones de pulpeo alcanzan cantidades de miles de toneladas por día. Ligninas obtenidas de algunos de estos procesos contienen sustancias químicas de pulpeo en combinación, pero hay otras que se hallan libres de estos productos químicos.

Ligninas de organosolventes.- Las ligninas de organosolventes más conocidas son la lignina de alcohol, obtenida primeramente por Klason en 1893³⁷; la lignina de dioxano descrita por Brauns^{38,39} y Hagglund⁴⁰; lignina de fenol, descrita por Brauns⁴¹, y ligninas obtenidas con tio-compuestos como bencil mercaptano y ácido tio-glicólico por Holmberg⁴²⁻⁴⁵.

Ligninas aisladas con reactivos inorgánicos.- Como se señaló anteriormente las ligninas aisladas por medio de reactivos inorgánicos son importantes por hallarse disponibles en gran cantidad como productos secundarios de muchos procesos comerciales de pulpeo. En estos procesos

las astillas de madera son calentadas bajo presión con soluciones acuosas de compuestos inorgánicos a temperaturas que van de 130 a 180°C, con tiempos tan bajos como una fracción de una hora a tiempos tan altos como 24 horas, dependiendo del tipo de madera, tipo de licor y naturaleza de pulpa deseada. Las ligninas obtenidas en tales operaciones son siempre de naturaleza heterogénea. Esta situación proviene de las condiciones existentes en el digestor comercial de pulpa durante el curso de una operación de pulpeo representativa, lo cual tiene lugar durante muchas horas. Antes de que la reacción del licor de pulpeo con la lignina pueda empezar, el licor debe penetrar las astillas. Esta penetración toma un período de tiempo y la lignina en las capas exteriores de las astillas se difundirá en el licor de digestión antes de que la lignina en el centro de las astillas halla tenido oportunidad de reaccionar con los reactivos del licor. Así, la lignina que es disuelta primero estará expuesta a la acción de los agentes químicos por un período de tiempo mayor que la lignina que es disuelta al último y será probablemente muy diferente en composición. Más aún, bajo condiciones normales muchas operaciones de pulpeo comercial utilizan mezclas de madera, complicando la situación más todavía. Debe señalarse que, aun que las ligninas están disponibles en grandes cantidades de estas operaciones de pulpeo comercial, no son apropiadas usualmente para estudios fundamentales debido a los fac-

tores complicantes señalados y por la presencia de materiales extraños sin extractar en las astillas de madera original. Si se desean realizar estudios fundamentales sobre la lignina del pulpeo comercial de una especie particular de madera, es absolutamente necesario que la digestión sea llevada a cabo en digestores relativamente pequeños y con madera finamente dividida y previamente extractada.

En todos los procesos de pulpeo la lignina es obtenida en solución acuosa junto con los agentes químicos de digestión agotados y otros materiales disueltos de la madera. La naturaleza de la lignina aislada variará con el procedimiento empleado en su separación de esta solución.

Lignina alcalina.- Desde 1854 Watt y Bulgess⁴⁶ patentaron un proceso para la obtención de pulpa celulósica de la madera por digestión de astillas de madera con hidróxido de sodio acuoso bajo presión. Fueron obtenidas producciones del 43 al 48% de pulpa. En este proceso, como se operaba comercialmente, las pérdidas de álcali se compensaban añadiendo soda al licor agotado durante el ciclo de recuperación química. Por esta razón el proceso fue conocido como el proceso "soda". En 1844 Dahl⁴⁷ sugirió como un método de utilización de un residuo industrial, que fuese empleado sulfato de sodio para compensar las pérdidas de álcali en el proceso soda.

El proceso modificado de Dahl es conocido como el proceso "sulfato" y debido a la fuerte pulpa producida es comúnmente llamado como proceso "Kraft" (palabra germana que significa fuerza).

La acidificación de cualquiera de los licores negros comerciales del pulpeo alcalino de la madera producirá una lignina alcalina. Esto es cierto aún para los licores negros del proceso Kraft, aunque las ligninas Kraft contienen una pequeña cantidad de azufre combinado, dependiendo de las condiciones de la digestión. Durante algunos años, muchos investigadores han utilizado ligninas alcalinas para estudios fundamentales sobre la estructura química de la lignina. La literatura está repleta con papeles y patentes referentes a la producción de ligninas alcalinas en escala de laboratorio y de planta. Esta literatura ha sido revisada en detalle por Brauns^{48, 49} y por Hagglund³³.

Lignosulfonatos.- El uso de bisulfitos ácidos para la delignificación de la madera fue patentado en 1866 por Tilghman⁵⁰. Aparentemente independiente de este descubrimiento americano, Eckman en Suecia, Mitscherlich en Alemania y Ritter y Kellner en Australia comenzaron individualmente la producción de pulpa en escala técnica por el proceso del sulfito⁵¹. Antes de que el proceso viniera a ser

de mayor importancia industrial, y en el transcurso del Siglo, llegó a ser usado cada vez más en el mundo de la química de la pulpa celulósica.

El proceso del sulfito consiste esencialmente en la digestión de astillas de madera a temperaturas de 125-145°C en una solución acuosa conteniendo dióxido de azufre y una sal de ácido sulfuroso, tal como bisulfito de calcio, por un período de tiempo de 8-24 horas, dependiendo de la temperatura y la pulpa deseada. Durante el período de digestión, la lignina de la madera se combina con los constituyentes del licor de digestión para formar lignosulfonatos solubles, y los carbohidratos no celulósicos de la madera son hidrolizados a simples azúcares solubles en agua. Las sustancias extractables de la madera también reaccionan en mayor o menor grado con el licor de digestión. Todos los componentes solubilizados de la madera son removidos en el licor agotado del sulfito, quedando una pulpa de celulosa de aproximadamente el 50% de la madera. Así, la mitad de la madera alimentada al molino de sulfito es disuelta en el licor de sulfito agotado, y casi la mitad de los sólidos de este licor son lignosulfonatos.

Los lignosulfonatos han sido aislados de los licores sulfíticos agotados por una gran variedad de medios. Muchos de los procedimientos caen en unas cuantas clases generales,

incluyendo precipitación como lignosulfonato básico insoluble, sacándole con ácidos o sales, precipitación con alcoholes, precipitación con bases aromáticas, intercambio iónico y exclusión iónica y remoción de carbohidratos y evaporación. Estos procedimientos han sido discutidos en detalle por Brauns⁵²⁻⁵⁴ y por Hagglund³³.

II.3 Antecedentes Teóricos de la Lignina.

Se darán algunos antecedentes sobre los métodos de la determinación de lignina, estructura química, formulación y reacciones de la misma.

Aunque la estructura química de la lignina comprende el estudio de un tema vasto, y han sido propuestas numerosas formulaciones para explicarla, en esta sección se mencionarán solo los trabajos más representativos y que han constituido los mayores avances en la elucidación del tema. Asimismo, de las reacciones químicas de la lignina son mencionadas solo las más importantes y las que son discutidas en otras secciones de este trabajo.

II.3.1 Determinación de la Lignina.

En esta sección se exponen los métodos de determinación cualitativa y cuantitativa, poniendo particular énfasis

fasis en los procedimientos empleados en la parte experimental de este trabajo.

Los métodos de determinación cuantitativa se han dividido en directos e indirectos. Aún cuando estos últimos son muy empleados en la industria de la pulpa para control de calidad por su rapidez, son bastante inexactos y solo se mencionan muy brevemente.

Determinación cualitativa de Lignina.- La lignina, sus productos derivados, y sus soluciones, han sido identificadas desde 1834 por medio de reacciones coloridas con un gran número de compuestos orgánicos e inorgánicos. Estas reacciones coloridas se producen debido a la presencia de grupos característicos en la macromolécula de lignina, y han sido revisadas por Brauns^{12,13}.

Las reacciones coloridas de identificación se basan en la presencia de grupos coniferil-aldeídos en la macromolécula de lignina; la presencia de este grupo se discute más adelante, en las secciones II.3.2 y II.3.3.

Los reactivos mas comunes para estas reacciones son aminas aromáticas y fenoles, los cuales se oxidan fácilmente, dando productos de oxidación coloridos.

En la parte experimental de este trabajo se usó la típica reacción del floroglucinol (1,3,5-trihidroxibenceno)

en HCl concentrado, el cual reacciona con la lignina dando un color rojo brillante que identifica la presencia de esta. Para su preparación, ver sección III.2.1

Determinación cuantitativa de la Lignina.- La determinación cuantitativa de lignina en madera y sus productos derivados está rodeada por una combinación de dificultades originadas por nuestro nebuloso concepto de lignina, diferencias en la naturaleza química de materiales que acompañan a la lignina y el hecho de que las reacciones químicas de la lignina afectan la validez en las determinaciones.

Brauns¹² discutió en detalle los dos primeros factores. El señaló que debido a que no se conoce una fórmula definida de la lignina, es aparente que no puede darse una definición de la lignina en un sentido cuantitativo. Por esta razón observa que hasta la actualidad no hay un método enteramente satisfactorio conocido para la determinación cuantitativa de lignina y él reitera las siguientes palabras atribuidas a Phillips⁵⁵: "no hay hasta el presente ningún método conocido que sea enteramente satisfactorio para la estimación cuantitativa de la lignina y en la naturaleza del asunto no puede haberlo. Hasta que podamos aislar la lignina en estado puro e invariable, es decir hasta que conozcamos definitivamente qué es lo que estamos tratando de determinar, ningún método racional podrá posiblemente ser desarrollado. Ahora nos daremos por satisfechos solamente con determinaciones aproximadas". Entonces, es importante que

el investigador que está tratando de relacionar alguna propiedad de un material delignificado a la cantidad de lignina presente o removida de su material inicial tenga siempre en mente el hecho de que el procedimiento analítico usado para la determinación de lignina en su producto, cambie también al variar el material inicial.

Igual que los procedimientos de aislamiento para la lignina, los métodos para determinación cuantitativa de lignina, pueden ser divididos convenientemente en dos clases, directos e indirectos. Esta clase de procedimientos se asemejan mucho a los métodos de obtención de lignina y en muchos casos son llamados por el mismo nombre. En la clase indirecta la lignina se remueve por oxidación tan específicamente como sea posible, y los componentes residuales no lignínicos (holocelulosa) son pesados cuantitativamente para dar el valor de lignina por diferencia. Se incluyen también en la clase de métodos indirectos, aquellos procedimientos que involucran la determinación cuantitativa de un grupo característico de la lignina tal como el grupo metoxilo y el uso de un factor apropiado para la conversión a valores de lignina. La utilización de reacciones químicas específicas de la lignina para la producción de sustancias o colores únicos con respecto a la lignina, junto con el uso de factores apropiados, forman otro grupo el cual está incluido en los métodos de deter_

minación de lignina de clase indirecta. Brauns ha revisado en detalle los muchos procedimientos en ambas clases^{12,13}, y a continuación se hace una mención breve de los más comúnmente usados.

II.3.1.1 Métodos Directos.

Muchos métodos directos están basados en la consideración de que la lignina comprende el residuo no hidrolizable que queda cuando los carbohidratos en un material lignificado, después de haber sido liberados de componentes interferentes, han sido disueltos con ácidos minerales fuertes.

Método del ácido sulfúrico.- Los papeles de Klason²¹ sobre la determinación de lignina con el uso de ácido sulfúrico han sido discutidas anteriormente. Así, a las varias modificaciones de este método se les ha llamado "procedimientos de Klason". A través de los años ha sido modificado este método por varios grupos de investigadores, de tal manera que actualmente existen varios llamados "metodos estandard" para la determinación de lignina.

Método estandard TAPPI.- El procedimiento de determinación de lignina más comúnmente usado en los Estados Unidos es el método TAPPI standard T-13, el cual está ba

sado en un método desarrollado durante años en el United States Forest Products Laboratory en Madison, Wisconsin. Este método fué el empleado en este trabajo para la determinación de lignina en la cáscara de coco, y es detallado ampliamente en el capítulo Desarrollo Experimental.

Método estandard Sueco.- El procedimiento empleado usualmente para la determinación de lignina en madera en los países Escandinavos es el método CCA-5 de la Swedish Association of Pulp and Paper Enginer.

Procedimiento Noll.- En un proceso desarrollado por Noll et. al.⁵⁶⁻⁵⁸ fueron usadas aminas terciarias como dimetil anilina para acelerar la esterificación e hidrólisis de la celulosa. El método ha sido adoptado por la German Pulp Chemists Association como un estandard.

Método Ruso estandard.- En este método (GOST 1856) no hay extracción preliminar con solventes orgánicos, sino con agua destilada caliente, y la hidrólisis se lleva a cabo con ácido sulfúrico al 86%.

Método de Jayme-Knolle-Rapp.- Jayme et. al.- modificaron el método del ácido sulfúrico por la adición de ácido fosfórico obteniendo una reducción del tiempo requerido para la determinación de lignina en pulpas^{59,60}.

Método Finlandés.- Un método en el cual son usados ácidos sulfúrico y clorhídrico mezclados, originalmente desarrollado por Halse^{61,62}, ha sido modificado y adoptado por el Industrial Central Laboratory of the Finnish Pulp and Paper Industry para la determinación de lignina en madera y pulpa.

Revisión de métodos.- Seluch⁶³ comparó los métodos Germano, Ruso, Sueco, Finlandés y Americano para la determinación de ligninas en pulpas sin blanquear. El método Americano TAPPI dió la mejor reproducibilidad de resultados, pero para análisis de rutina fue recomendado el mas simple y rápido método ruso. El método Finlandés de Halse y el método Sueco CCA-5 resultaron complicados y tardados, y el último dió resultados no confiables con pulpas duras. El método Alemán Noll, fue conveniente por su simplicidad pero necesitó modificaciones que incrementaran su precisión.

Los méritos relativos de varios procedimientos publicados para la determinación cuantitativa de lignina en fibras para la manufactura del papel, fueron evaluados por Petrea⁶⁴, quien sugirió que el método standard TAPPI sea empleado con ligeras modificaciones para la determinación de lignina en madera y plantas anuales (como el cocotero). Esta sugerencia fue otra de las razones que nos indujeron a usar este método para la determinación de lignina en muestras de coco.

El concepto de lignina soluble.- Durante muchos años los investigadores de la lignina han sospechado que la determinación de lignina con ácido sulfúrico no precipita la totalidad de la lignina original de la madera y que algo de lignina permanece en la solución de ácido sulfúrico diluido como una "lignina soluble en ácido". Brauns ha revisado algunos estudios hechos respecto al aislamiento de "ligninas solubles en ácido"¹³.

Método del ácido clorhídrico.- Varias modificaciones de los métodos de ácido clorhídrico han sido descritas en detalle en compilaciones previas^{12,13}.

Otros métodos directos.- Un método de determinación de lignina en madera con ácido fluorhídrico fue descrito por Clark⁶⁵.

Kurschner et. al.⁶⁶⁻⁶⁹ discutieron en una serie de trabajos la confusión existente respecto a la definición, caracterización y determinación de lignina y presentaron un nuevo método cuantitativo para su determinación. El método comprende la nitración de la madera en solución alcohólica.

II.3.1.2 Métodos indirectos.- Ninguno de los métodos indirectos de determinación de lignina son completamente

confiables, pero debido a su relativa simplicidad han sido comúnmente usados para control de calidad en pulpeo comercial y muchos procedimientos de rutina. Los métodos en uso común por muchos años incluyen consumo de cloro, bromo, permanganato, contenido de metoxilos, densidad óptica a varias longitudes de onda y color producido con floroglucinol y ácido clorhídrico. Estos métodos y los riesgos inherentes en su uso han sido revisados en detalle^{12,33}.

Lignina en solución.- La determinación de la lignina en solución es un problema que ha confrontado a los investigadores por muchos años en relación con estudios de mezclas de reacción de lignina, licores de pulpeo agotados, y la literatura está repleta con investigaciones en las cuales la lignina y sus productos de reacción han sido determinados cuantitativamente. Pero en la mayoría de las veces, sin embargo, los investigadores han determinado el valor de lignina de sus soluciones por evaporación a sequedad y aplicación de uno de los procedimientos cuantitativos bien conocidos para la lignina en materiales sólidos. Se han empleado métodos directos e indirectos en gran cantidad.

Durante las últimas décadas, especialmente con relación a estudios de contaminación de efluentes de pul-

peo y de reacciones de pulpeo en sí mismas se ha hecho necesario determinar directamente la cantidad de lignina de lignosulfonato en una solución sin evaporación previa. Para este fin han sido propuestos algunos procedimientos. Algunos de ellos han sido realizados por Brauns^{12,13}, quien señaló que ciertas aminas orgánicas precipitan lignosulfonatos de maderas blandas mas o menos cuantitativamente.

II.3.2 La Estructura Química de la Lignina. Durante el desarrollo de las investigaciones sobre la estructura química de la lignina, y a despecho del nebuloso concepto de lignina se han propuesto algunas fórmulas estructurales para esta.

Estas fórmulas han sido discutidas en gran detalle por Brauns^{6,5,4}, quien incluye las de Cross y Bevan, Doree y Barton-Wright, Fuchs, Klason, Kurschner, Pavolini, Rasso y Gabriel, Freudenberg, Hibbert y Erdtman, junto con las consideraciones teóricas de estos investigadores.

Algunas de estas consideraciones han caído por su propio peso y otras han contribuido al conocimiento actual de la estructura de la lignina.

II.3.2.1 Configuración de las Unidades Monoméricas de la Lignina. Durante la última década del Siglo XIX, la rápida expansión comercial del proceso del sulfito para el pulpeo de madera condujo a considerables esfuerzos de parte de muchos investigadores para desarrollar usos para las vastas cantidades de material de lignina agotado. Uno de estos investigadores, el químico Sueco Klason señaló que el progreso en el nuevo arte de la delignificación de la madera y de la utilización comercial de los desechos de lignina, dependería de la extensión del conocimiento científico disponible sobre este material. En 1892, Klason⁷⁰, por una extracción alternada de harina de madera de abeto con agua levemente acidificada seguida por etanol, pudo extraer cerca del 2% de materiales solubles en etanol. Del extracto etanólico aisló dos productos amorfos a los cuales, basado en su análisis asigna las fórmulas $(C_{10}H_{12}O_3)_2$ y $(C_{10}H_{12}O_4)_2$. Aprovechando el conocimiento de que la coniferina, el glucósido de el alcohol coniferílico (4) estaba presente en la savia de la madera de abeto, Klason consideró el primer compuesto como un dímero de alcohol coniferílico (5). Pocos años después señaló⁷¹ que el alcohol coniferílico condensado poseía muchas de las propiedades de la lignina. Así, polimerizaba fácilmente, tenía insaturaciones y reaccionaba fácilmente con bisulfitos para dar ácidos sulfónicos, en los cuales una parte del bióxido de azufre

fué atacado en unión lábil y la otra en unión estable. Se halló que estos ácidos sulfónicos poseían propiedades similares al ácido lignosulfónico y tienen aproximadamente la misma posición empírica. Basado en esta evidencia, él concluyó que la lignina era esencialmente un producto de la condensación de alcoholes coniferílicos e hidroxiconiferílicos. En otra palabra, él hipotetizó que la lignina coniferílica era un producto polimerizado derivado de unidades monoméricas R₃CC en el cual R es el grupo 4-hidroxí-3metoxifenilo. Más recientemente los químicos de la lignina se han referido al grupo del anterior radical R como el grupo guayacil y la estructura fenil propano como una unidad C₆-C₃. Durante aproximadamente los primeros 40 años de este siglo se acumularon evidencias a favor de un monómero guayacil propano en la lignina.

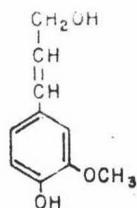
La lignina fue sujeta a hidrogenación a alta presión por Harris et. al.⁷² quienes obtuvieron una producción combinada de sobre 50% de 4-N-propilciclohexanol (6), 4-N-propilciclohexano-1,2-diol (7) y 3-(4-hidroxíciclohexil)-1-propanol (8). Resultados similares fueron obtenidos por Hibbert et. al.⁷³. Estas altas producciones de productos de hidrogenación con estructuras de ciclohexilpropano demostraron que la lignina era esencialmente aromática, y demostraron también que en su mayor parte era un polímero de con

densación de monómeros de guayacilpropano.

Evidencias de tipos específicos de sustitución de cadena lateral sobre las unidades de guayacilpropano fueron obtenidas cuando Hibbert y sus colaboradores^{74,75} aislaron alfaetoxipropiovanillona (9) y vaniloilmetilcetona (10) de los productos de etanolísis de maderas coníferas. El análisis de el primer compuesto de los productos de etanolísis indicaban la presencia de alfa-hidroxi propiovanillona (11).

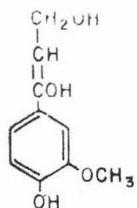
Así pues, basados en estos y similares estudios incluyendo los primeros estudios de absorción ultravioleta hechos por Aulin Erdtman⁸ y Lang⁹, los químicos de la lignina se encontraban generalmente de acuerdo en la década de los 40 en que la lignina de conífera tal como se encuentra en la madera es un polímero de condensación derivado de monómeros de guayacilpropano tal como los había sugerido Klason años atrás.

II.3.2.2 Uniones entre Unidades Monoméricas. El problema de la estructura de la lignina fué resuelto mediante la elucidación de las uniones entre unidades monoméricas. Este problema ha sido atacado por dos métodos generales, degradación y síntesis.

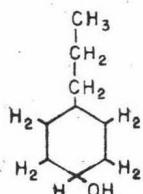


(4)

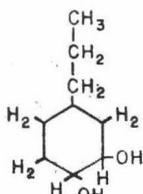
58



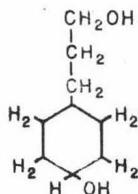
(5)



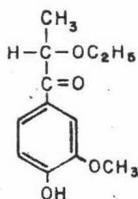
(6)



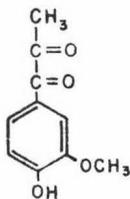
(7)



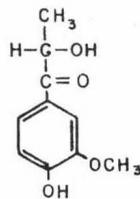
(8)



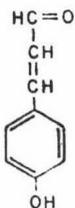
(9)



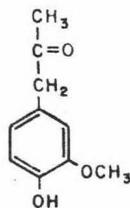
(10)



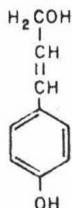
(11)



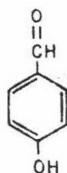
(12)



(13)



(14)



(15)

Estudios de degradación:- Durante muchos años se ha empleado estudios de degradación dentro de la tradición orgánica clásica sobre materiales de lignina, pero la naturaleza recalcitrante de los materiales de los que se partía previnieron la obtención de significantes producciones de materiales oligoméricos de degradación significativos. Algunos, sin embargo, han obtenido considerables evidencias indirectas para algunos tipos de enlace. Entre estos se cuentan el posible enlace entre el átomo de carbón 5 sobre una unidad de guayacil propano con una cadena lateral sobre otra, y la posible unión 5-5 entre dos unidades de guayacil propano.

Estudios de compuestos modelos.- En muchos laboratorios se investigaron compuestos modelo en un esfuerzo por comprender mas la naturaleza fundamental de monómeros de lignina. La mayor parte de compuestos modelo fueron sometidos a reacciones de la lignina bien conocidas, tales como sulfonación, hidrólisis alcalina, oxidación y etanolisis fueron comparados con preparaciones de lignina basados en sus propiedades físicas tales como espectro de absorción ultravioleta e infrarrojo. Las contribuciones más notables en estos estudios han sido las de Freudenberg et al.⁶, Hibbert y colaboradores⁷⁶⁻⁷⁸, Waceek y Kratzl⁸, Adler et. al.⁸, Erdtman⁸, Gierer^{79,80}, Aulin-Erdtman⁸ y Mikawa⁸¹⁻⁸³.

Estudios de síntesis.- La utilización de procedimientos sintéticos para la elucidación de los enlaces en la compleja lignina es relativamente nuevo, pero el impacto de tales investigaciones sobre el status de la química de la lignina no puede ser negado.

Erdtman⁸⁴ desarrolló un concepto fundamental de la polimerización de monómeros de lignina; hipotetizó que los compuestos de p.hidroxi fenil propano (15), insaturada su cadena lateral mediante oxidación, inician reacciones de unión, no solo en la posición orto al grupo hidroxil fenólico, sino que también al átomo de carbón beta de la cadena lateral y son luego deshidrogenadas. Erdtman sugirió además que la lignina está muy probablemente formada de propulsores similares al alcohol coniferílico. Sin embargo, no fué hasta 1943 que este tipo de mecanismo fue sujeto a verificación experimental.

Freudenberg et. al⁸ iniciaron una serie de brillantes estudios experimentales de deshidrogenación del alcohol coniferílico con mezclas de enzimas obtenidas de hongos comestibles *PSALLIOTA CAMPESTRIS* (ahora conocido como *AGARICUS CAMPESTRIS*). El resultado de estos estudios ha contribuído no solo a la formación de la lignina sino de su estructura.

Métodos físicos.- El uso de rayos X, índices de refracción, electrofóresis, espectroscopía ultravioleta e infrarroja para la determinación de grupos funcionales y uniones en preparaciones de lignina ha sido discutido en detalle por Brauns⁶⁷.

Estudios en ultravioleta.- Aulin-Erdtman⁶⁸ estudiaron el espectro de absorción de ultravioleta para la determinación de grupos funcionales en preparaciones de lignina, estuvieron particularmente interesados en la determinación cuantitativa de grupos fenólicos, y trataron de emplear el hecho bien conocido de que la absorción ultravioleta de fenoles y iones fenólicos correspondientes eran marcadamente diferentes. La absorción máxima dada por los iones fenólicos es generalmente mayor y está localizada a mayores longitudes de onda que las dadas por los fenoles no ionizados, si los derivados de lignina contienen una gran proporción de grupos fenólicos, deberá esperarse un cambio significativo del máximo al elevar el p^h de la solución. Además, parece ser que existe alguna relación cuantitativa entre el cambio de absorción y el contenido fenólico de tales preparaciones. Investigaciones preliminares, sin embargo, no indican que una ionización significativa cambie el máximo de absorción de los derivados de lignina estudiados, y solo se obtuvo un aplastamiento de las curvas. Los cambios

de absorción para ligninas aisladas de maderas por diferentes métodos indican un contenido fenólico mas bien bajo.

Estudios de absorción en infrarrojo.- Hergert⁸ determinó el espectro infrarrojo de compuestos modelos de lignina conífera y productos de degradación de los mismos y presentaron las frecuencias características para grupos carbonilo, dobles enlaces etilénicos, anillos aromáticos y grupos hidroxilos. Los resultados fueron aplicados a ligninas aisladas de 5 diferentes géneros y a ligninas aisladas por varios procesos. Hergert discutió los grupos funcionales que se encuentran en la lignina y los relacionó al proceso de obtención. Kahumura e Higuchi⁸ compararon el espectro de absorción infrarrojo de ligninas de maderas molidas y ligninas de dioxano aisladas de troncos de diferentes especies y géneros de plantas. El espectro de ligninas de madera molida se asemejó a las de las ligninas de dioxano excepto en la región de número de onda de 1740 a 1660 cm^{-1} . Los investigadores señalaron también que describiendo los cambios de intensidad de absorción del espectro, las ligninas de maderas molidas y condensadas, como las ligninas de dioxano, hidróxido de cupramonio, ácido sulfúrico, y ácido clorhídrico, son esencialmente similares e incluyen dos bandas distintas a 1700-1600 cm^{-1}

un triplete a $1500-1400\text{ cm}^{-1}$, cinco bandas intensas a $1300-1200\text{ cm}^{-1}$, y dos bandas a $850-800\text{ cm}^{-1}$. Los espectros son tan característicos que pueden ser considerados como el medio mas confiable de identificación de lignina.

II.3.3 Formulaci3n de la Lignina.

Como se se ñal3 anteriormente, un gran n u mero de f3rmulas para la lignina han sido propuestas a trav3s de los a ñ os y estas han sido revisadas por Brauns^{12,13}. Aunque se ha estudiado a la lignina por mas de un siglo, formulaciones pr3cticas de ellas no han aparecido hasta las ultimas tres d3cadas. El r3pido cambio en estas formulaciones refleja la velocidad a la cual se ha acumulado informaci3n al respecto durante los relativos pocos a ñ os.

Primera formulaci3n de Brauns.- En 1948 Brauns propuso una formulaci3n para la lignina basada en estudios anteriores de Freudenberg⁹ y sus propios estudios. La f3rmula presenta una lignina con unidades monom3ricas consistentes de 5 grupos fenil propano, correspondiendo a un peso molecular de 840. La f3rmula se presenta en la Figura 2-1.

La f3rmula ilustra un enlace 3ter 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

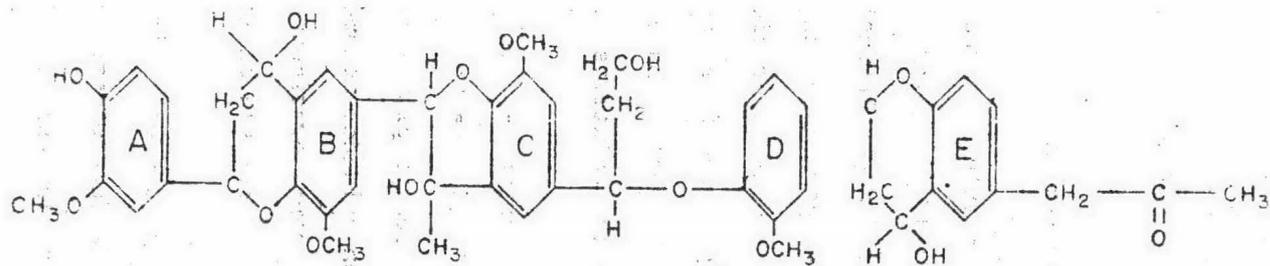


FIGURA 2-1 Primera formulaci3n de Brauns para la lignina (1948).

D y E. La fórmula contiene 4 grupos metoxilos, un grupo hidroxilo fenólico, otros tres grupos hidroxilos de varios tipos y finalmente un grupo carbonilo. Esta formulación para la lignina era consistente para el estado de conocimientos de 1948. Este tipo de formulación fue aceptado por muchos químicos de la lignina, con ligeras modificaciones para acomodar resultados experimentales individuales respecto a los grupos funcionales con configuraciones de cadena lateral y algunas reacciones químicas importantes tales como sulfonación y alcoholisis. Una modificación de las mencionadas fue la de Erdtman en 1949⁸ sobre las bases especialmente de las investigaciones de Freudenberg.

Formulación de Brauns de 1960.- En este año Brauns presentó una formulación, la cual satisfizo muchas de las propiedades conocidas en este entonces⁹. Subsecuentemente Brauns interpretó la reacción de sulfonación en base a esta formulación. En esta formulación, el elemento estructural A lleva un grupo coniferil aldeído que es responsable de las reacciones coloridas de la lignina (floroglucinol o anilina). Una porción de A puede ser substituída 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 carbón-carbón entre el átomo de carbón beta de la cadena lateral de C y el átomo de carbón 5 del

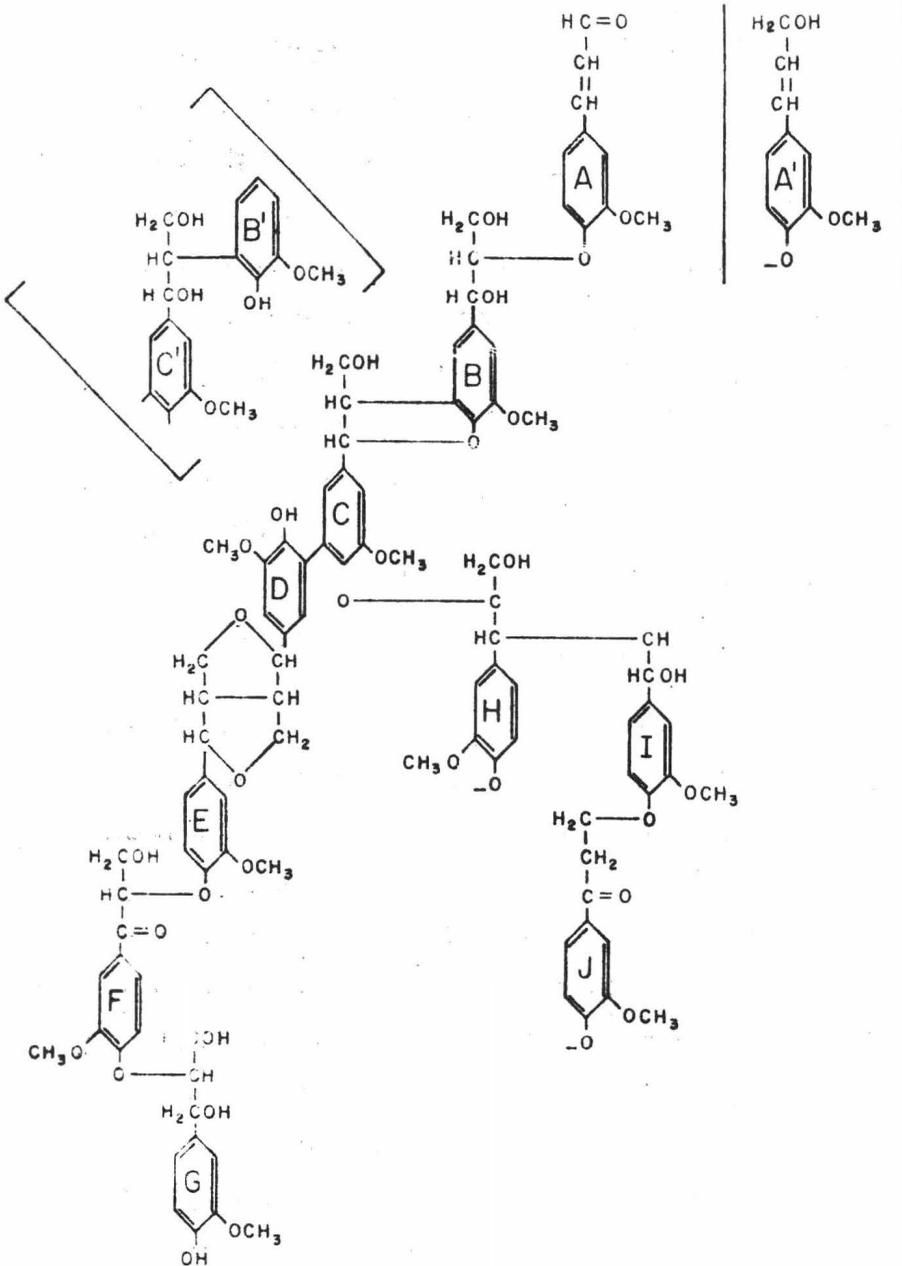


FIGURA 2-2 Segunda formulación de Brauns para la lignina (1960).

anillo bencénico de B. Las unidades C y D son combina-
das a través de un enlace bifenil en los átomos de car-
bón 5 de los anillos bencénicos y D y E forman una es-
tructura de pinosinol. Los elementos L y P están uni-
dos por un enlace aril glicerol-beta éter oxidado, lle-
vando 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 son unidas por un enlace arilpropano-
diol-beta aril éter, y H e I son unidas por un enlace
de carbón alfa-beta. Finalmente, las unidades I y J
son unidas por gama-aril éter de un agrupamiento aril-
propanol conteniendo carbonilo. Este último elemento
estructural explica la formación de formaldehído y aceto-
vanillona por hidrólisis alcalina de ácidos lignosulfó-
nicos. Esta formulación se presenta en la Figura 2-2.

Formulación de Freudenberg de 1965.- Mas reciente-
mente Freudenberg ha propuesto la formulación que se da
mas adelante como un modelo constitucional para lignina
de abeto. También enfatizó Freudenberg que este diagra-
ma esquemático fue desarrollado de los intermediarios de
la biosíntesis de la lignina junto con datos analíticos
de investigación de lignina. La formulación resultante
contiene 18 unidades estructurales que están inter-enla-
zadas de un modo correspondiente al desarrollo bioquímico

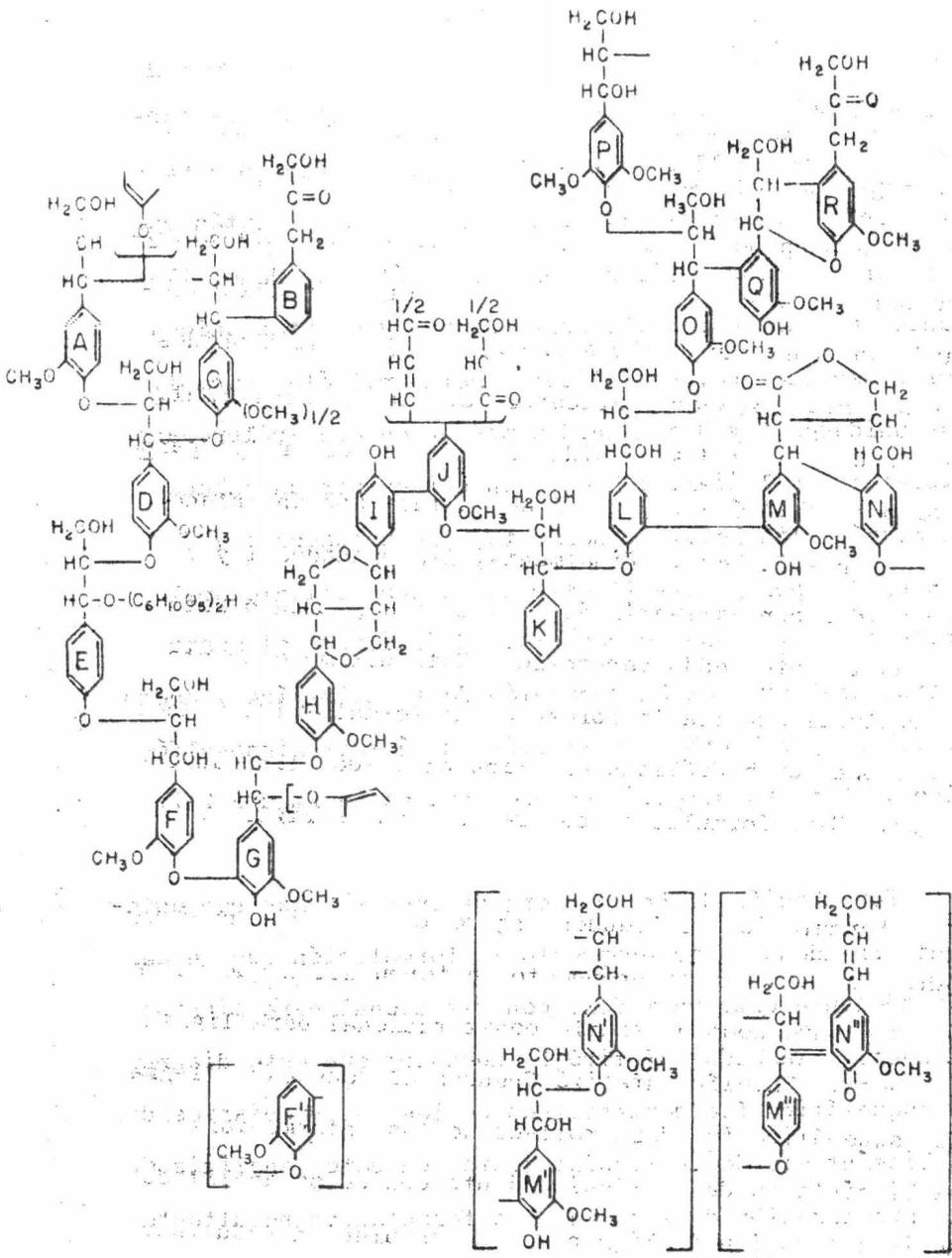


FIGURA 2-3 Formulación de la lignina según Freunderberg (1965).

de la molécula de lignina, y se muestra en la Figura²⁻³.

Consideraciones Generales.- Las formulaciones y discusiones anteriores han sido referidas a la lignina de maderas coníferas en general y a ligninas de abeto en particular. Esto refleja el hecho de que en el pasado la mayor parte de la investigación sobre lignina fue hecha con lignina de maderas coníferas de interés para la industria de la pulpa y el papel. Como se señaló anteriormente, a través de los años se ha demostrado que las ligninas de maderas duras (angiospermas dicotiledóneas) contienen unidades de 3,5 dimetoxi-4 hidroxifenilpropano, además de las unidades de guayacil propano y que las ligninas de monocotiledóneas angiospermas (como el cocotero) contienen ambas unidades de 3,5 dimetoxi-4 hidroxifenilpropano y 4-hidroxifenil propano además de las unidades de guayacilpropano.

Excepto por las diferencias básicas en las unidades estructurales, muy poco se ha aprendido respecto a la naturaleza fundamental de las ligninas de plantas angiospermas. En lugar de eso los químicos de la lignina han creado una imagen de lignina angiosperma semejante a la imagen de la lignina conífera, pero conteriendo las unidades estructurales apropiadas. Recientes investigaciones han

indicado aquellas consideraciones basadas en estudios de ligninas de coníferas pueden no ser válidos para aplicarse a otros tipos de lignina, como las angiospermas y las maderas duras. Otras investigaciones referentes a la degradación y biosíntesis de ligninas angiospermas indican que estas ligninas son aún mas complejas que las ligninas coníferas o gimnospermas.

Respecto al peso molecular, se han reportado valores de 28,000 para ligninas alcalinas y 1300 para ligninas "Kraft", fraccionadas con solventes orgánicos, usando métodos de dispersión luminosa y viscosimetría⁸. Mediante el empleo de un método combinado de viscosidad y difusión, se hallaron valores de 3,300-50,000 para ligninas de abeto extractadas con dioxano⁸.

II.3.4 Reacciones Químicas de la Lignina. Un número de importantes reacciones químicas de la lignina se han discutido anteriormente al referirse a los métodos de obtención y el desarrollo del conocimiento de la estructura química de la lignina. En esta sección se mencionarán las reacciones químicas que hay an sido descritas anteriormente bajo otro rubro.

Sulfonación.- Es esta una muy importante reacción de la lignina con ácido sulfuroso y sus sales para formar

sulfonatos, y que ha sido mencionada al hablar de la obtención de lignina como lignosulfonatos, y en relación a los muchos estudios desarrollados por los químicos de la lignina.

Hidrólisis en solución ácida o neutra.- Anteriormente se señaló que las definiciones de lignina hasta 1955 contenían una referencia al hecho de que las ligninas no serían hidrolizadas por ácidos. Sin embargo, recientes avances en la química de la lignina han indicado que bajo las condiciones apropiadas los componentes de la madera considerados como lignina pueden, de hecho, ser hidrolizados por soluciones ácidas.

El calentamiento de madera con agua bajo presión ha servido como la primera etapa en la pre-hidrólisis de pulpeo al sulfato por muchos años. En muchas ocasiones, algunos investigadores han notado que estos licores de hidrólisis acuosos contienen materiales aromáticos de bajo peso molecular junto con los productos de la degradación de carbohidratos¹². John y Lenel⁸ estudiaron el extracto de éter de licores de pre-hidrólisis de madera de pino y hallaron indicaciones de que coniferil aldehído

debe estar presente debido a la reacción positiva del floroglucinol. Kratzl⁸ hirvió madera de abeto extractada con agua y encontró que los extractables con agua produ-

cían tanta vainillina por oxidación con nitrobenzeno como lo hizo la madera original. Goldschmidt⁸ analizó la porción soluble de éter de los licores de prehidrólisis de maderas de abeto del Oeste por medio de cromatografía en papel y encontró indicaciones de que este extracto contenía un número de compuestos considerados como productos de degradación de la lignina. Aunque Golschmidt no aisló algunos compuestos, identificó cuantitativamente aldeído coniferílico, vainillina, paracumaraldehído(12), vainoilmetilcetona(10) y guayacilcetona(13), por sus valores de r_f de cromatografía en papel, reacciones de color y datos de absorción ultravioleta.

Estos estudios indicaron que la porción no carbohidrato de la madera había sido degradada por medio de tratamiento con agua caliente.

Sakakibar y Nakayama⁸ intentando reducir cualquier condensación de productos de hidrólisis primaria, trataron madera con un agente hidrolizante moderado, dioxano-agua (1:1), a 140-180°C., de la madera de abeto obtuvieron alcohol coniferílico (5), paracumaril-alcohol(14), vainillina, y parahidroxibenzaldehído(15).

Hidrólisis en solución alcalina.- Se ha discutido anteriormente en detalle en relación a la preparación de

ligninas alcalinas.

En el pasado han aparecido algunas excelentes revisiones de las reacciones de protolignina de la madera con soluciones alcalinas¹² y estas también incluyen revisiones de las reacciones de preparación de lignina aislada con álcali en solución acuosa.

Alcoholisis.- La preparación de ligninas de la madera por reacción con alcohol en la presencia de cloruro de hidrógeno a temperaturas elevadas fue ya mencionada al hablar de la obtención de este tipo de ligninas.

Hacia 1939, Hibbert et. al.¹² establecieron la etanolisis como una de las reacciones mas importantes de la lignina referente a la determinación de la estructura.

Oxidación.- Se señaló anteriormente que se han hecho estudios de oxidación degradativa dentro de la tradición orgánica clásica con materiales de lignina durante muchos años, pero que la naturaleza de los materiales de partida impedían obtener producciones significantes de productos de degradación oligoméricos significativos. Bajo muchas condiciones de degradación oxidativa drástica los productos de oxidación orgánica simple no daban la pista hacia la estructura básica de la compleja lignina. Estos estudios

han sido discutidos en gran detalle por Brauns^{12,13}.

Hidrogenación e Hidrogenólisis.- A partir de Bergius en 1925, cuando mediante la hidrogenación de lignina y carbón produjo valiosos compuestos de bajo punto de ebullición,⁸ muchos químicos de la lignina emplearon el procedimiento de hidrogenación en un intento para convertir materiales de lignina en productos comercialmente valiosos de bajo peso molecular y en un intento por conocer mas acerca de la naturaleza de la macromolécula de lignina. Mas investigaciones han sido hechas siguiendo esta segunda línea, logrando algunos investigadores en el campo, convertir preparaciones de lignina purificada en compuestos aromáticos e hidroaromáticos en producciones relativamente altas y demostrando así la naturaleza aromática de la lignina. Todos estos estudios fueron realizados por Brauns^{12,13} en detalle.

II.4. Antecedentes Prácticos.

En esta sección se exponen los diferentes trabajos que se han hecho sobre polímeros lignocelulósicos a partir de residuos vegetales, así como de los plásticos elaborados de la lignina extraída de los licores sulfíticos; ya que es en estos dos campos donde se ha experimentado con los plásticos de lignina.

II.4.1 Polímeros de Lignina Procedentes de Vegetales. El desarrollo de los plásticos lignocelulósicos se vió impulsado por la necesidad de crear, a partir de los desechos agrícolas una nueva fuente de materia prima para la elaboración de plásticos mas baratos.

En el año de 1933, la United Forest Products Laboratory de Madison, Wisconsin; propuso varios métodos para la obtención de resinas y compuestos moldeables procedentes del aserrín y otros materiales con alto contenido de lignina-celulosa. Cinco años después, en 1938, la Color Farwaste Division of Chemistry and Soils en Washington, D. D. y U.U.S.S. Forest Products Laboratory en Wisconsin presentaron un estudio bastante extenso sobre los plásticos de la lignina derivados de la madera mediante tratamiento con ácido clorhídrico y vapor en un autoclave para que al hidrolizarse la celulosa, quedara libre la lignina activa. Posteriormente esta lignina se plastifica con fenol, aminas aromáticas o furfural⁴.

Basándose en los estudios anteriores, la Foundation of the Agricultural by Products Laboratory at Ames Iowa, llevó a cabo métodos similares de tratamiento con el bagazo de caña obteniendo resultados prometedores en la elaboración de polvos moldeables. La primera vez que se

logró digerir al bagazo para obtener plásticos, fué mediante tratamiento con anilina en presencia de agua y bajo presión. La proporción de la anilina fue de 0.25 a 0.5% en peso del bagazo seco. El análisis del bagazo seco nos da los siguientes porcentajes: 18% de lignina, 45% de celulosa, 15% de agua y el 22% restante de hemicelulosa⁸⁵.

Varios años después, en 1939, se construyó una planta piloto en el estado de Louisiana U.S.A. para la producción de polvos moldeables, tomando como base los métodos desarrollados por la Agricultural by Products Laboratory. El producto obtenido mejoró al del laboratorio. Las fallas principales 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. Esto produjo grandes dificultades para la incursión en el mercado del producto, por lo que se dedicaron a mejorar las anomalías del proceso; y en 1944, en virtud del aumento en la demanda de compuestos moldeables termofijos del bagazo, se decidió ampliar la capacidad de la planta piloto a escala comercial⁸⁶.

En la India se han hecho estudios para la obtención de plásticos del bagazo con tratamientos y propiedades muy parecidas a las que anteriormente se habían desarrollado en U.S.A., citando una lista de artículos tales como la-

minados, lonas a prueba de agua, polvos moldeables, ingredientes de pinturas y barnices.

En 1946 se le concedió una patente a Celotex Co. en la que se describe un artículo rellenedor moldeable celulósico de resina sintética preparada en un solo paso. El método consiste en calentar a $345-395^{\circ}\text{F}$, fibra de bagazo de caña conteniendo entre 7 y 11% de celulosa, bajo una presión de 500-1000 Lb/pulg², durante 10-12 minutos, en un molde herméticamente cerrado. En el transcurso del proceso la lignina es convertida a resina sintética con una firme adherencia de fibras celulósicas. La fuerza de tensión⁸⁶ del producto en cuestión es de 1600-4000 Lb/pulg².

En el mismo año (1946) fue otorgada otra patente a la Hércules Power Co. donde se hace la descripción de 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 temperatura ($240-330^{\circ}\text{C}$) y presión hasta que la estructura molecular condense por remoción de agua. La resina obtenida es de color obscuro y flexible. Esta se puede utilizar en plásticos como ligadura para diferentes tipos de laminados a presión⁹¹.

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 la obtención de tales 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 siguientes⁹⁰.

Obtención de la resina Novolak.- Se pone a reaccionar bagazo seco y fenol en relación 1:1 con 5% de ácido sulfúrico en un autoclave con vapor vivo a 15 atmósferas de presión durante treinta minutos. Después de transcurrido este tiempo se saca el producto y se seca.

Obtención de un compuesto moldeable de bajo costo.- En un molino o mezclador se agrega la resina Novolak (Obtenida mediante el método anterior), 4% de hidróxido de calcio, 4% de hexametilentetramina y 2% de estearato de zinc. Se añade el relleno 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 de 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 un 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. 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 estas con el fenol produciendo una resina del tipo fenol-lignina-celulosa.

Resumiendo el proceso; los aldehídos y cetonas son liberados del material mediante hidrólisis ácida, se les hace reaccionar con fenol en tales condiciones que permitan la formación de una resina del tipo de las novolacas, llevándose simultáneamente ambas reacciones. Finalmente, a la resina Novolak se le agrega rellенador, plastificante, etc. para obtener así un producto moldeable termo-endurecible.

II.4.2 Polímeros de Lignina Procedente de Licores Sulfiticos. La otra fuente de la cual también se han de



rollado trabajos sobre la preparación de los plásticos provenientes de la lignina, es el licor sulfítico. Este es un producto residual de la industria de la pulpa y el papel y otras industrias madereras.

Por mas de tres cuartos de siglo, la industria química de la pulpa ha utilizado solamente la mitad del árbol como pulpa y la otra mitad se ha tratado como deshecho. Las presiones por parte de la necesidad de abatir la contaminación, la conservación de nuestras materias primas existentes y la urgencia de una producción mas económica, han sido las responsables de que se comenzaran a investigar nuevos posibles usos.

Existen dos procesos industriales de los cuales se obtiene lignina, estos son: el proceso del sulfito y el alcalino^o.

Proceso del sulfito.- El licor desechado del proceso de la pulpa con sulfito, contiene mas del 50% de lignina en forma de ácido lignosulfónico mezclado con azúcares y otros carbohidratos. Durante muchos años los ácidos lignosulfónicos fueron aprovechados solamente en forma de licor sulfítico crudo mezclado con otros componentes. De esta manera, las propiedades de los lignosulfonatos fueron utilizadas como adhesivos en pastas de linóleums, en la manufactura de minerales aglomerados, capas

asfálticas en carreteras, estabilización de abonos y otros usos similares. Las propiedades de superficie activa fueron aplicadas en la preparación de emulsiones tales como cera, resina, brea, asfalto, pesticidas, pinturas, etc. También se usó en mezcla con cemento Portland aumentando la durabilidad de los productos. En todas estas aplicaciones, y otras no mencionadas, la actividad específica de los lignosulfonatos nunca fue separada de las de los otros componentes del licor, y en muchos casos tales componentes han sido los agentes de mayor actividad.

Hace aproximadamente treinta años, la Marathon Corporation at Rotschild, Wisconsin, inauguró el proceso Howard de precipitación con cal para el aislamiento de lignosulfonatos de calcio a partir del licor sulfítico. Mediante este proceso la Marathon produjo esencialmente ácido lignosulfónico libre de carbohidratos e introdujo este proceso de lignina purificada al comercio en varias formas para una gran variedad de usos.

Usos basados en las propiedades físicas.- Los lignosulfonatos son excepcionales agentes dispersantes por lo que son usados en la producción de hule GR-S a base de carbón negro. De igual manera son usados en la manufactura de tanques para teñir en la industria textil ayudando a una distribución homogénea del color, sin la presencia de manchas.

En la manufactura de tapas engomadas humedecibles, han tenido aplicación los lignosulfonatos, ya que estos al agregárseles alcohol polivinílico, producen un excelente adhesivo rehumedecible parecido a la goma utilizada en los timbres postales.

Hace aproximadamente unos diez años se empezaron a usar los lignosulfonatos como adhesivos en la granulación de alimento de animales, sin embargo, esta aplicación no resultó de muy buena calidad.

Existen aún muchos mas usos basados en las propiedades físicas que no mencionaremos, pues la aplicación de interés nuestro es en el campo de los plásticos.

Usos basados en las propiedades químicas.- Los ácidos lignosulfónicos y los lignosulfonatos de amonio reaccionan con las resinas de fenol-formaldehído para dar productos de condensación de bajo costo con propiedades similares a las de los fenoplásticos de alto costo. Este producto de condensación ha tenido aplicación como ligador en tablas hechas por el proceso en seco, y como ligador termofijándolo para laminados. Esta mezcla de lignosulfonato-fenoplástico tal parece que reduciría el costo de ligadores para aislantes de fibra de vidrio y de lana-mineral.

De los ácidos lignosulfónicos se han preparado resinas insolubles e infusibles y sugiriéndoseles usos tales

como filtros, resinas intercambiadoras de iones, superficies para la absorción de gases o partículas disueltas, soportes de catalizadores y reforzamientos para resinas y hules. Las resinas derivadas de los lignosulfonatos contienen grupos reactivos capaces de ser modificados mediante reacciones químicas bajo condiciones específicas.

Proceso alcalino.- En los procesos alcalinos para la producción de pulpa de madera; ambos, el Kraft y soda, se requiere por economía que la materia orgánica en el licor sea quemada. Estas dos fábricas consumen cerca de tres millones de toneladas de lignina anualmente.

Usos de la lignina alcalina basados en propiedades físicas.- Comúnmente se ha utilizado como aditivo en cemento Portland, en el cual sirve para permitir la entrada de aire en la mezcla y reduzca la cantidad de agua requerida. Esta lignina es un efectivo desfloculante y ligador para arcillas en cerámica.

La lignina alcalina ha mostrado muy buenas propiedades como agente dispersante en la aplicación de tintura en el rayón, usandose grandes cantidades para este propósito. Se ha utilizado como agente nivelador en el teñido de telas de algodón y celulosa regenerada con tinturas de sulfuro.

Este tipo de lignina ha sido muy importante en la industria del hule. Cuando es usado como agente dispersante del carbón negro, provee reforzamientos adicionales al carbón y hule. Se ha usado comercialmente como rellador, para compuestos de látex empleados en la manufactura de adhesivos, impregnantes y similares. La lignina puede ser agregada al látex en grandes porcentajes sin causar coagulación de las partes sólidas del hule. Es aplicable a las redes de hule natural, GR-S, nitrilo y de neopreno.

Cuando son coprecipitados con hule natural o con GR-S, neopreno o hules de nitrilo, las ligninas alcalinas son un excelente pigmento de refuerzo. Debido a que es soluble en álcali la lignina puede ser añadida como una solución alcalina al látex. Precipita en una mixtura muy íntima con el hule bajo coagulación del látex con ácido de la manera usual.

Además de su utilidad como buen reforzante, la lignina alcalina tiene la ventaja de presentar una gravedad específica menor que la de otros pigmentos y bajo poder de obscurecimiento, lo que permite mejores colores y la disminución del tiempo de proceso en el molino.

Usos de la lignina alcalina basados en las propiedades químicas.- Lo mismo que los lignosulfonatos, las ligninas alcalinas tienen usos comerciales basados en sus propiedades físicas y químicas.

La lignina alcalina tiene un contenido relativamente alto de grupos fenólicos y reacciona con formaldehído y otros aldehídos para formar resinas. Una gran cantidad del trabajo de investigación que se ha hecho ha sido dentro de este campo de las resinas y han resultado algunos desarrollos comerciales. La lignina ha encontrado uso como rellenedor en plásticos y resinas de fenol formaldehído y laminados de papel. En el caso de resinas para laminados de papel, las ligninas alcalinas derivadas de maderas duras han demostrado ser superiores que las derivadas de maderas blandas.

La lignina alcalina es única como un ingrediente para plásticos vinílicos. Puede ser usada para incrementar la resistencia al desgarre de películas de vinilo no soportadas y al mismo tiempo abatir el costo. Esta lignina imparte un color café y una tersura semejante a la de la piel.

Se le han encontrado otros usos tales como materia prima para la producción de compuestos químicos; pero, como ya mencionamos anteriormente, el objetivo de este trabajo de investigación, es el de encaminar las aplicaciones en el área de los plásticos.

CAPITULO III

EXPERIMENTAL

Este capítulo se dividió en tres partes. En la primera parte se hace una descripción de la materia prima utilizada para llevar a cabo el trabajo experimental. La segunda parte comprende los procedimientos usados en la caracterización de la lignina contenida en la cáscara de coco, y la tercera habla de los experimentos tendientes a la obtención de un polímero reforzado a partir de la fibra de coco en base a las características de la lignina del parénquima y de la fibra.

III.1 Materiales.

La fibra de coco utilizada en este trabajo fué extraída del cocotero (cocos nucífera) que se cultiva en la Costa de Guerrero. En cuanto a la variedad de este cocotero no se tienen datos hasta 1973⁷, ya que no se han hecho estudios sobre la variedad de coco existente en México. (Ver Sección II.1)

El proceso de transformación para utilizar la fibra de coco como materia prima es el siguiente: La fibra, después de haber sido extraída del proceso de la copra y secada al sol, se pasa a través de un molino de platos para

obtener diferentes tamaños de fibra de coco; posteriormente se separa mediante un tamizador con mallas número 20, 40 y 150, y así tener dicha materia prima lista para la experimentación y producción de paneles.

III.2 Obtención de Lignina para el Trabajo Experimental.

Este procedimiento consistió en la extracción de la lignina mediante un método tal que mantuviera este polímero natural con un alto grado de reactividad.

El procedimiento se basa en la extracción de la celulosa mediante ácido clorhídrico concentrado, liberando a la lignina como un polvo insoluble de color café oscuro. Dicho método fue propuesto por Brauns⁸. A continuación se dan los detalles del método.

En un matraz de 9 litros se vacían 4 litros de ácido clorhídrico concentrado, se enfrían a cero grados centígrados y se satura con ácido clorhídrico gaseoso. Se añaden 400 gramos de polvo de coco, malla número 150, previamente extractado con acetona y con agitación continua.

La extracción con acetona se lleva a cabo en un aparato de filtración al vacío (matraz kitasato). Pequeñas porciones de polvo de coco se colocan en el equipo mencionado y se le agrega acetona para eliminar posibles grasas y resinas terpénicas existentes.

Después de añadir todo el polvo de coco a la solución de ácido clorhídrico saturado, se continúa agitando por dos horas permitiendo que la temperatura llegue a 20 grados centígrados. Luego se añaden lentamente mil trescientos gramos de hielo picado y la mezcla se agita por otras dos horas y se deja reposar a temperatura ambiente de 18 a 20 horas.

Después del reposo, la mezcla se diluye con 1300 gramos de agua destilada y se deja reposar. El líquido se filtra en una malla de cloruro de polivinilo o en un vidrio poroso, obteniéndose así la lignina concentrada.

La lignina se lava con 2 litros de ácido clorhídrico al 20% y después con agua destilada hasta quedar libre de ácido.

El producto es sometido a pruebas para determinar el contenido de carbohidratos. Para esto se trata una muestra con ácido clorhídrico al 42% durante una hora, se filtra y al filtrado se le somete a las pruebas de azúcar (carbohidratos) (ver sección III.4).

Como se quiere la reactividad de la lignina, se almacena en forma húmeda en presencia de tolueno.

III.2.1. Identificación de Lignina (prueba de floroglucina⁹²).

Para la identificación de la lignina obtenida, se utilizó la reacción de la floroglucina, la cual es propia para identificar lignina en la madera y en cualquier otro material que la contenga.

Esta prueba se lleva a cabo de la siguiente manera: Disolver 1 gramo de floroglucina en 50 ml. de ácido clorhídrico concentrado. Añadir una o dos gotas de la solución anterior a la muestra, cualquier contenido de lignina produce un color rojo brillante. (puede ser necesario - tratar primero la muestra con ácido clorhídrico concentrado).

III.3 Determinación del Contenido de Lignina en la Fibra y Parénquima del Coco.

En la cáscara de coco pueden distinguirse, como se ha señalado inicialmente, dos fracciones distintas a simple vista: las fibras, de naturaleza celulósica, y el parénquima, material parecido al corcho y de naturaleza lignítica que sirve para unir las fibras.

El análisis cuantitativo de lignina en la cáscara fué realizado en cada una de estas dos fracciones.

Para llevar a cabo los análisis, fué necesario moler las cáscaras de coco.

La molienda se llevó a cabo en un molino Bauer de platos (facilitado por los Laboratorios Nacionales de Fomento Industrial). El producto de la molienda fué tamizado, obteniéndose lotes de varios tamaños de partícula, correspondientes a los números de malla 20, 40, 80 y 150.

De estos lotes, se tomó una muestra de malla 150 para determinar el contenido total de lignina y posteriormente muestras de malla 20 que contiene principalmente parénquima y malla 40 que contiene principalmente fibra.

Existen dos maneras para determinar la lignina en un material vegetal: una consiste en disolver la lignina mediante extracción con un solvente adecuado, y la otra consiste en disolver la celulosa fácilmente hidrolizable, quedando la lignina como residuo insoluble. En este trabajo se eligió el segundo método por ofrecer mayor facilidad y exactitud, dadas las drásticas condiciones requeridas para una efectiva solubilización de la lignina.

Antes de proceder a la hidrólisis de la celulosa, el polvo de coco debe ser sometido a extracciones con diferentes solventes a fin de eliminar otras resinas, grasas, ceras, etc., para evitar la formación de productos de condensación con la lignina durante el proceso de hidrólisis.

En el análisis cuantitativo se realizó una extracción selectiva de estas sustancias presentes en las muestras, a fin de determinar su concentración. Dichas sustancias se agrupan en tanino catecoles, resinas terpénicas, grasas y materiales solubles en agua.

También se determinó el contenido de humedad de las muestras y el contenido de carbohidratos. Este contenido de carbohidratos se refiere a la celulosa y hemicelulosa presentes, y que son hidrolizadas. Tal contenido de carbohidratos nos determinan que tanto se solubilizaron las fibras.

De los lotes de lignina obtenidos, se tomaron muestras, las cuales se trataron con HCl, filtrando y chequeando el filtrado con pruebas para carbohidratos, a fin de determinar la pureza del lote.

A continuación se describe el procedimiento y los materiales empleados para el análisis cuantitativo.

III.3.1. Método Estandar de Análisis Cuantitativo.

El análisis cuantitativo de la fibra y el parénquima para determinar el porcentaje de lignina, se llevó a cabo según método TAPPI Standard 13 m.54 del "Chemical Methods Committee" .

Este método del ácido sulfúrico para determinación

de lignina, contiene tres tratamientos extractivos preliminares, estos son: 1) con alcohol etílico al 96%, para remover los tanino catecoles, 2) con solución alcohol-benceno, para remover las resinas, aceites, ceras y grasas posibles y 3) con agua caliente, para remover los materiales solubles en agua que aún queden como residuos.

Para la solución de alcohol-benceno se mezclan 33 volúmenes de alcohol etílico al 95% y 67% volúmenes de benceno Q.P..

El ácido sulfúrico para la digestión de las fibras se prepara al 72%, de la siguiente manera: se adicionan cuidadosamente 665 ml. de ácido sulfúrico concentrado a 300 ml. de agua destilada, se enfría y se diluye a un litro. Después se regula la concentración de ácido sulfúrico contra una solución normalizada de hidróxido de sodio, usando indicador de naranja de metilo. Se ajusta la concentración del ácido a 72% $\pm 0.1\%$., por adición de agua o ácido sulfúrico concentrado según sea necesario.

PROCEDIMIENTO. a) Se pesan cuidadosamente dos muestras de polvo de coco (malla 150) de aproximadamente 1 gramo cada una en pesafiltros tarados a peso constante. Se seca durante 2 horas en un horno a 105 ± 3 °C., se quita 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.

Finalmente se calcula el porcentaje de humedad.

b) Se pesan en crisoles de extracción dos muestras adicionales de 1 gramo para determinar el contenido de lignina por duplicado. Se coloca un crisol de extracción conteniendo la muestra en un aparato soxhlet, y se realiza la extracción con alcohol al 95% por 4 horas. Después se realiza una segunda extracción con solución de alcohol-benceno de acuerdo al procedimiento TAPPI Standard T6m.

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 transfiere la muestra a un recipiente para digerir con 400 ml. de agua caliente, en una corriente de vapor o en un baño de agua caliente aproximadamente a 100°C por 3 horas. Se filtra y se lava la muestra con 100 ml. de agua caliente y finalmente con 50 ml. de alcohol para facilitar el desalojamiento de la muestra del crisol. Después de estos pasos se deja la muestra secar al aire.

c) La muestra, ya seca, se transfiere a un pesafiltro o vaso con vidrio de reloj y se adicionan lentamente 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 aproximadamente y se agita durante 2 horas a una temperatura de 18 a 20 grados centígrados.

Se lava la muestra en un matraz Erlenmayer de 1 litro. La concentración del ácido al 72% se diluye a un 3% mediante la adición de 560 ml. de agua destilada y se hierve durante 4 horas a reflujo con la muestra.

Finalmente se transporta la muestra a un crisol de filtración, el cual ha sido previamente secado a $105 \pm 3^{\circ}\text{C}.$, se coloca en un pesafiltro, se enfría en un desecador y se pesa. Repetir el secado y pesado hasta obtener peso constante.

III.4. Determinación de Pureza de los Lotes de Lignina. (pruebas de carbohidratos).

Las determinaciones de carbohidratos que se realizaron al filtrado de las muestras tratadas con HCl para determinar pureza, fueron las pruebas de Benedict, de Tollens, del yodoformo y la del 2,4.dinitrofenilhidrazina. Estas pruebas son las siguientes⁸⁷.

III.4.1. Prueba de Benedict.

Al compuesto problema -en este caso el filtrado- se le añaden 5 ml. de la solución de Benedict. Si se produ-

ce un precipitado amarillo o amarillo verdoso, se calienta la mezcla hasta ebullición y se observa la formación de precipitado, que es la indicación positiva de la prueba. (para la preparación del reactivo, ver Apéndice II.a.).

III.4.2. Prueba de Tollens.

Al filtrado se añaden 5 ml. de el reactivo de Tollens. Se calienta la mezcla hasta ebullición y se observa la formación de un espejo de plata en las paredes del tubo de ensaye. Este espejo es la indicación que la prueba fué positiva. (ver Apéndice II.b.).

III.4.3. Prueba del Yodoformo. (para metil-cetonas).

Se colocan 4 gotas del filtrado en un tubo de ensaye o 0.1 gramos si es sólido (en este último caso añadir 5 ml. de dioxano y agitar hasta que toda la muestra se encuentre completamente disuelta). Añadir 1 ml. de solución de NaOH al 10% y después la solución de yodo-yoduro de potasio (lugol), con agitación hasta que un pequeño exceso produzca el característico color oscuro del yodo. Si se decoloran menos de 2 ml. de solución de yodo coloque el tubo de ensaye en baño maría a una temperatura de 60°C. Si se decolora el pequeño exceso de yodo presente, continuar la adición de la solución de yodo conservando el baño a 60°C, con agitación, hasta que

nuevamente un pequeño exceso de la solución de yodo produzca el característico café obscuro.

III.4.4. Prueba con 2.4.dinitrofenilhidrazina. Para cetonas.

Disolver 1 o 2 gotas del compuesto que se va a investigar en 2 ml de alcohol etílico al 95% y añadir la solución a 3 ml. del reactivo 2.4.dinitrofenilhidrazina. Se agita vigorosamente y si no se forma inmediatamente un precipitado se deja reposar la solución durante 15 minutos. Para más detalles sobre esta prueba ver Apéndice II.c.

III.5. Estudio Químico de la Lignina Obtenida.

III.5.1. Determinación de Radicales Metoxilo.

Como se mencionó inicialmente, la molécula de la lignina del coco contiene radicales metoxilo en una proporción variable y desconocida, la cual se trató de determinar.

Ante la ausencia de datos fidedignos sobre el peso molecular de la lignina obtenida, la determinación tuvo que hacerse en base a un peso de muestra unitario, en vez de porcentaje molar que sería deseable.

Para este análisis se usó el método de Zeisel⁸⁷, el

ce un precipitado amarillo o amarillo verdoso, se calienta la mezcla hasta ebullición y se observa la formación de precipitado, que es la indicación positiva de la prueba. (para la preparación del reactivo, ver Apéndice II.a.).

III.4.2. Prueba de Tollens.

Al filtrado se añaden 5 ml. de el reactivo de Tollens. Se calienta la mezcla hasta ebullición y se observa la formación de un espejo de plata en las paredes del tubo de ensaye. Este espejo es la indicación que la prueba fué positiva. (ver Apéndice II.b.).

III.4.3. Prueba del Yodoformo.(para metil-cetonas).

Se colocan 4 gotas del filtrado en un tubo de ensayo o 0.1 gramos si es sólido (en este último caso añadir 5 ml. de dioxano y agitar hasta que toda la muestra se encuentre completamente disuelta). Añadir 1 ml. de solución de NaOH al 10% y después la solución de yodo-yoduro de potasio (Iugol), con agitación hasta que un pequeño exceso produzca el característico color oscuro del yodo. Si se decoloran menos de 2 ml. de solución de yodo coloque el tubo de ensayo en baño maría a una temperatura de 60°C. Si se decolora el pequeño exceso de yodo presente, continuar la adición de la solución de yodo conservando el baño a 60°C, con agitación, hasta que

cual consiste en tratar la muestra con ácido yodhídrico concentrado para formar yoduro de metilo a expensas de los radicales metoxilo presentes en la lignina. El yoduro de metilo así obtenido se trata con nitrato de plata para precipitar yoduro de plata sólido, el cual se pesa y se obtiene el porcentaje de metoxilos presentes originalmente en la muestra. El procedimiento se describe en el a péndice II.d.

III.5.2. Modificaciones Moleculares a la Lignina.

Con objeto de observar el comportamiento fisicoquímico de la lignina, se le hicieron dos modificaciones moleculares: la primera consistió en eliminar los metoxilos de la molécula y la segunda en halogenar la molécula.

III.5.2.a. Eliminación de Radicales Metoxilo en la Lignina.

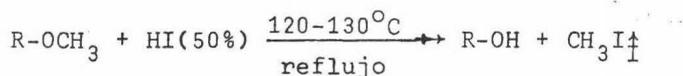
Los radicales metoxilo en la lignina están unidos a los núcleos bencénicos, por lo que, para eliminarlos hubo de tratar enérgicamente a la lignina con ácido yodhídrico concentrado. La técnica seguida fué similar a la usada en el método de Zeisel para la determinación de metoxilos. (ver sección III.5.1-).

El procedimiento utilizado fué el siguiente⁸⁷: En un matraz de 500 ml. se colocan 5 gramos de lignina y

250 ml. de HI al 50%, dicha mezcla se mantiene a reflujo durante 12 horas a una temperatura de 120-130°C . Después de este tiempo, considerado suficiente para remover la totalidad de radicales metoxilo, se procede a destilar el CH₃I generado en la reacción, el cual se recibe en una solución de AgNO₃ al 10%, para precipitarlo como AgI. Esto es necesario hacerlo, puesto que el yoduro de metilo es un gas tóxico. Una vez eliminada la totalidad de CH₃I generado, se procede a lavar la lignina demetoxilada con agua destilada, hasta eliminar por completo el ácido.

Mediante este procedimiento se eliminaron los radicales metoxilo de la lignina, sustituyéndolos por radicales hidroxilos.

Reacciones.-



Esta lignina modificada fue sometida a pruebas fisicoquímicas para observar los cambios sufridos en sus propiedades.

III.5.2.b Halogenación de los Radicales Hidróxilos Alifáticos de la Lignina.

Con objeto de observar el comportamiento fisico-químico de la lignina, se modificó su estructura química mediante la sustitución de los radicales hidróxilo de la cadena alifática por cloros. El procedimiento se describe en el apéndice II.e.

La lignina halogenada por este método se almacena en tolueno para preservar su reactividad. Posteriormente se somete a pruebas para determinar los cambios físico-químicos producidos por esta modificación. (Ver Sección III.6 y III.8).

III.6 Determinación de Solubilidades.

Las pruebas de solubilidad fueron hechas con dos tipos de disolventes: ácidos y alcalinos.

Como disolventes ácidos se emplearon ácido sulfúrico 1N, y HCl 1N, mientras que como disolvente alcalino se empleó NaOH.

Se empleó hidróxido de sodio como disolvente alcalino por ser un disolvente poderoso de la lignina; aún cuando se tuvieron que emplear soluciones bastante concentradas para disolver a la lignina pura, en cambio para

disolver la lignina halogenada fue suficiente emplear soluciones 1 normal.

El procedimiento que se siguió fue disolver muestras de 1 gramo en 100 ml. de disolvente, a concentraciones progresivamente mayores del disolvente, partiendo de soluciones 0.5 N hasta la concentración que diera una disolución satisfactoria y medible con exactitud.

La disolución se propició mediante calentamiento constante y agitación también constante, durante períodos de 24 horas.

Finalmente, se hicieron las pruebas con hidróxido de sodio y HCl exclusivamente, pues al inicio de las pruebas se hizo evidente, la solubilidad de la lignina en ácido sulfúrico, no efectiva.

Los resultados de estas pruebas se reportan en resultados preliminares. (Ver Sección IV.1.1)

III.7 Determinación del Peso Molecular a la Lignina de la Fibra de Coco.

Se intentó determinar el peso molecular de la lignina del coco mediante el método de la viscosidad intrínseca. Este método se basa en la correlación empírica

entre la viscosidad intrínseca y el peso molecular, mediante la ecuación (1)⁸⁸.

$$\{\eta\} = K'M^a \quad (1)$$

donde K' y a son constantes propias de cada polímero, las cuales se encuentran reportadas en la literatura. M es el peso molecular del polímero y η es la viscosidad intrínseca.

Se prepararon nueve muestras de solución de lignina de la fibra del coco con concentraciones de 0.09% a 0.01% usando como disolvente hidróxido de sodio 5 normal.

A cada muestra se le determinó su viscosidad en un capilar (No. 2C 178) a temperatura constante de 25°C. Estas viscosidades se grafican contra la concentración de las muestras y se obtiene finalmente la viscosidad intrínseca, como se muestra en la Figura 3.1. La viscosidad intrínseca así obtenida se sustituye en la ecuación (1) donde las constantes K' y a son conocidas y se despeja M , el peso molecular.

Los resultados se muestran en la Sección IV.1.1 .

III.8 Análisis Infrarrojo.

Se le aplicó el análisis de absorción infrarroja a las muestras de lignina pura, lignina demetoxilada y lig

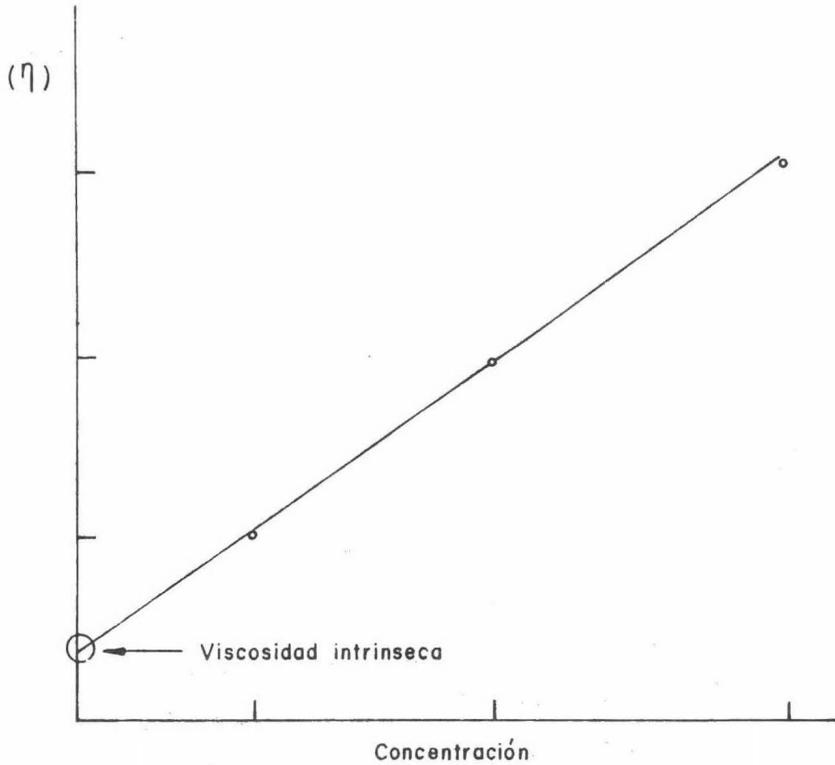


FIGURA 3-1 Gráfica de viscosidad vs. concentración para obtener la viscosidad intrínseca.

nina halogenada, para observar el efecto de las modificaciones hechas a la lignina. Se utilizó como disolvente, una pastilla de KBr. El rango de frecuencia en el que se practicó este análisis fue de $400-4000\text{ cm}^{-1}$. Este tipo de análisis se efectuó en la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química. Los resultados se presentan y discuten en la Sección IV.1.1.

III.9 Análisis Térmico Diferencial.

Se realizaron dos tipos de análisis térmico diferencial: Termogravimétrico (TGA) y calorimétrico (DSC).

Estas pruebas fueron efectuadas en un aparato 990 Thermal Analysis System de la Casa Dupont Instruments.

El objeto de estos análisis fue determinar la estabilidad térmica de las muestras, así como su pureza y capacidades caloríficas.

El análisis termogravimétrico consiste en medir las variaciones registradas en un peso dado de muestra mediante calentamiento a una velocidad constante programada de antemano. Se registran los cambios diferenciales que ocurren en el peso de la muestra en función de la temperatura. El aparato cuenta con un registrador que grafica simultáneamente la función de la temperatura y la derivada de dicha función, pudiéndose así leer directamente de las gráficas obtenidas, las temperaturas a las cuales se registran cambios de fase, transiciones físicas y descomposición de la muestra, determinándose así el ran-

de estabilidad térmica de la muestra con bastante exactitud.

El análisis calorimétrico de barrido es un método analítico térmico diferencial por el cual el valor de la ordenada a cualquier temperatura o tiempo dados es directamente proporcional al flujo de calor diferencial entre una muestra y un material de referencia, y en el cual el área integrada bajo la curva medida es directamente proporcional a la entrada calorífica diferencial total. El término "barrido" implica que la temperatura de la muestra y la referencia se varían durante la corrida con respecto a una función conocida del tiempo. En este análisis también se grafican simultáneamente la función y la derivada de la función, lo cual resulta sumamente útil para la lectura e interpretación correcta de las gráficas.

Los análisis efectuados y condiciones a que fueron corridas las diferentes muestras se detallan en la Tabla 3.1 .

III.10 Obtención de un Lignopolímero Termofijo.

A partir de las características obtenidas de la primera etapa sobre la lignina, el parénquima y la fibra, se decidió diseñar una serie de pruebas de polimerización en medio líquido y en seco. Así pues, esta sección la

TABLA 3-1

Condiciones a las que se realizó el Análisis
Térmico Diferencial.

Muestra	Atmósfera usada	Velocidad de calentamiento (°C/min)	<u>T.G.A.</u> Peso de la muestra (mg)	<u>D.T.A.</u> Peso de la muestra (mg)
Fibra (malla 40)	aire	20		
Parénquima (malla 20)	aire	20		
Lignina pura	aire	20	4.9	4.0
Lignina demetoxilada	aire	20	4.55	1.0
Lignina halogenada	aire	20	3.35	1.7

dividimos en dos partes, a saber: 1) Polimerización en medio líquido y 2) Polimerización en seco.

III.10.1 Polimerización en medio Líquido de Lignina Pura y Halogenada.

El objetivo de estas pruebas fue el provocar una condensación de los radicales hidróxilos alifáticos de la cadena de lignina con fenol y formaldehído. También se pretendió, que el cloro insertado en la molécula de lignina reaccionara con los reactivos mencionados y así llevarse a cabo la polimerización. El objetivo de tales pruebas no se logró.

Las pruebas se hicieron variando la temperatura y tiempo. Las temperaturas fueron de 90°C , 105°C , y 150°C y los períodos de tiempo fueron 12, 24, y 48 horas, hasta seis y ocho días en algunas pruebas.

Las relaciones en peso entre la lignina y los reactivos fueron de dos tipos diferentes. Dichas relaciones fueron: (1:2) y (2:1). Estas fueron aplicadas a todas las pruebas.

Las pruebas se presentan en las Tablas 3.2, 3.3 y 3.4 .

III.10.2 Pruebas de Polimerización en Seco.

Estas pruebas de polimerización en seco fueron diseñadas para eliminar la posible influencia del medio líquido.

TABLA 3-2

Pruebas de polimerización en medio líquido.

Prueba	Peso de lignina (g)	Peso de ac. adípico (g)	Relación	Volumen de tolueno (ml)	Volumen de sol. de NaOH 1N (ml)	Volumen de sol. de NaOH 5N (ml)	Volumen de HCl 1N (ml)	Alquil-fenol (g)	Formaldehído (ml)	Temperatura (°C)	Tiempo (hrs.)
1	0.5	1.0	1:2	5.0						105.0	24
2	0.5	1.0	1:2		5.0					105.0	24
3	0.5	1.0	1:2				5.0			105.0	24
4	1.0	0.5	2:1	5.0						105.0	24
5	1.0	0.5	2:1		5.0					105.0	24
6	1.0	0.5	2:1				5.0			105.0	24
7	0.5	1.0	1:2			5.0				110.0	24
8	0.5	1.0	1:2			5.0				110.0	168
9	0.5					5.0		1.0		110.0	144
10	0.5						5.0	1.0		110.0	24
11	0.5	1.0				5.0		0.5	6.0	110.0	144
12	0.5						5.0	1.0	6.0	110.0	48

TABLA 3-3

Pruebas de polimerización en medio líquido con lignina halogenada.

Prueba	Lignina halogenada (g)	Acido adípico (g)	Relación	Tolueno (ml)	NaOH 5N (ml)	HCl 1N (ml)	Temperatura (°C)	Tiempo (hrs.)
13	0.5	1.0	1:2	5.0			105.0	24
14	0.5	1.0	1:2		5.0		105.0	24
15	0.5	1.0	1:2			5.0	105.0	24
16	1.0	0.5	2:1	5.0			105.0	24
17	1.0	0.5	2:1		5.0		105.0	24
18	1.0	0.5	2:1			5.0	105.0	24
19	0.5	0.5	1:1		5.0		110.0	24
20	0.5	0.5	1:1		5.0		110.0	168
21	0.5	0.5	1:1			5.0	110.0	24
22	0.5	0.5	1:1			5.0	110.0	48

TABLA 3-4

Pruebas de polimerización en medio líquido con lignina pura.

Prueba	Peso de lignina (g)	Formaldehído al 37.0% (ml)	Alquifénol (g)	Relación	NaOH 5N (ml)	HCl 1N (ml)	Temperatura (°C)	Tiempo (hrs.)
23	0.5	6.0		1:2			105.0	24
24	0.5		1.0	1:2	5.0		105.0	24
25	0.5		1.0	1:2		5.0	105.0	24
26	0.5		1.0	1:2	5.0		105.0	24
27	0.5		1.0	1:2		5.0	105.0	24
28	1.0			2:1			105.0	24
29	1.0		0.5	2:1	5.0		105.0	24
30	1.0		0.5	2:1		5.0	105.0	24
31	1.0		0.5	2:1	5.0		105.0	24
32	1.0		0.5	2:1		5.0	105.0	24

En estas pruebas se añadió un cuarto parámetro, que fue la presión, además de la temperatura, el tiempo y la relación en peso de los reactivos.

Dichas pruebas se realizaron en una prensa hidráulica de 40 toneladas de capacidad especialmente diseñada para moldeo de plásticos a altas presiones y temperaturas⁸⁹. Tal prensa se encuentra en el Centro de Investigación de Materiales de la U.N.A.M.

El molde utilizado para la obtención de muestras se presenta en la Figura 3.2, con sus perspectivas dimensionales. Dicho molde del tipo macho-hembra es de acero inoxidable.

Las pruebas se hicieron por separado con fibra y parénquima de la cáscara de coco. Los reactivos utilizados fueron ácido oxálico, ácido adípico y hexametilentetramina.

Se hicieron 5 diferentes pruebas; estas fueron:

- a) Fibra (o parénquima) con ácido adípico.
- b) Fibra (o parénquima) con ácido oxálico.
- c) Fibra (o parénquima) con hexametilentetramina.
- d) Fibra (o parénquima) con ácido oxálico y hexametilentetramina.
- e) Fibra (o parénquima) con ácido adípico y hexametilentetramina.

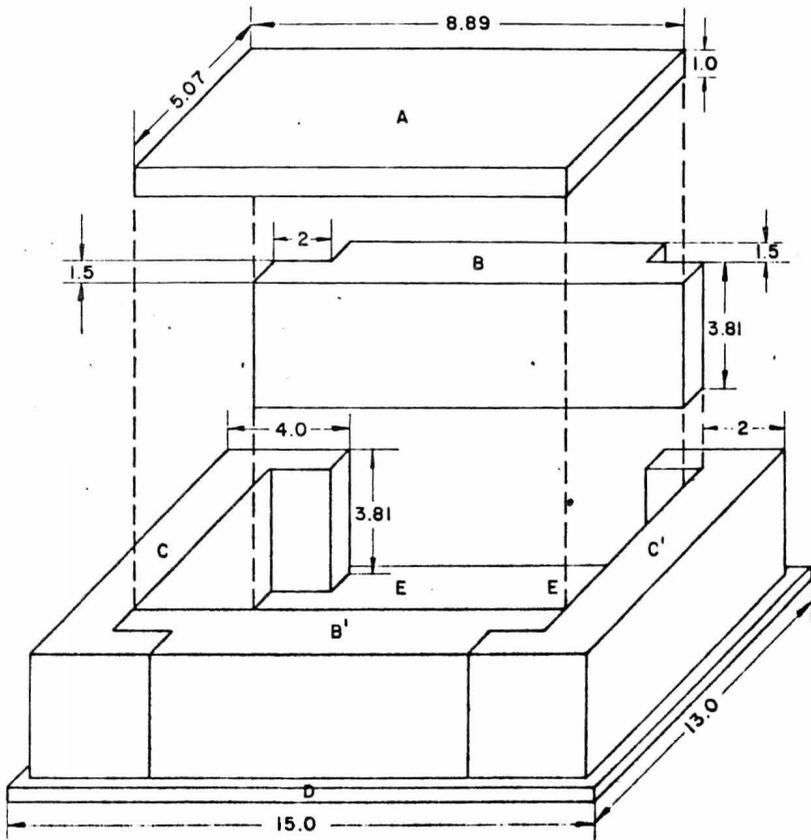


FIGURA 3-2 Molde de acero inoxidable utilizado en la preparación de las muestras.

Las pruebas a, b y c dieron un producto muy frágil, lo que no ocurrió con las pruebas d y e que dieron un producto sumamente resistente lo cual se puede ver en la sección de resultados finales. Por esto se decidió trabajar con mezclas de hexametilentetramina y diácido orgánico.

Se hicieron tres series de pruebas de moldeo. En la primera serie se fueron variando la temperatura, presión, tiempo y relación de los reactivos (Tabla 3.5), en la segunda serie se varió solamente la temperatura (Tabla 3.6) y en la tercera serie de pruebas, de acuerdo a los resultados obtenidos de las primera y segunda series, se trabajó con las mejores condiciones de operación (Tabla 3.7). Los resultados de las pruebas físico-mecánicas aplicadas a cada muestra de las tres series mencionadas se presentan en la Sección IV.2.2 .

TABLA 3-5.

Primera serie de pruebas de polimerización
en medio seco con fibra y parénquima.

PARENQUIMA

Prueba	Parénquima (g)	Acido adípico (g)	HMTA (g)	Presión (Kg/cm)	Tempe- ratura (°C)	Tiempo de curado (min.)
I	44.24	2.21	2.21	316.4	130.0	40
II	44.24	1.32	1.32	316.4	130.0	40

FIBRA

Prueba	Parénquima (g)	Acido adípico (g)	HMTA (g)	Presión (Kg/cm)	Tempe- ratura (°C)	Tiempo de curado (min.)
III	44.24	0.44	0.44	316.4	140.0	40
IV	44.24	0.44	0.44	316.4	140.0	40
V	44.24	0.44	0.44	316.4	150.0	40
VI	44.24	0.44	0.44	316.4	150.0	40

TABLA 3-6

Segunda serie de pruebas de polimerización en medio seco.

Prueba	Fibra (g)	Acido adípico (g)	HMTA (g)	Presión (Kg/cm)	Tempe- ratura (°C)	Tiempo curado (min.)
V	35.4	0.35	0.18	316.4	200.0	40
VI	35.4	0.35	0.18	316.4	200.0	40
VII	35.4	0.35	0.18	316.4	200.0	40
VIII	35.4	0.35	0.18	316.4	200.0	40

TABLA 3-7

Tercera serie de pruebas de polimerización en medio seco.

Prueba	Fibra (g)	Acido Adípico (g)	HMTA (g)	Presión (Kg/cm)	Tempe- ratura (°C)	Tiempo curado (min.)
A	44.24	0.44	0.44	316.4	140.0	40
B	44.24	0.44	0.44	316.4	140.0	40
C	44.24	0.44	0.44	316.4	140.0	40
D	44.24	0.44	0.44	316.4	140.0	40
E	44.24	0.44	0.44	316.4	140.0	40
F	44.24	0.44	0.44	316.4	140.0	40
G	44.24	0.44	0.44	316.4	170.0	40

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se muestran y analizan los resultados obtenidos a partir del trabajo experimental, detallado en el capítulo anterior.

Estos resultados se han dividido en preliminares y finales para subrayar las diferentes etapas de este trabajo, la primera etapa comprende la caracterización físico-química de la lignina empleada y de las tentativas fallidas de obtención de un lignopolímero termofijo, y la segunda etapa comprende la obtención del producto deseado y la determinación de sus propiedades y características más importantes.

A partir del análisis de resultados se discuten las posibles aplicaciones y utilidad del producto obtenido en base a sus propiedades y características, comparándolas a las de algunos productos homólogos existentes en el mercado.

IV.1 Resultados preliminares.

En esta sección se discuten los resultados obtenidos en la caracterización de la lignina y en las pruebas

bas de polimerización en medio líquido.

IV.1.1 Caracterización de la lignina.

Aquí se han incluido el análisis cuantitativo del mesocarpio del coco para determinar su contenido de lignina, la identificación de la lignina en los lotes obtenidos para trabajo experimental (ver Sección III.2), y la determinación de la pureza de dichos lotes. Por razones prácticas, los cálculos empleados en los análisis cuantitativos se presentan en el apéndice IV.

a) Determinación cuantitativa de lignina en el mesocarpio del coco.

Para la determinación cuantitativa de la lignina se eligió el método standard TAPPI (TAPPI Std. T13. m.54) descrito en la Sección III.3 por ser uno de los mas confiables, y que además ha sido sugerido por Petrea⁸ como el mas apropiado para determinaciones de lignina en plantas anuales como el cocotero.

Este método señala tres pre-extracciones selectivas que permiten cuantificar, de un modo general, la presencia de materiales no carbohidratos en el mesocarpio, y que pueden interferir en la determinación si no son extractados lo mas completamente posible (ver Sección II.3.1).

En este análisis se emplearon muestras de tres fracciones del mesocarpio molido y tamizado, a saber: parénquima, fibra y polvo, que corresponden respectivamente a producto tamizado de las mallas números 20,40 y 150.

Este criterio de análisis obedece a que, como se señaló anteriormente (ver Sección III.3), es de esperarse que la lignina no se encuentre distribuída uniformemente en el mesocarpio, sino que se encuentre mayormente en el parénquima, que es el elemento que une las fibras esencialmente celulósicas de la corteza. Al analizar una muestra de polvo (malla 150) se esperó determinar el promedio del contenido lignítico en la fibra y parénquima juntos (pulverizados).

Los resultados se muestran en la Tabla 4-1, y los cálculos correspondientes en el Apéndice III (Tabla III-1).

En los resultados mostrados en la Tabla 4-1 puede verse que el contenido lignítico en el parénquima es tres veces mayor que el contenido lignítico en la fibra, lo cual confirma las suposiciones hechas respecto a la naturaleza esencialmente celulósica de las fibras y esencialmente lignítica del parénquima. El contenido de lignina de la muestra de polvo, malla 150, es de 13.6 %, siendo

mucho mas cercano al contenido de lignina en la fibra que en el parénquima. Para explicar esto, se determinó la proporción de fibra y parénquima en el mesocarpio, encontrándose que contiene aproximadamente un 43% de parénquima y un 57% de fibra. En esta distribución el contenido lignítico en el polvo de malla 150 sería de aproximadamente 21.1%, la diferencia con el resultado obtenido de 13.6%, debe pues, explicarse en términos de un mayor contenido de fibra pulverizada en el polvo de malla 150. Esto puede también explicarse por la naturaleza semejante al corcho del parénquima, lo cual dificulta su pronta pulverización, resultando así que aumenta el contenido de fibra pulverizada en el polvo de malla 150, disminuyendo su contenido lignítico al 13,6% como puede verse en la Tabla 4-1.

Independientemente del resultado obtenido con el polvo de malla 150, el cual resulta afectado por la eficiencia de la molienda, conociendo la distribución de fibra-parénquima con el mesocarpio y sus respectivos contenidos ligníticos, se puede estimar un promedio del contenido de lignina en el mesocarpio del coco. Este contenido promedio es del 21.1 %, lo que ratifica la conveniencia de emplear este material para la obtención de lignina y lignopolímeros termofijos.

TABLA 4-1

Análisis cuantitativo en el mesocarpio del coco.

	FIBRA (MALLA 40) %	PARENQUIMA (MALLA 20) %	POLVO (MALLA150) %
HUMEDAD	9.00	10.00	9.00
TANINO CATECOLES	20.00	15.00	
RESINAS,GRASAS	11.23	2.00	
CARBOHIDRATOS	22.38	13.00	
MATERIALES SOLUBLES	26.39	25.5	
LIGNINA	11.00	34.50	13.16

TABLA 4-2

Resultados de las pruebas para carbohidratos aplicadas a la lignina extraída del coco.

PRUEBA	RESULTADO
Benedict	Negativo
Tollens	Negativo
Yodoformo	Negativo
2,4-Dinitrofenil- hidrazina	Negativo

b) Identificación de lignina.

En la sección III.2 se describe el procedimiento empleado (hidrólisis con HCl conc.) para la obtención de lotes de lignina que se usó en la etapa experimental. Este procedimiento da una lignina sumamente reactiva, de la cual se tomaron muestras para su identificación por medio de la reacción de floroglucina en HCl, descrita en la sección III.2.1. Al realizar esta prueba se obtuvo un resultado positivo. Es decir, se obtuvo un color rojo. Debe hacerse notar, sin embargo, que esta coloración brillante como la que se obtiene en muestras de lignina procedente de maderas blandas. Esto debe explicarse en función de la diferente estructura química de la lignina procedente del coco (ver SECCIÓN II.2.2), lo que conduce a pensar en una menor concentración de grupos coniferil-aldehídos en la macromolécula de lignina procedente del coco con respecto a la lignina procedentes de maderas blandas.

Estos grupos coniferil-aldehídos son los responsables de la reacción colorida de floroglucina en HCl, como se vió en la sección II.3.1.

De cualquier manera, el resultado positivo de esta prueba confirma la naturaleza lignítica de los lotes obtenidos.

c) Pruebas de carbohidratos.

Se hicieron pruebas de carbohidratos a los lotes de lignina obtenidos para determinar la pureza de los mismos.

Debe señalarse aquí que, debido a que las preparaciones de lignina son productos amorfos, no están sujetas a los criterios usuales de pureza, por lo que no se puede tener la absoluta certeza de que una preparación esté enteramente libre de contaminantes.

La pureza de un lote depende grandemente de la eficiencia con que se lleven a cabo las extracciones para liberar el polvo de coco de materiales extraños- grasas, resinas, taninos, ácidos orgánicos y aceites volátiles- que puedan ser aislados como una parte inseparable de la lignina, o inclusive puedan formar productos de condensación con la lignina durante el proceso de obtención (ver SECCIÓN II.2.3).

Así pues, las pruebas de carbohidratos solamente detectan la presencia de materiales carbohidratos que no hayan sido hidrolizados durante el proceso de obtención descrito en la sección III.2.

Las pruebas realizadas y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.2.

Puede verse que todas las pruebas resultaron negativas, lo que quiere decir que en los lotes no había carbohidratos contaminantes.

Los resultados negativos de las pruebas de Benedict y Tollens indican que no hay azúcares reductores -todos los monosacáridos (aldosas o cetosas) y muchos disacáridos (la sucrosa es una excepción notable)- ni aldehídos alifáticos o aromáticos. La prueba de Benedict determina exclusivamente aldehídos alifáticos y azúcares reductores, y la prueba de Tollens determina aldehídos alifáticos y aromáticos, además de azúcares reductores.⁸⁷

La prueba del yodoformo determina metilcetonas, y el resultado negativo indica la ausencia de estas.

La prueba con 2,4, dinitrofenilhidrazina determina cetonas y aldehídos alifáticos y aromáticos, y su resultado negativo indica la ausencia de estos.

Debe señalarse que estas pruebas se realizaron para determinación cualitativa exclusivamente, puesto que la concentración de carbohidratos contaminantes, de haberlos, necesariamente sería pequeña debido a la fuerte hidrólisis realizada.

Sin embargo, la sensibilidad de estas pruebas es bastante buena, pudiendo detectar concentraciones de carbohidratos de 0.1%, por lo cual se puede concluir que los lotes no estaban contaminados y que la hidrólisis efectuada fue completa.

d) Determinación de radicales metoxilos.

En la sección II.2.2 se menciona la presencia de radicales metoxílicos en las ligninas procedentes de maderas duras y de angiospermas monocotiledóneas como el cocotero. Para determinar cuantitativamente el contenido metoxílico de la lignina obtenida del coco se empleó el método de Zeisel (ver Sección III.5.1), el cual arrojó un contenido de 13.33% en peso de radicales metoxilos. Es decir, existen 0.1333 gramos de radicales metoxilos (CH O-) por gramo de lignina. Los cálculos respectivos se encuentran en el apéndice III.2.

Este contenido de radicales metoxílicos es bastante elevado y puede influir en la reactividad de la lignina ofreciendo un impedimento esférico para reacciones de condensación con las cadenas laterales alifáticas de la macromolécula de lignina.

Esto puede resultar en la necesidad de emplear

condiciones de reacción mas drásticas que las que se necesitarían con un menor contenido de radicales metoxilos.

Los radicales metoxilos unidos al anillo bencénico son muy poco reactivos por sí mismos. Esto puede verse también de las drásticas condiciones empleadas en su de terminación por el método de Zeisel.

Los resultados del análisis se reportan en base gra vimétrica, y no molar como sería deseable, debido al carácter sumamente dudoso de las determinaciones experimta les que se hicieron para obtener el peso molecular de la lignina extraída del coco.

e) Halogenación.

El procedimiento de halogenación de muestras de la lignina obtenida, descrito en la Sección III.5.2.b, se llevó a cabo con el fin de verificar la reactividad de los radicales oxhidrilos de las cadenas alifáticas late rales de la macromolécula de lignina.

Esto reviste un particular interés, debido a que las reacciones de condensación que se persiguen para la obtención de lignopolímeros termofijos, deben llevarse a cabo fundamentalmente con estos radicales.

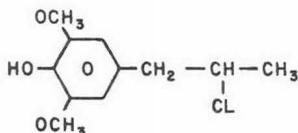
La reacción consiste en la sustitución de los radi cales oxhidrilos alifáticos por cloros, de manera que los

monómeros de 3,5-dimetoxi-4-hidroxifenilpropanol se transforman en 3-cloro-1,3,5-dimetoxi-4-hidroxifenilpropano. Desafortunadamente no fué posible cuantificar directamente en esta reacción el grado de halogenación, debido a que se usó una solución acuosa de HCl saturada de HCl gaseoso, lo cual hizo muy difícil una medición adecuada del consumo de HCl en la reacción (el $ZnCl_2$ solo actúa como catalizador). Aunque esto podría haberse hecho mediante una posterior determinación de los radicales Cl en la lignina halogenada, se prefirió medir los cambios sufridos en las propiedades físicas tales como índice de solubilidad, absorción infrarroja y estabilidad térmica de la lignina halogenada con respecto a la lignina inicialmente pura.

Debe hacerse notar que la halogenación puede afectar también las insaturaciones y los grupos aldehídicos y cetónicos presentes en la macromolécula de lignina (ver sección II.3.3), pero su efecto es menor, puesto que la gran mayoría (70%) de enlaces entre unidades monoméricas son enlaces fenil-alquil, y los grupos cetónicos y aldehídicos se generan principalmente de las uniones alquil-fenol entre unidades monoméricas (ver sección II.3.1).

El primer cambio notorio en la lignina halogenada fué el color, que pasó de café claro a café muy oscuro, ligeramente verdoso. Los demás cambios notados en la

dades físicas, algunas de ellas notables, se discuten más adelante.



3,5-dimetoxi-4-hidroxifenilpropano(2 cloro).

f) Índices de solubilidad.

Los resultados de las pruebas de solubilidad efectuadas con disolventes ácido y alcalino a muestras de lignina pura y lignina halogenada se muestran en la Tabla 4.3. Los datos están dados como porcentaje en peso de material disuelto a las condiciones de la prueba especificada en la sección III.6.

De los resultados se ve que la lignina pura requiere una alta concentración de álcali para ser disuelta en proporciones apreciables. En la sección III.3 ya se había mencionado la necesidad de condiciones drásticas para solubilizar la lignina.

TABLA 4-3

Indice de solubilidad de lignina pura y lignina halogenada en disolventes ácidos y alcalino.

Los porcentajes están dados en peso.

D I S O L V E N T E			
MUESTRA	NaOH 1N	HCl 1N	H ₂ SO ₄ 1N
Lignina pura	50.0%	2.31%	insoluble
Lignina halogenada	57.0%	insoluble	insoluble

Es notoria la mayor solubilidad de la lignina halogenada, la cual se disolvió hasta un 57% en NaOH 1 normal, mientras que la lignina pura que se trató de disolver en NaOH 1 normal, resultó muy poco soluble, aún con agitación y calentamiento. También ligeramente soluble en HCl 1 normal resultó la lignina halogenada, mientras que la lignina pura resultó completamente insoluble. La insolubilidad en ácido sulfúrico uno normal fué el único factor inalterable.

En general, la lignina extraída del coco resulta menos soluble que la lignina de maderas blandas extraída en el proceso Kraft con soluciones alcalinas de concentraciones 1 a 2 N.⁸.

El notable aumento de solubilidad en hidróxido de sodio de la lignina halogenada, así como su ligera solubilización en HCl 1 N., son un índice del grado de halogenación alcanzado. Es posible así deducir que los radicales OH- alifáticos de las cadenas laterales de la macromolécula de lignina tienen reactividad química bastante aceptable, sugiriendo la factibilidad de llevar a cabo reacciones de condensación para la obtención de lignopolímeros termofijos.

La solubilidad de la lignina en solventes orgánicos no se trató de determinar aquí por no ofrecer un interés fundamental para el desarrollo de este trabajo, puesto que no se emplean métodos de extracción basados en la

solubilización de lignina (métodos indirectos). Dichos métodos y solubilización de lignina en solventes orgánicos se discuten brevemente en la sección II.3.1.2.

En la sección II.3.1.1 se habla de lignina soluble en ácido sulfúrico, pero a condiciones mucho más drásticas que las empleadas en estas pruebas, por lo que la solubilidad en ácido sulfúrico 1 N. fué prácticamente nula.

g) Determinación de Peso Molecular.

Como se mencionó en la sección III.7, esta determinación se hizo usando una correlación empírica entre el peso molecular y la viscosidad intrínseca.

La viscosidad intrínseca, o más correctamente, número de viscosidad límite está definido por la ecuación ⁸⁸. número 2.

$$\{\eta\} = (\eta_{sp}/C)_{c=0} \quad (2)$$

donde c es la concentración de la solución y η_{sp} la viscosidad específica, definida por:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_c - \eta_s}{\eta_s} \quad (3)$$

η_s es la viscosidad del solvente (NaOH 6 N.) y η_c la viscosidad de la solución de lignina en NaOH 6 N. a una con

centración determinada, y son las cantidades determinadas experimentalmente.

η_s se considera igual a t_s , el tiempo de flujo del solvente en el viscosímetro. η_c se considera igual a t_c , el tiempo de flujo de la solución en el viscosímetro para cada concentración, haciéndole una pequeña corrección (Δt) por la temperatura y las características del viscosímetro empleado.

Los datos y mediciones se muestran en la Tabla 4.4. En la figura 4.1 se muestra una grafica de $\eta_c - \eta_s / \eta_s C$ contra concentración, y la recta obtenida es extrapolada hasta $C=0$. De acuerdo a su definición, el valor de la viscosidad intrínseca corresponde a la interacción de la recta obtenida con el eje de las coordenadas. De la Figura 4.1 tenemos que $[\eta] = 60$.

De la relación de $[\eta]$ con el peso molecular para polímeros lineales⁹³, tenemos la ecuación de Mark-Howink:

$$[\eta] = K' M_v^a \quad (4)$$

donde M_v es el peso molecular del polímero. Las constantes K' y a son funciones del solvente y del tipo de polímero. Estas constantes se encuentran reportadas en la literatura para muchos polímeros conocidos, pero no se encontraron valores reportados para la lignina. Debido a esto

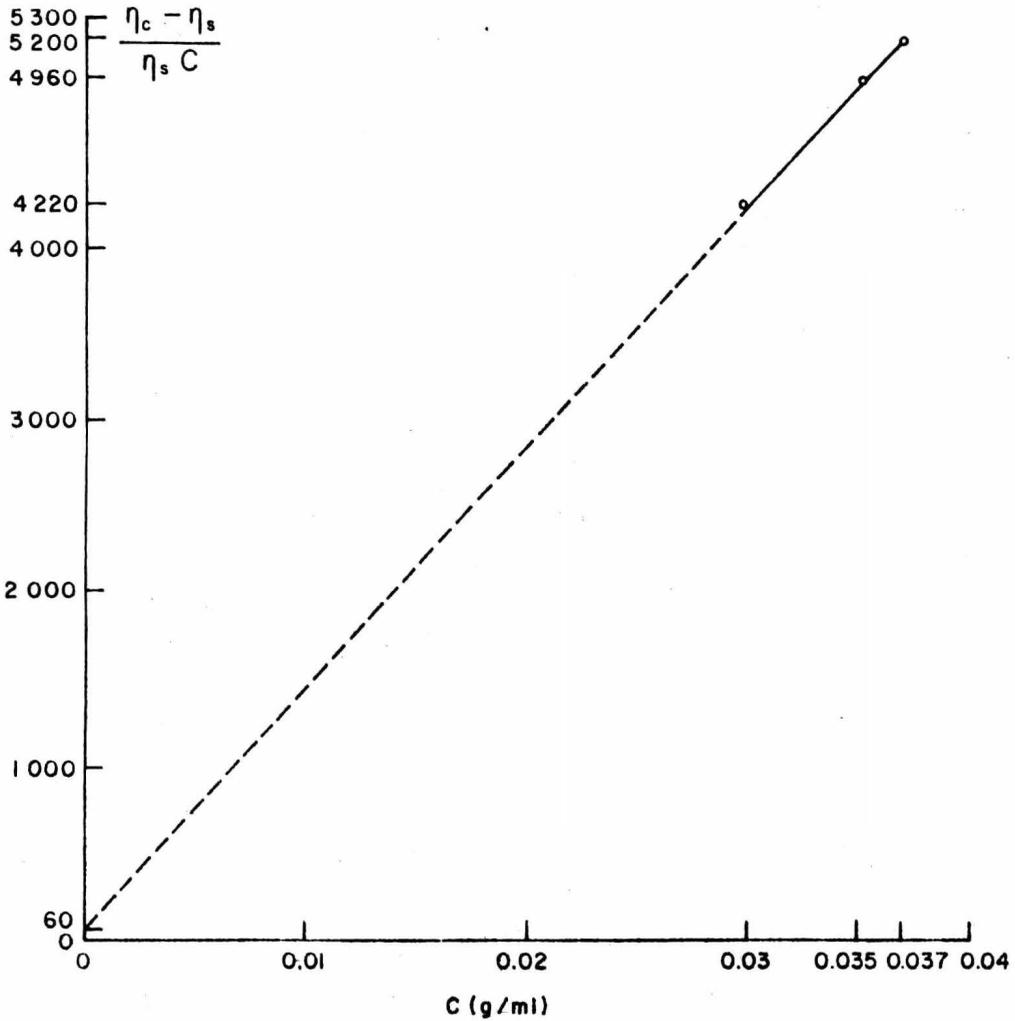


FIGURA 4-1 Gráfica de $\eta_c - \eta_s / \eta_s C$ vs. Concentración para la determinación de la viscosidad intrínseca.

se tuvieron que hacer algunas consideraciones para obtener un peso molecular aproximado. Para polímeros plegados al azar, y para condiciones de solución ideal, las constantes \underline{a} y $\underline{K'}$ son iguales a 0.5. Considerando las anteriores condiciones válidas para la lignina y sus soluciones empleadas, se obtiene el peso molecular de la siguiente manera.

$$[\eta] = K' M_v^a$$

$$[\eta] = 60 \quad K' = 0.5 \quad a = 0.5$$

$$M_v^a = \frac{[\eta]}{K'} \quad , \quad M_v = ([\eta]/K')^{1/a}$$

$$M_v = (60/0.5)^2 = 14400$$

Debe señalarse que este resultado es solamente aproximado para condiciones de idealidad, y por lo tanto debe tomarse como un índice del rango en que se debe localizar el peso molecular.

Respecto a las consideraciones hechas para los valores empleados de las constantes $\underline{K'}$ y \underline{a} , cabe hacer algunos comentarios sobre su grado de error.

La lignina es un polímero termoplástico, pero no estrictamente lineal, puesto que tiene ramificaciones laterales que no son solo alifáticas sino también aromáticas (ver sección II.3.3) lo que le da una configura

TABLA 4-4

Datos y mediciones para la determinación del
Peso Molecular.

C (g/ml)	t (seg.)	η_c	η_{cC}	$\eta_c - \eta_s$	$\eta_c - \eta_s / \eta_{sC}$
0.030	487	486.953	0.06450	271.953	4216.33
0.033	580	579.953	0.07095	364.953	5143.80
0.035	586	585.953	0.07525	370.953	4929.66
0.036	616	615.953	0.07740	400.953	5180.27
0.037	629	628.953	0.07955	413.953	5200.15

$$\eta_c = t_c = t - \Delta t$$

$$\eta_s = t_s = 215 \text{ seg.}$$

$$\Delta t = 0.12 / 0.1035 \quad T = 0.12 / 0.1035(25) = 0.046376 \text{ (factor de corrección)}$$

$$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

ción espacial voluminosa; sin embargo, esto mismo permite considerarlo como un polímero plegado o enrollado al azar.

La concentración de lignina en la disolución alcalina es bastante baja como para considerar una aproximación regular de la suposición de solución ideal, aunque el solvente por sí mismo no constituya una concentración ideal por su alta concentración (6 N).

En cuanto al peso molecular obtenido, es razonable si se consideran los pesos moleculares obtenidos para ligninas procedentes de maderas extractadas con solventes orgánicos y álcalis (ver sección II.3.3).

h) Análisis Infrarrojo.

Este análisis, como se especificó en la sección III.8, se llevó a cabo usando como solvente KBr en pastilla.

El espectro obtenido para la lignina pura se muestra en las Figuras 4.2 y 4.3. De las figuras puede verse que las bandas más fuertes son las que indican la presencia de radicales OH de alcoholes y fenoles, dobles enlaces etilénicos y anillos aromáticos.

La presencia de radicales OH de alcoholes y fenoles se denota por una fuerte banda ancha en la frecuencia

3600-3200 cm^{-1} . Una banda fuerte a 1640 cm^{-1} señala la presencia de dobles enlaces etilénicos. A 1520 cm^{-1} una banda identifica a los anillos bencénicos.

Entre 1500-1400 cm^{-1} aparece una banda donde se indica la presencia de un triplete de acuerdo a estudios anteriores⁸.

En el rango de 1080-1300 cm^{-1} aparecen 4 bandas muy débiles y anchas. Este rango de frecuencia es característico del grupo carbonilo presente en alcoholes, éteres y esterres y también se señala su presencia en estudios anteriores⁸.

En el estudio de Kawamura e Higuchi mencionado en la sección II.3.2.2, se indica la presencia de 5 bandas intensas en el rango de 1300-1100 cm^{-1} .

En este resultado aparecen 5 bandas muy débiles en el rango de 1040-1300 cm^{-1} , incluidas las 4 bandas características del grupo carbonilo mencionadas anteriormente.

También se ha señalado en estudios anteriores⁸ la presencia de 2 bandas en la frecuencia 850-800 cm^{-1} para espectros de ligninas de maderas blandas, pero en el espectro obtenido para la lignina del coco no aparece nada en este rango.

Debe señalarse que la baja intensidad y anchura de las bandas que aparecen en el rango $1300-1040 \text{ cm}^{-1}$ puede deberse a la sobreposición de bandas diferentes (tonos armónicos), o bien, a impurezas contenidas en la muestra.

El espectro para la lignina demetoxilada se muestra en las Figuras 4.4 y 4.5. De las figuras se observa que las 5 bandas intensas características de la lignina, en el rango de frecuencia de $1300-1100 \text{ cm}^{-1}$, en la lignina demetoxilada, no se presentan. Por lo que respecta a las demás bandas características de la lignina, no se nota variación alguna.

El espectro de la lignina halogenada mostrado en las Figuras 4.6 y 4.7, al igual que la lignina demetoxilada, no muestra las cinco bandas características entre el rango $1100-1300 \text{ cm}^{-1}$.

En la frecuencia $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$, donde aparece la banda característica de los radicales hidroxilos, el pico de esta banda se ve reducida, es decir, que hubo cambio en el espectro de absorción en dicho rango de frecuencia. Esto indica que realmente hubo sustitución de radicales hidroxilos por radicales cloro en la macromolécula de lignina. En cuanto a las otras bandas peculiares de la lignina, no se vieron afectadas por la halogenación.

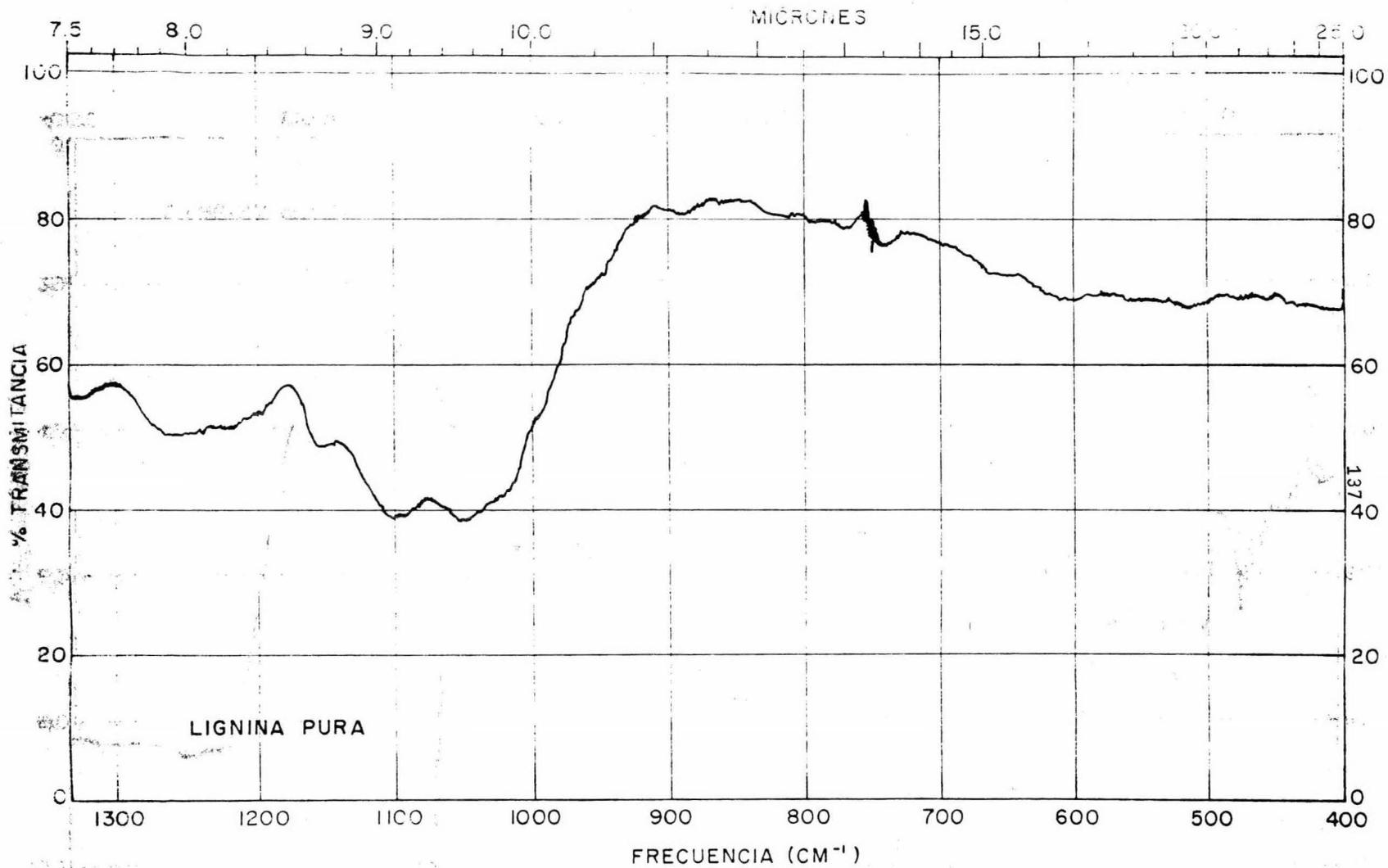


FIGURA 4-2 Espectro infrarrojo para la lignina pura.

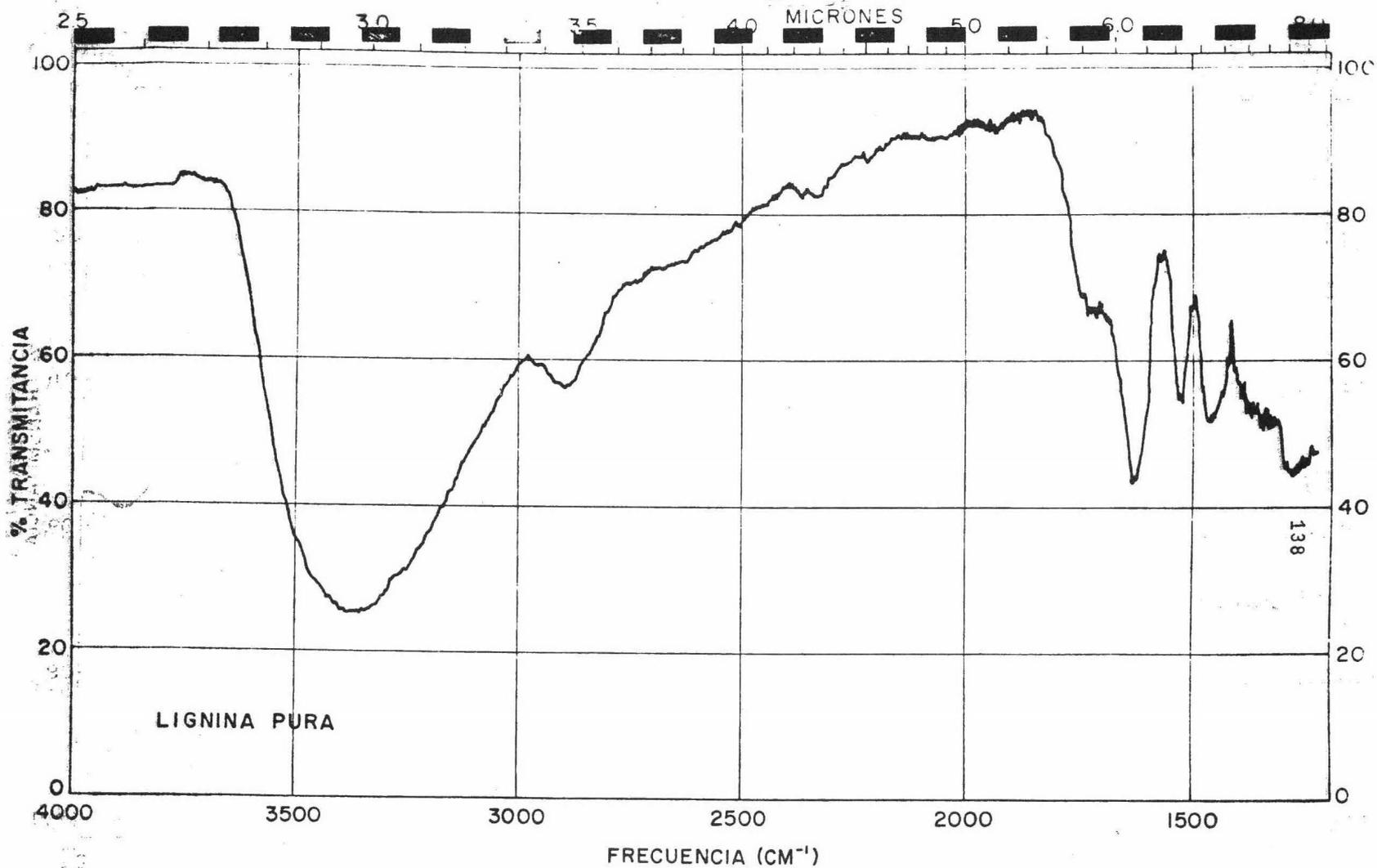


FIGURA 4-3 Espectro infrarrojo para la lignina pura.

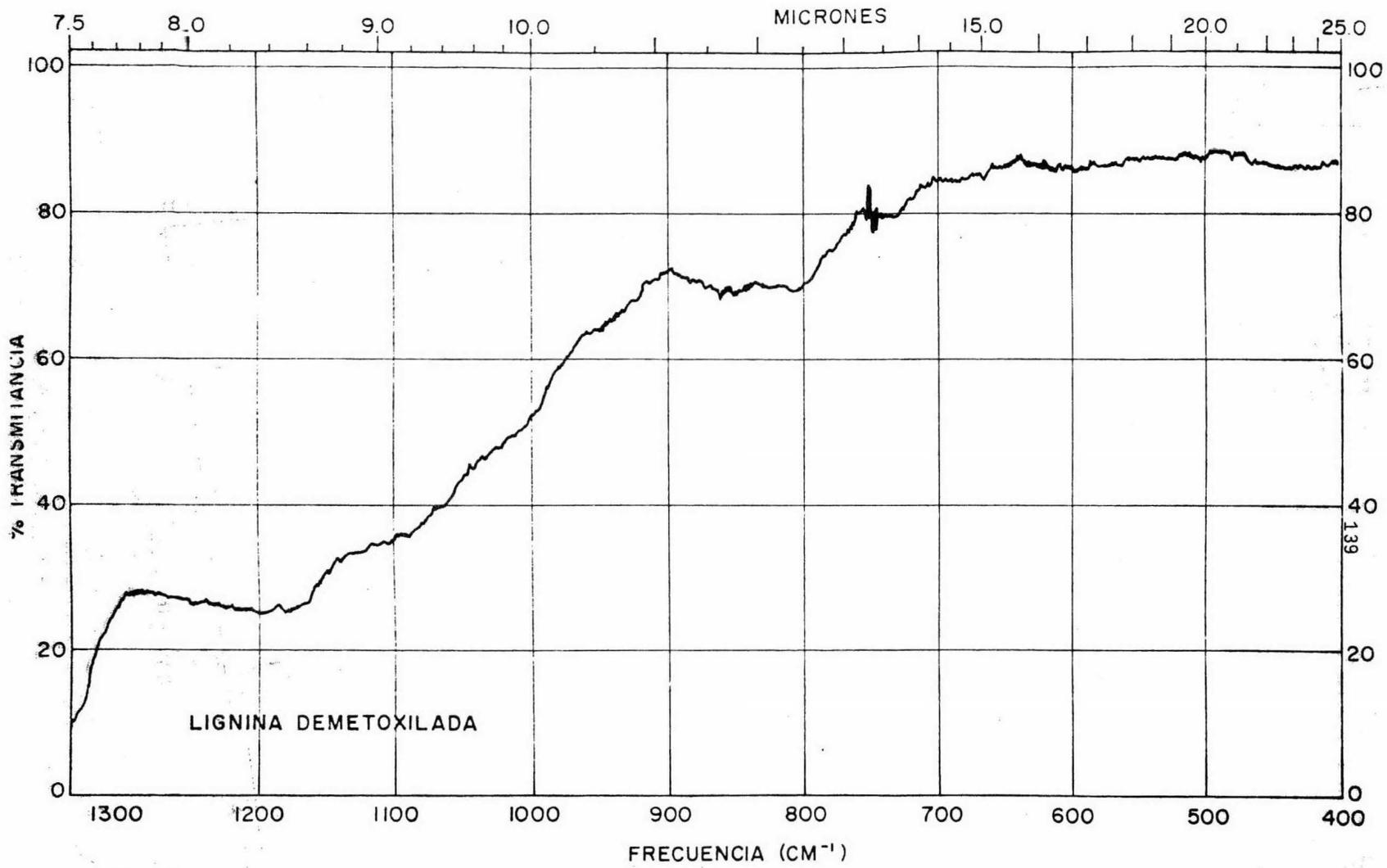


FIGURA 4-4 Espectro infrarrojo para la lignina demetoxilada

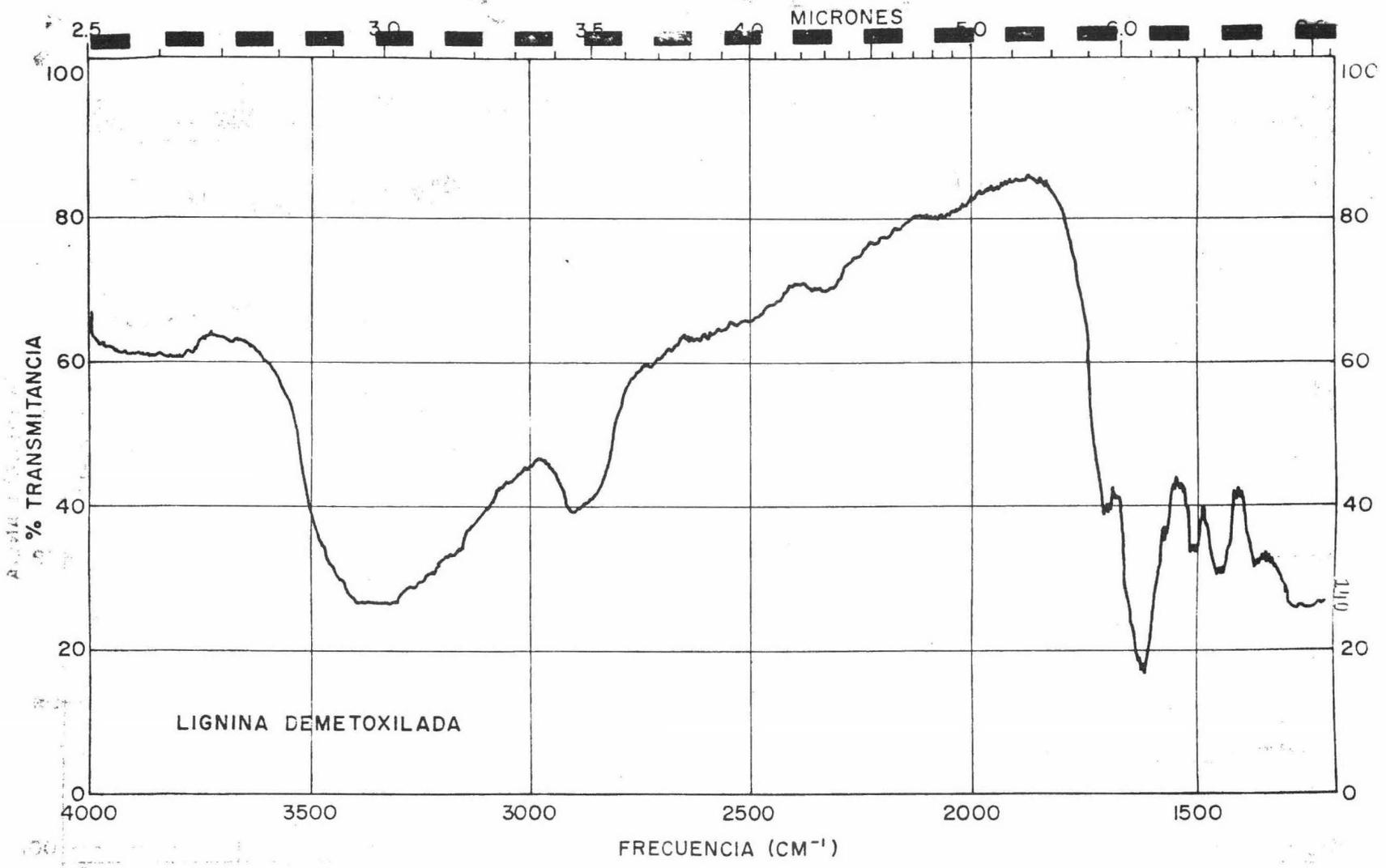


FIGURA 4-5 Espectro infrarrojo para la lignina demetoxilada.

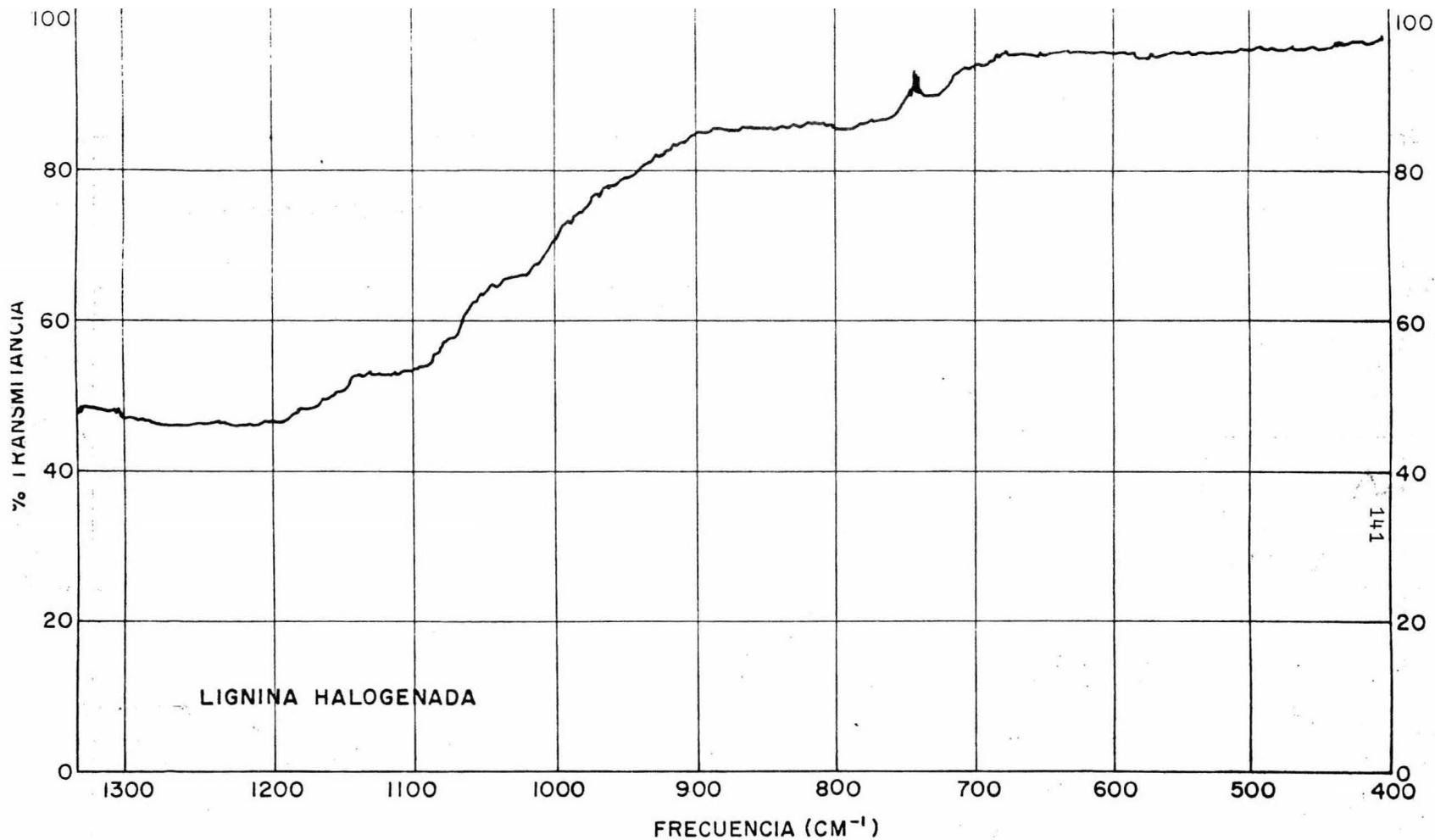


FIGURA 4--6 Espectro infrarrojo de la lignina halogenada.

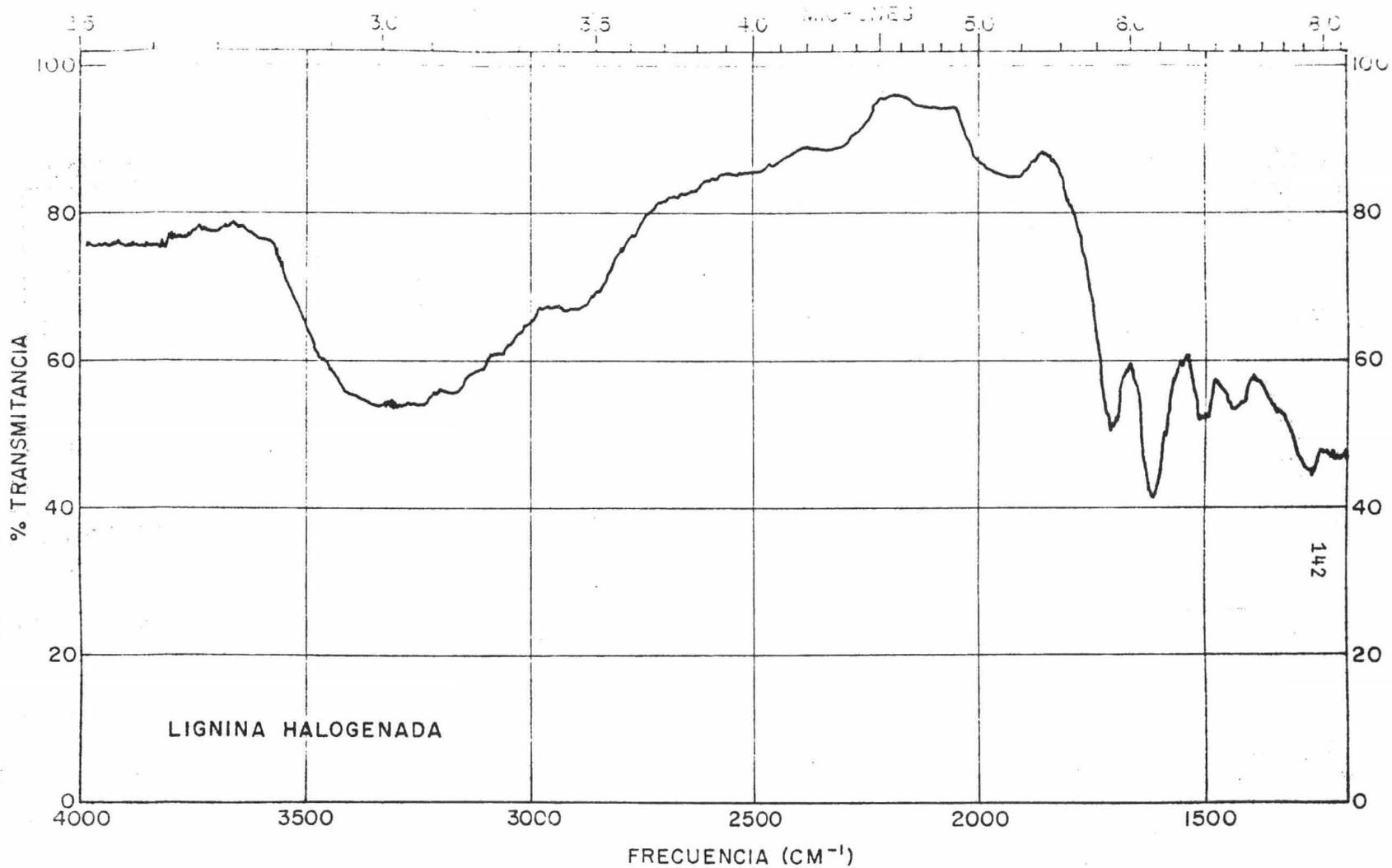


FIGURA 4-7 Espectro infrarrojo de la lignina halogenada.

IV.1.1.i Análisis Térmico Diferencial.

Los datos que se obtuvieron de los análisis termogravimétrico (TGA) y calorimétrico diferencial de barrido (DSC), que se practicaron a las muestras de lignina pura, lignina demetoxilada, lignina halogenada, fibra de coco (malla 40) y parénquima (malla 20), fueron el rango de estabilización, temperatura de transición, pérdida de peso y capacidad calorífica. Estos se presentan a continuación.

Rango de estabilización.- En la Tabla 4.5 se dan los valores del rango de estabilización de las muestras antes mencionadas. El rango de estabilización es aquel en donde el peso de la muestra no disminuye al aumentar la temperatura de la muestra. En la Tabla 4.6, se nota que el rango de estabilización de la lignina demetilada es mas estrecho que el de la lignina pura. Esto es un indicador de que la molécula de lignina se ve afectada en su estabilidad térmica, por la demetoxilación. En cambio, con la lignina halogenada sucede lo contrario, pues si se observa su rango de estabilización (Tabla 4.5), los límites inferior y superior son mas altos, lo que significa que la halogenación favorece la estabilidad de la macromolécula de lignina.

Los análisis a las muestras de fibra de coco y parénquima, aportaron resultados (Tabla 4.5) significati-

vos acerca de la presencia de lignina en estas. Al comparar estos resultados con el de la lignina pura, encontramos una gran similitud entre los rangos de estabilización de esta y del parénquima, lo que no sucede con la fibra. Estos resultados confirman que el parénquima tiene como componente predominante lignina, como se observó en los datos arrojados por el análisis cuantitativo practicado al parénquima (Ver Sección IV.1.1.a). .

Temperatura de Transición.- Mediante el análisis calorimétrico diferencial de barrido, se obtienen las temperaturas de transición de la muestra. Las temperaturas de transición indican cambios de fase o cambios formológicos o morfológicos o degradación térmica.

En la Tabla 4.6 se reportan los datos de temperaturas de transición. Como se puede ver de esta tabla , la demetoxilación en la molécula de lignina, afecta su temperatura de transición reduciéndola en aproximadamente 16% en relación a la lignina pura.- también, al halogenar la lignina se reduce un 7% dicha temperatura. Es decir, que ambas modificaciones provocan que la macromolécula de lignina sufra un cambio a menor temperatura.

Por lo que respecta a la fibra y el parénquima, las temperaturas de transición son aún mas bajas, debido a

TABLA 4-5

Rangos de estabilización obtenidos del análisis térmico.

MUESTRA	RANGO DE ESTABILIZACION (°C)
Lignina pura	100-225
Lignina demetoxilada	100-180
Lignina halogenada	150-270
Fibra (malla 40)	68 -210
Parénquima (malla 20)	100-200

TABLA 4-6

Temperaturas de transición obtenidas del análisis térmico.

MUESTRA	TEMPERATURA DE TRANSICION (°C)
Lignina pura	335.0
Lignina demetoxilada	280.0
Lignina halogenada	310.0
Fibra de coco	305.0
Parénquima de coco	300.0

TABLA 4-7

Pérdida de materia en las muestras obtenida por análisis termogravimétrico.

MUESTRA	RANGO DE TEMPERATURA (°C)	PERDIDA DE PESO (%)
Lignina pura	200-250	15.55
	250-300	33.43
	300-360	100.00
Lignina demetoxilada.	200-250	8.59
	250-300	10.81
	300-350	22.11
	350-425	100.00

TABLA 4-8

Flujos diferenciales aportados por el análisis térmico diferencial de barrido.

MUESTRA	FLUJO DIFERENCIAL DE CALOR (mcal/sec)
Lignina pura	3.47
Lignina demetoxilada	3.111
Lignina halógenada	3.32
Fibra de coco	3.242
Parénquima de coco	2.894

que las ceras, grasas y azúcares que contienen la fibra y el parénquima tienen temperaturas de transición bajas. Dicha temperatura es mayor en la fibra que en el parénquima debido a su alto contenido en los componentes mencionados, como lo demuestran los datos de análisis cuantitativo (Ver Sección IV.1.1.a) .

Pérdidas de materia.- El análisis térmico también indica el efecto de la temperatura en el peso de la muestra. En la Tabla 4.7 se presentan las pérdidas de materia en las muestras. La lignina halogenada tienen variaciones de peso mas lentas que las de las ligninas pura y demetoxilada, y alcanza temperaturas mas altas debido a que los halógenos insertados en la macromolécula de lignina forman una barrera protectora en esta.

Calor Específico.- La determinación del calor específico se hace mediante la aplicación del análisis térmico diferencial de barrido. Para esto se comparan las áreas de la muestra problema y la muestra de referencia, y se obtiene la diferencia del desplazamiento en el eje X entre las dos corridas. Los flujos diferenciales de calor de las muestras se presentan en la Tabla 4.8 .

IV.1.2 Pruebas de polimerización en medio líquido.- Las pruebas de polimerización que se hicieron con la lignina pura y halogenada en diferentes condiciones y con diferen

tes reactivos para formar un polímero por condensación (Ver Sección III.10.1), no dieron los resultados esperados estos resultados se presentan en la Tabla 4.9 .

En las pruebas en que hubo una formación de sólido, este resultó muy frágil, poroso y de aspecto pulverulento. Esto puede ser debido a la presencia de burbujas, las cuales no permitieron la formación homogénea de un polímero. En la prueba No. 25 (Tabla 4.9), se formó un sólido de aspecto resinoso, pero hubo presencia de burbujas y muchas partículas sedimentas. El sólido nunca llegó a solidificar perfectamente y al aplicarle calor se licuó totalmente. Se podría pensar que otra causa de la no polimerización haya sido el medio ácido, pues la lignina es insoluble en tal medio (Ver Sección IV.1.1.f) pero en la prueba 24 (Tabla 4.9), que fue realizada en medio alcalino, en el que la lignina si es soluble no se produjo polimerización alguna.

En conclusión, la causa por la que estas pruebas de polimerización en medio líquido no tuvieron resultados positivos, puede ser debido a lo siguiente: Las reacciones de condensación se llevan a cabo mediante la eliminación de agua, y en las pruebas preparadas había un gran exceso de agua en comparación con la cantidad producida por la condensación de la macromolécula de lignina con los reactivos.

TABLA 4-9

Resultados de polimerización en medio líquido.

PRUEBA	POLIMERIZÓ	OBSERVACIONES
1	.no	Lignina sedimentada.
2	no	--
3	no	Dos fases: sólido-líquido.
4	no	--
5	no	--
6	no	--
7	no	--
9	no	Sólido poroso y frágil residuos de lignina en el fondo del tubo de ensaye.
11	no	Residuos sólidos sin reac cionar en el fondo. Sólido poroso, se desbarata al e jercer presión.
13	no	--
14	no	--
15	no	Sedimento color gris(tur bio). Apariencia cristalina.
17	no	--
18	no	--
19	no	--

continua.....

(continuación TABLA 4-9)

PRUEBA	POLIMERIZÓ	OBSERVACIONES
20	no	Sólido negro-grisáceo que se pulveriza con impactos leves. Pequeñas burbujas en el fondo del tubo de ensaye.
23	no	--
24	no	--
25	no	Sedimento café-rojizo. Fase líquida contiene <u>só</u> lido ovoidal café, muy viscoso. No solidificó totalmente.
26	no	--
27	no	--
28	no	--
29	no	--
30	no	--
31	no	--
32	no	--

Entonces, el equilibrio en vez de ser desplazado a la derecha se ve afectado en la dirección opuesta, esto provoca que el paso de reactivos a producto no se lleve a cabo. Por esto se decidió eliminar lo mayormente posible la presencia de agua, tratando de efectuar la polimerización en medio seco (Ver Sección IV.2.1).

IV.2 Resultados Finales.

En esta sección se discuten los resultados obtenidos de las pruebas de polimerización en medio seco diseñadas conforme se discute en la Sección III.10.2, y de las determinaciones de las propiedades del producto obtenido.

IV.2.1 Pruebas de Polimerización en Medio Seco (Moldeo).

La discusión de los resultados nada favorables, de las pruebas de polimerización en medio líquido (Ver Sección IV.1.2) hicieron pensar en la posibilidad de llevar a cabo la polimerización en medio seco en una prensa con platinas de calentamiento, variando cuatro parámetros, temperatura, presión, tiempo y relación en peso de los reactivos (Ver Sección III.10.2).

De las pruebas que se le hicieron, en la prensa, a la fibra y al parénquima con diferentes reactivos, como se menciona en la Sección III.10.2, nada mas dieron bu

nos resultados dos pruebas, que fueron las de la fibra (o parénquima) con ácido oxálico (o ácido adípico) mezclado con hexametilentetramina. Se experimentó mezclando el ácido adípico (u oxálico) con hexametilentetramina y a una temperatura de aproximadamente 140-150°C., en la estufa durante 24 horas. El resultado de este experimento fue la obtención de un producto resinoso color oscuro. Esto hace pensar, que dicho producto resinoso reacciona con la lignina que exuda la fibra del coco al aplicarse le la presión y temperatura, logrando termofijar con la lignina dando un polímero lignítico reforzado.

Las pruebas físico-mecánicas aplicadas al material obtenido mediante este método de polimerización en seco, arrojaron resultados sumamente favorables, como se puede ver en la Sección IV.2.2 .

IV.2.2 Pruebas Físico-Mecánicas.

A los productos obtenidos de los experimentos de polimerización en medio seco (Sección IV.2.1), se les aplicaron una serie de pruebas mecánicas y físicas para poder establecer las condiciones de moldeo adecuadas y así obtener un producto situable dentro de los materiales homogólogos existentes en el mercado.

A continuación se presentan los resultados de las tres series de muestras elaboradas (Ver Sección IV.2.1)

Primera Serie de Muestras.- La prueba mecánica que se le aplicó a las probetas de esta primera serie, fue la de flexión estática. Las dimensiones de las muestras fueron de 11.465 cm. de largo y 5.11 cm. de ancho, con un espesor promedio de 0.5 cm.

En esta prueba se utilizó una máquina universal de prueba con capacidad de 30 toneladas (Ametek Testing Equipment Systems) que se encuentra en el Instituto de Biología de la U.N.A.M. Al efectuarse esta prueba se determinó la carga máxima soportada por el material, y el módulo de ruptura.

Para llevar a cabo la prueba de flexión estática se coloca el espécimen sobre dos soportes fijos y se va aplicando la carga al material a velocidad constante hasta que se fracture.

El módulo de ruptura se calcula, según la norma D1037-72a del código ASTM (1973), mediante la fórmula siguiente:

$$R = 3PL/2db^2 \quad (5)$$

donde, R es el módulo de ruptura (resistencia a la tensión bajo esfuerzo de flexión) (Kgf/cm^2), P es la carga máxima (Kg), L es la longitud del claro (cm), b es el ancho de la muestra (cm) y d es el espesor de la muestra (cm).

También se le hizo esta misma prueba a varias mues-

tras de fibracel para poder tener un marco de referencia con un material conocido comercialmente. Las condiciones y los resultados de esta prueba se presentan en la Tabla 4.10 .

Como se puede ver de la Tabla 4.10, los resultados del módulo de ruptura son bastante altos en comparación con los resultados del fibracel, lo que quiere decir que el material lignopolimérico reforzado tiene una muy buena resistencia a la carga por cm^2 . Los valores mas altos del módulo de ruptura corresponden a las muestras moldeadas entre 130 y 140 grados centígrados (Ver Tabla 3.5), con relación de reactivos de 1% en peso. Las muestras elaboradas a 150°C . muestran una pequeña variación, disminuyendo los resultados, pero aún así son mayores que los del fibracel.

Segunda Serie de Muestras.- A esta serie de muestras también se le aplicó la prueba de flexión estática. Esta prueba se realizó en otro aparato mas sensible; este equipo es el Karl Frank GMBH, Mannheim-Reinham tipo 725, del Laboratorio de Materiales Dentales de la Escuela Nacional de Odontología de la U.N.A.M.

Las condiciones de operación y los resultados de esta prueba se muestran en la Tabla 4.11 .

Los resultados proporcionados por esta prueba son muy deficientes. Los valores de la carga máxima soportada por

TABLA 4-10

Resultados de la prueba de flexión aplicada a la primera serie de muestras de lignopolímero reforzado y fibracel.

MUESTRA	VELOCIDAD DE OPERACIÓN (mm/min)	ESPESOR DE LA MUESTRA (cm)	ANCHO DE LA MUESTRA (cm)	CLARO ENTRE SOPORTES (cm.)	CARGA MÁXIMA (Kg.)	MÓDULO DE RUPTURA (Kg.f./cm ²)
I	6	0.5	5.11	5.4	52.5	332.87
IV	6	0.5	5.11	5.4	58.9	373.426
VI	6	0.5	5.11	5.4	52.5	332.85
II	6	0.5	5.11	5.4	56.5	358.21
V	6	0.5	5.11	5.4	58.8	322.07
III	6	0.5	5.11	5.4	57.5	364.55
1	6	0.4	5.11	5.4	21	208.0
2	6	0.4	5.11	5.4	19.5	193.1
3	6	0.4	5.11	5.4	24	237.7
4	6	0.4	5.11	5.4	25.5	252.6
5	6	0.4	5.11	5.4	30.9	306.1
6	6	0.4	5.11	5.4	30	297.2

PLA 4-11

aplicada a la segunda serie
 de polímero reforzado.

b	d	D	R
ANCHO DE	ESPEJOR DE	CARGA	MÓDULO
MUESTRA	LA MUESTRA	MÁXIMA	DE
(cm)	(cm)	(Kg)	RUPTURA
(cm)	(cm)	(Kg)	(Kg.f./cm.)
5.11	0.45	11	159.4
8.11	0.46	7.5	104.0
5.11	0.46	7.0	97.10
8.11	0.46	7.5	104.0

el material disminuyeron en promedio, el 86% en relación a los resultados de la primera serie de muestras. Se podría pensar que esto se debe al cambio de condiciones a las cuales se efectuó la prueba, y ciertamente esto afecta los resultados, pero al analizar la fractura de las muestras, estas presentaban una apariencia semejante al carbón lo que indica que la temperatura a la que se moldearon las muestras (ver Tabla 3.6), la cual fué de 200°C aproximadamente, dañaron el material reduciendole sus propiedades mecánicas. Esta afirmación se corroboró al efectuarse las pruebas de la tercera serie de muestras del lignopolímero reforzado, moldeadas a las mismas condiciones de la primera serie de muestras que dieron los resultados más altos del módulo de ruptura y carga máxima.

Tercera Serie de Muestras.- A la tercera serie de muestras se le aplicaron varias pruebas mecánicas y físicas. Las pruebas mecánicas que se realizaron fueron las de tensión, flexión estática e impacto. Las pruebas físicas fueron conductividad térmica, conductividad eléctrica, combustibilidad, absorción de agua y densidad. Se hizo una novena prueba química consistente en la resistencia a disolventes ácidos y alcalinos.

Las pruebas mecánicas se le aplicaron también a muestras de fibracel para tener así un marco de referencia

y poder hacer comparaciones con los resultados aportados por las pruebas a el material lignopolimérico reforzado.

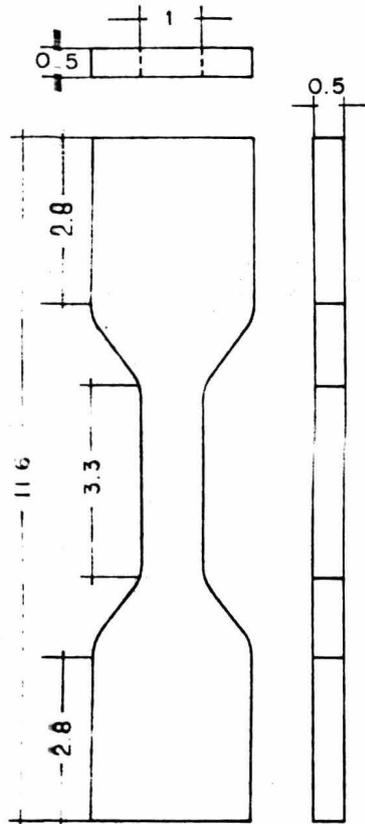
Prueba de Tensión.- La prueba de tensión es uno de los experimentos mas informativos para cualquier material, ya que con esta prueba se construyen las curvas de esfuerzo-deformación y las propiedades de los polímeros están relacionadas con las características de estas curvas.

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

Las pruebas de tensión se llevaron a cabo en el equipo Karl Frank GMBH, Mannheim-Reinham tipo 725, del Laboratorio de Materiales Dentales de la Escuela Nacional de Odontología de la U.N.A.M..

Estas pruebas se realizaron bajo condiciones específicas, con probetas del material lignopolimérico reforzado y de fibracel, cuyas dimensiones se muestran en la Figura 4.8. Las condiciones se encuentran reportadas en las Tablas 4.12 y 4.13.

Al efectuarse dichas pruebas, se fué midiendo mediante una escala que se encuentra en el equipo, la deformación del material cada 0.5 mm. producida al aumentar la



ACOT: en cm.
 ESC: 1:1

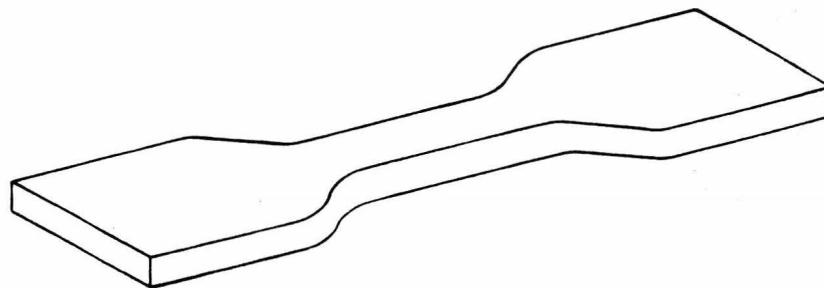


FIGURA 4-8 Probeta utilizada para las pruebas de tensión.

TABLA 4-12

Resultados de las pruebas de tensión aplicadas a muestras de lignopolímero reforzado.

MUESTRA	VELOCIDAD DE OPERACIÓN (m.n/min)	ESPESOR (cm)	ANCHO (cm)	ÁREA (cm)	VARIACIÓN DE LA CARGA CA-DA 0.5 m.m (Kg)	CARGA MÁXIMA (Kg)	DEFLECCIÓN (cm)
A	3	0.575	5.11	0.7260	11	82.5	0.25
					12.5		
					36		
					36		
B	3	0.560	5.11	0.6912	11	141	0.25
					31		
					48		
					95		
					141		
C	3	0.560	5.11	0.6318	30	139	0.45
					35		
					46		
					70		
					115		
D	3	0.575	5.11	0.6875	32	140	0.35
					65		
					92		
					125		

TABLA 4-13

Resultados de pruebas de tensión
aplicadas en muestras de fibracel.

Muestra	Velocidad de operación (mm/min)	espesor (cm)	Ancho (cm)	Area (cm ²)	Variac ión de la carga ca da 0.5mm (kg)	Car ga maxi ma. (kg)	Defle xión. (cm)
1	3	0.44	5.11	0.463	28	79	0.2
					38		
					70		
					79		
2	3	0.45	5.11	0.472	24.5	89	0.2
					42		
					86		
					89		
3	3	0.46	5.11	0.4704	20	85	0.2
					31.5		
					77		
					85		
4	3	0.46	5.11	0.4797	17	91.5	0.17
					54		
					85		

carga en el espécimen, hasta llegar a la carga máxima a la cual se rompe el espécimen. Estos datos sirvieron para construir las curvas esfuerzo-deformación (Figuras 4.9 a la 4.12), y consecuentemente obtener el esfuerzo máximo de tensión, el módulo de elasticidad, la elongación producida y la deflexión total. El esfuerzo máximo se obtiene mediante las siguientes ecuaciones:

$$A_t = e \times W \quad (6)$$

$$\text{esfuerzo máximo} = F/A_t \quad (7)$$

donde A_t es el área transversal de la muestra (cm^2), e es el espesor de la muestra (cm), W es el ancho de la muestra (cm) y F es la carga máxima (kg).

Los resultados arrojados por esta prueba se muestran en la Tabla 4.14.

Si se observan las curvas esfuerzo-deformación de las muestras del lignopolímero reforzado (Figuras 4.9 a 4.12), se nota que las muestras son muy semejantes, esto es, al principio muestran una recta y después cambia la pendiente de esta. Tales curvas corresponden -de acuerdo a la clasificación reportada en la literatura⁹³- a un material duro y resistente, lo que se puede constatar en la Tabla 4.14, al analizar los datos de esfuerzo máxi

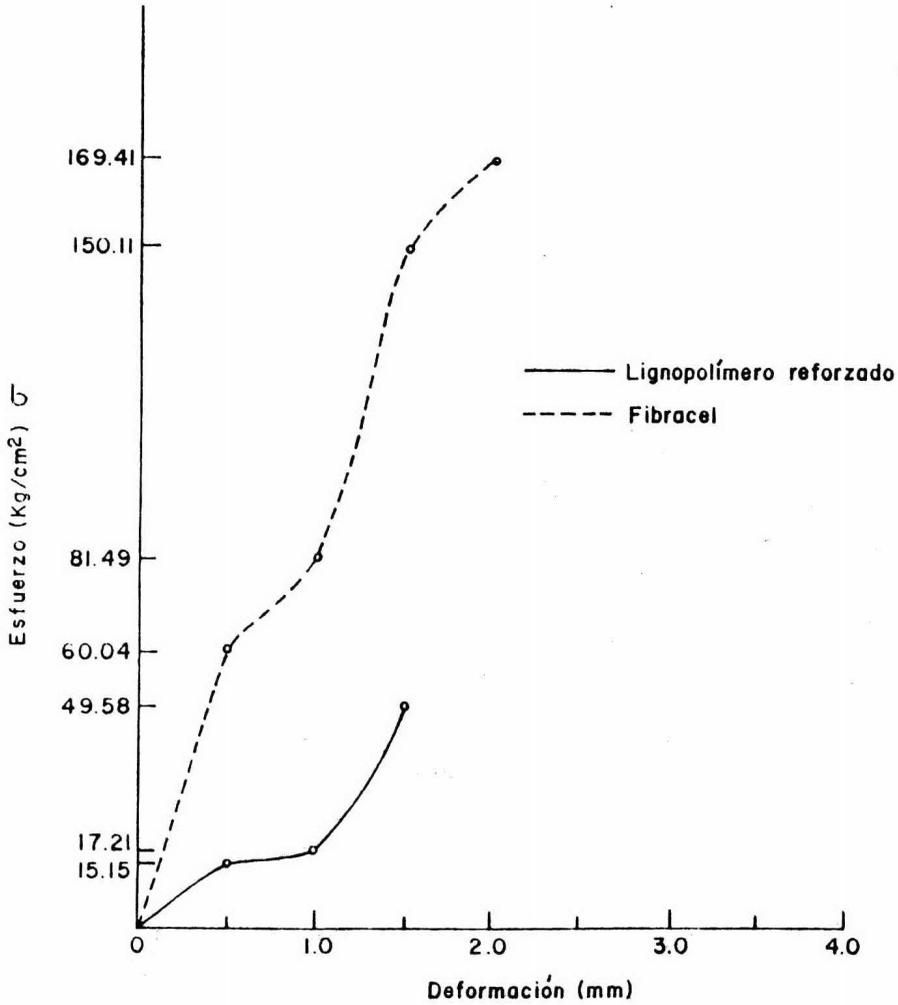


FIGURA 4-9 Curvas esfuerzo-deformación para la muestra A de lignopolímero reforzado y la muestra 1 de fibracel.

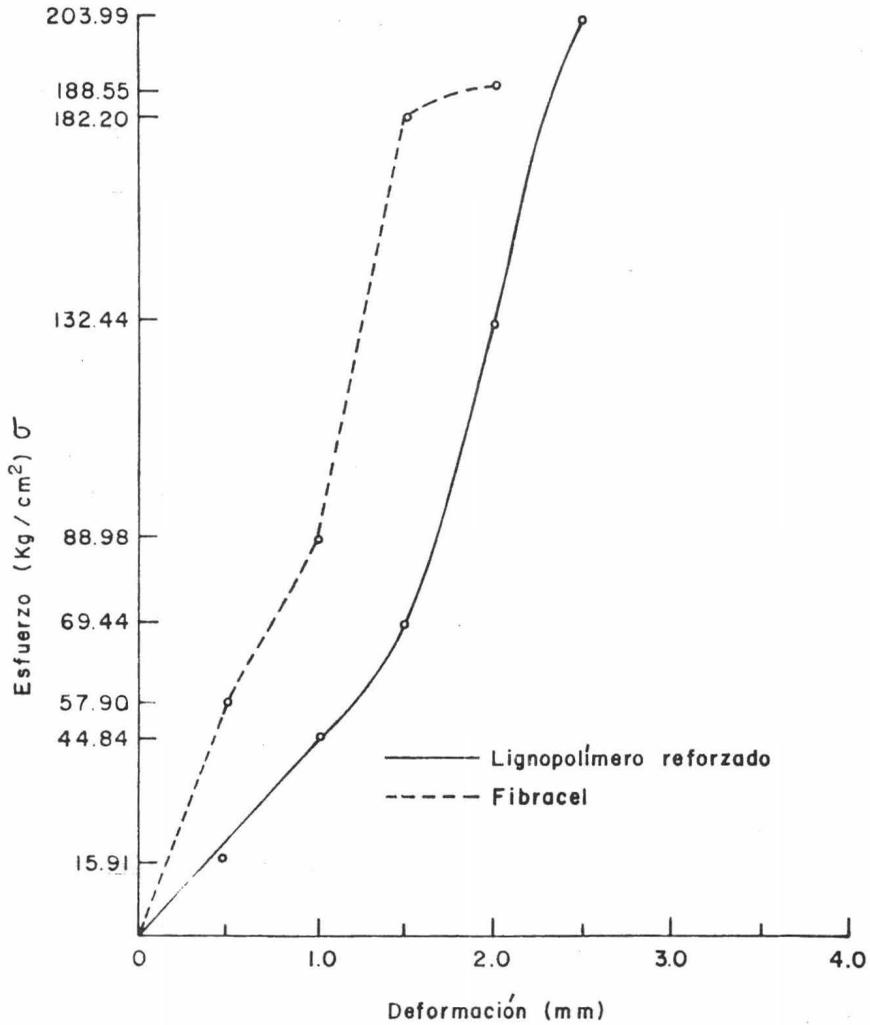


FIGURA 4-10 Curvas esfuerzo-deformación para la muestra B de lignopolímero y la muestra 2 de fibracel.

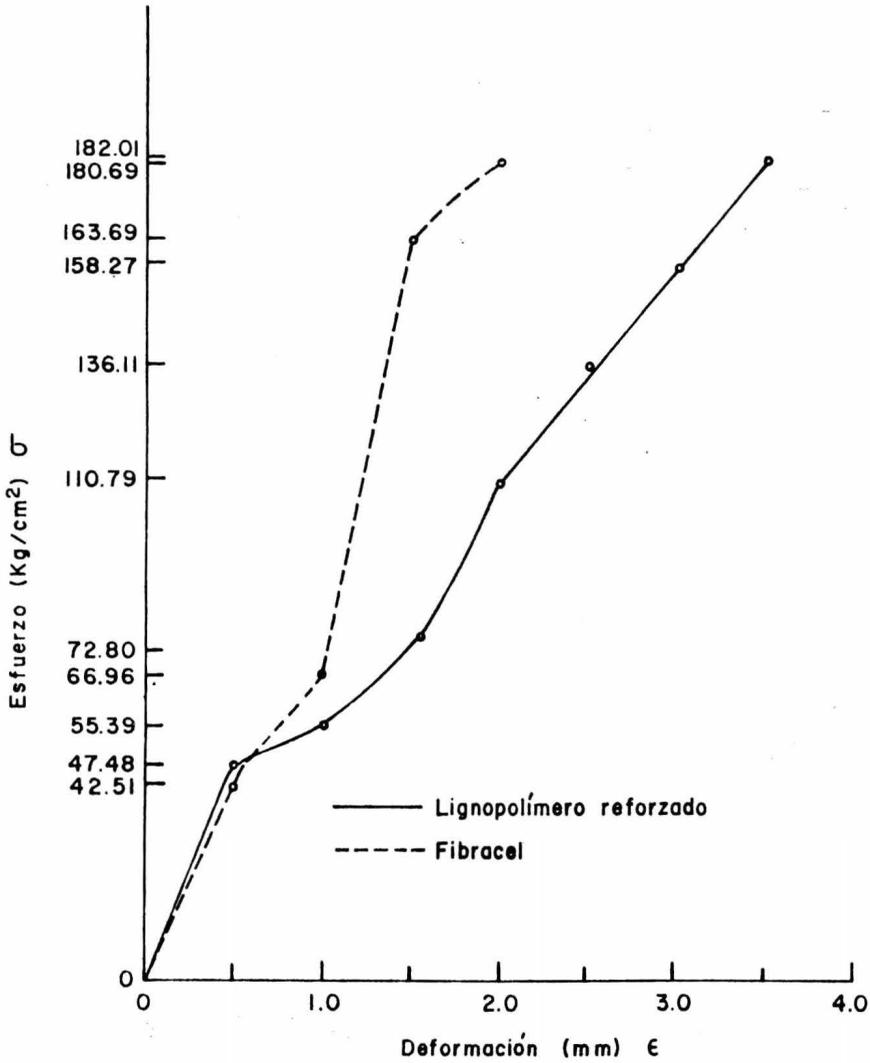


FIGURA 4-11 Curvas esfuerzo-deformación para la muestra C de lignopolímero y la muestra 3 de fibracel. hc

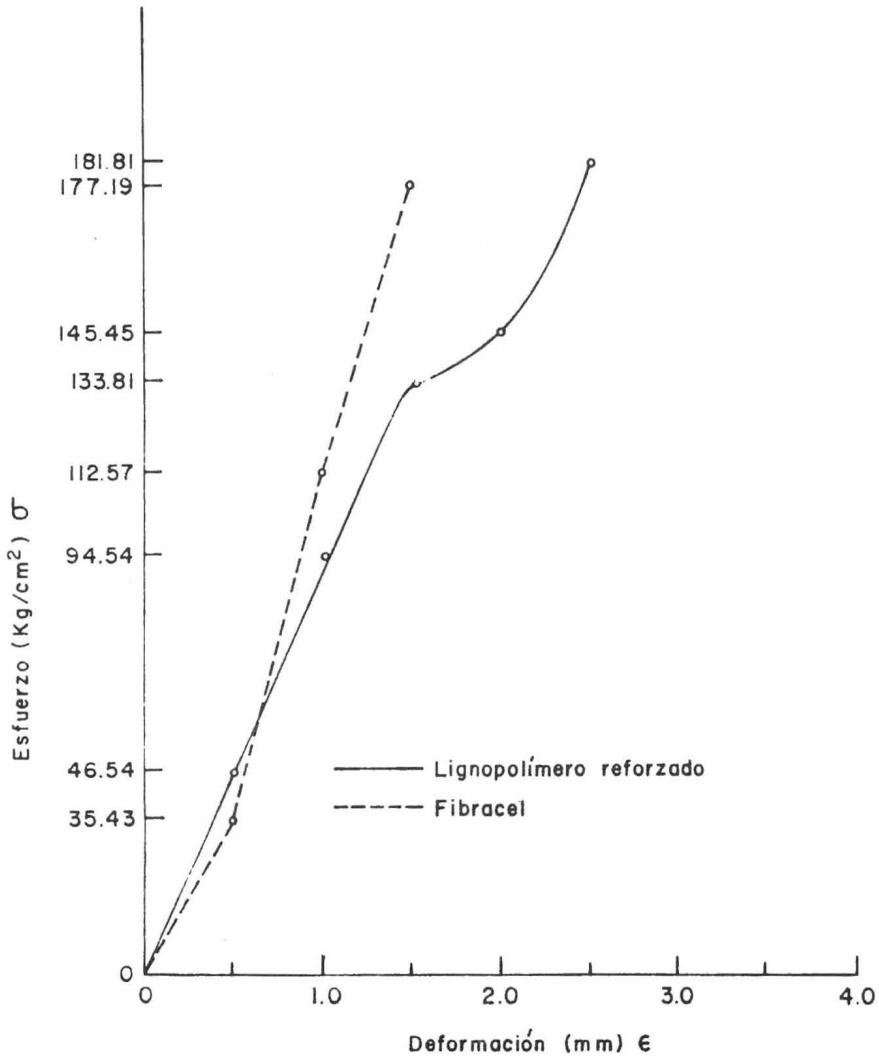


FIGURA 4-12 Curvas esfuerzo-deformación para la muestra D de lignopolímero y la muestra 4 de fibracel.

TABLA 4-14

Resultados de prueba de tensión aplicada a muestras de lignopolímero reforzado y fibracel.

LIGNOPOLIMERO REFORZADO.

Muestra	Area trans_ versal (cm ²)	Carga máxi ma. (kg)	Es fuerzo produ_ cido. (kg)	elongación producida (cm)	Defle_ ción. total. (cm)	Es fuerzo máxi mo. (kg/cm ²)	Módulo de elasticidad
A	0.7260	82.5	12	0.65	0.25	113.636	27.968
B	0.6912	141	35.26	0.128	0.25	203.99	33.740
C	0.6318	139	89.23	0.230	0.45	220.0	92.016
D	0.6875	140	36.25	0.833	0.35	203.636	96.420

FIBRACEL.

1	0.4663	79	85	0.525	0.20	169.41	120.508
2	0.472	89	79.54	0.687	0.20	188.5	112.400
3	0.4704	85	59.51	0.562	0.20	180.69	88.468
4	0.4797	91.5	87.81	0.687	0.17	190.74	73.752

mo donde, para el material lignopolimérico son más altos que para el fibracel, cuya dureza y resistencia no es muy grande. Los datos de elongación son, en promedio, más bajos en las probetas de lignopolímero que en el fibracel, lo que también nos indica que el material obtenido a partir de la fibra de coco es más rígido.

Prueba de Flexión Estática.

La prueba de flexión estática se hizo en el mismo equipo en el que se realizó la prueba de tensión.

En esta prueba se va aplicando la carga a velocidad constante (fija de antemano), y se mide la deflección del centro de la muestra en una escala adaptada al equipo.

Con los datos de deflección y carga arrojados por esta prueba se obtiene el módulo de ruptura, el módulo de elasticidad aparente, el trabajo de carga máxima y las curvas de carga-deflección a carga máxima, según la norma D 1037-72a del Código ASTM.

Las ecuaciones para el cálculo de los módulos se presentan a continuación.

El módulo de elasticidad aparente E se calcula a partir de la ecuación:

$$E = P_1 L^3 / 4bd^3 y_1 \quad (8)$$

donde P_1 es la carga en el límite proporcional (kg), y_1 es la deflección en el límite proporcional (cm) y E es el módulo de elasticidad aparente (kg.f./cm²).

El trabajo de carga máxima se calcula por la siguiente ecuación:

$$W_{m1} = A/bdL \quad (9)$$

donde W_{m1} es el trabajo a carga máxima (cm-kg/cm³) y A es el área bajo la curva carga-deflección (cm-kg).

Las dimensiones de las probetas del lignopolímero reforzado y fibracel preparadas para la realización de estas pruebas, fueron de 5.11 cm. de ancho por 11.46 cm. de largo. Las condiciones de operación de la prueba de flexión se hallan reportadas en las Tablas 4.15 y 4.16, así como los datos obtenidos de dichas pruebas. En estas Tablas, la velocidad de operación se refiere a la velocidad a la cual se va aplicando la carga; el espesor y ancho corresponden a las medidas de las probetas, el claro es la distancia que hay entre los soportes de la muestra; la variación de la carga son las lecturas de deflección tomadas cada 0.5 mm. que servirán para construir las curvas carga-deflección; la carga máxima corresponde a la fuerza a la que se fractura el especimen y la deflección es la deformación total de la muestra.

Los resultados de los cálculos efectuados con los

datos proporcionados por las pruebas (Tabla 4.15 y 4.16) se presentan en la Tablas 4.17 a 4.19 . En la Tabla 4.18, la carga en el límite proporcional se refiere a la carga soportada por la probeta sin que llegue a sufrir deformación permanente, y la deflexión en el límite proporcional es también, la deformación antes de llegar al punto en el que al quitar la carga no se recupera la forma original del material.

Las curvas de carga-deflexión se presentan en las Figuras 4.13 a 4.15 para las muestras del material lignopolimérico y fibracel.

Al analizar las Tablas 4.15 y 4.16, se observa que la carga máxima de las muestras del lignopolímero reforzado, en comparación con las de fibracel, es aproximadamente tres o cuatro veces mayor. La muestra G dió un valor de carga máxima muy bajo debido a que al moldearse esta probeta, la temperatura aumentó hasta 170°C, lo que junto con los resultados a las pruebas efectuadas a las primera y segunda serie de muestras, indican la gran importancia que tiene el controlar la temperatura (entre 130-140 grados centígrados) para poder obtener un material lignopolimérico con buenas propiedades mecánicas. Comparando las tablas 4.11 y 4.17, se ve que los resultados del módulo de ruptura en la Tabla 4.17 mejoraron en muy buen

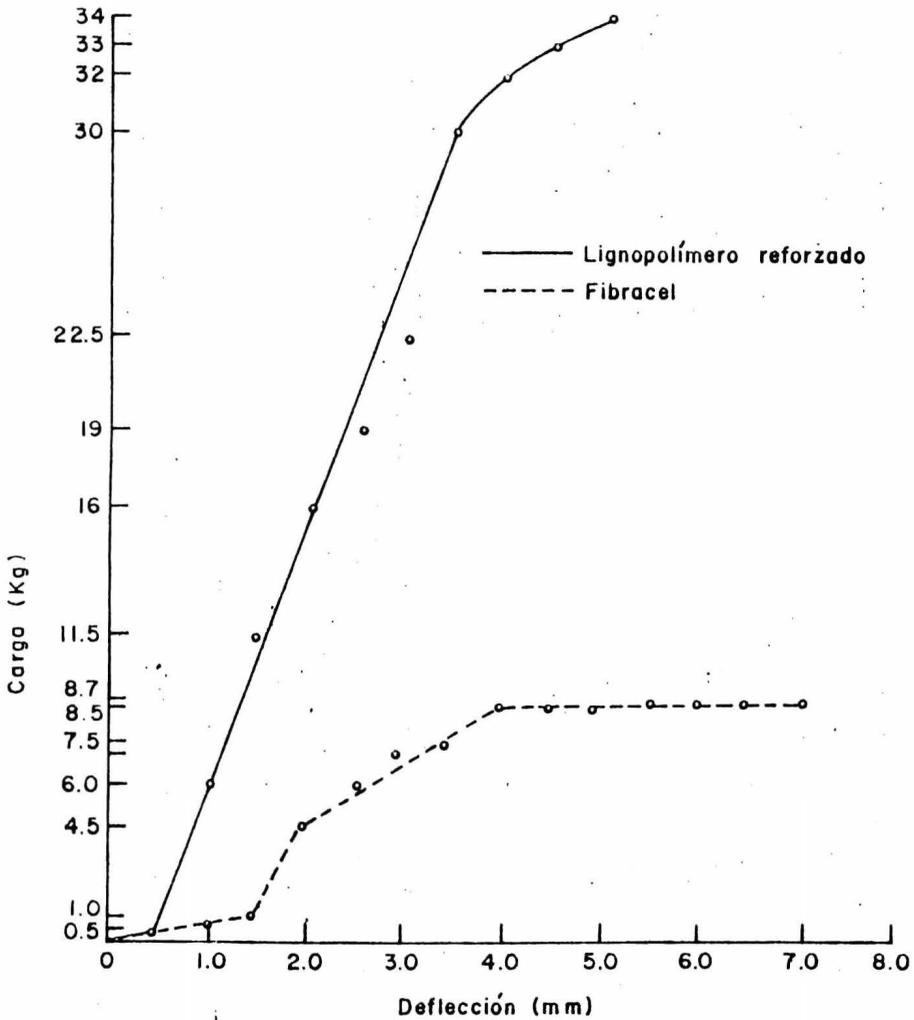


FIGURA 4-13 Curvas carga-deflexión de la prueba de flexión estática para la muestra E de lignopolímero y la muestra 1 de fibracel. hc

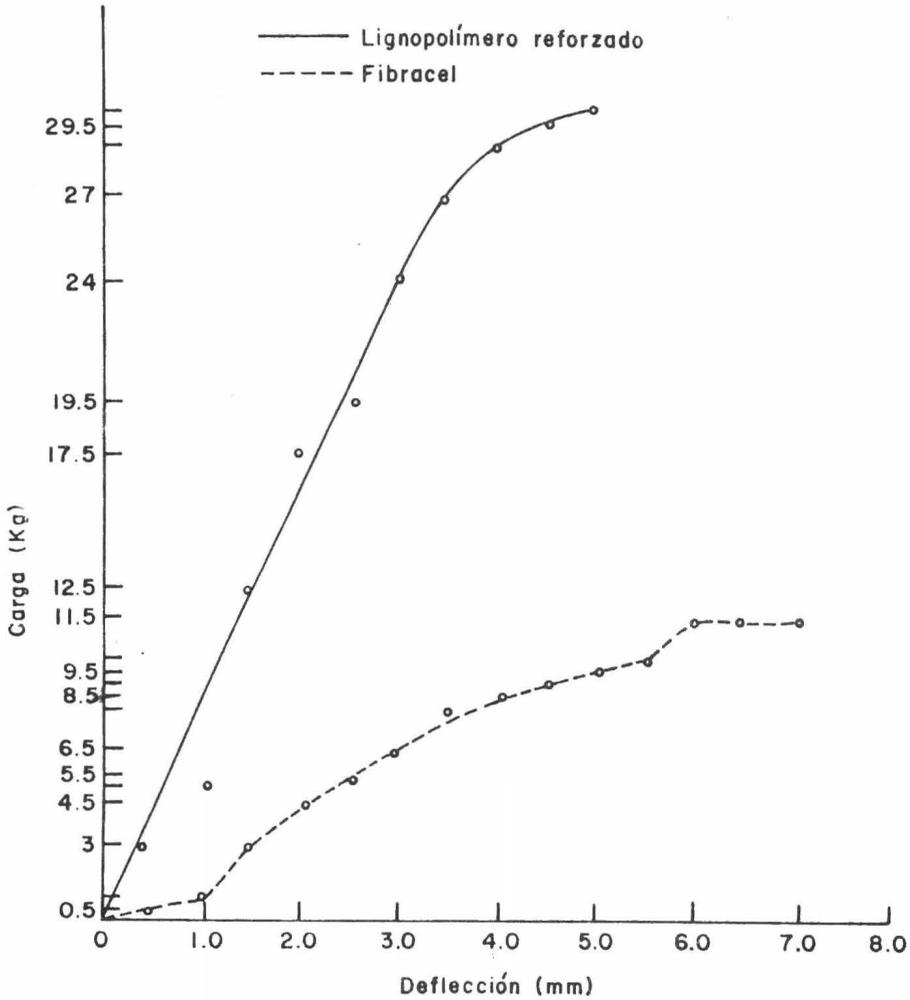


FIGURA 4-14 Curva carga vs. deflección de la prueba de flexión estática para la muestra E de lignopolímero reforzado y la muestra 2 de fibracel

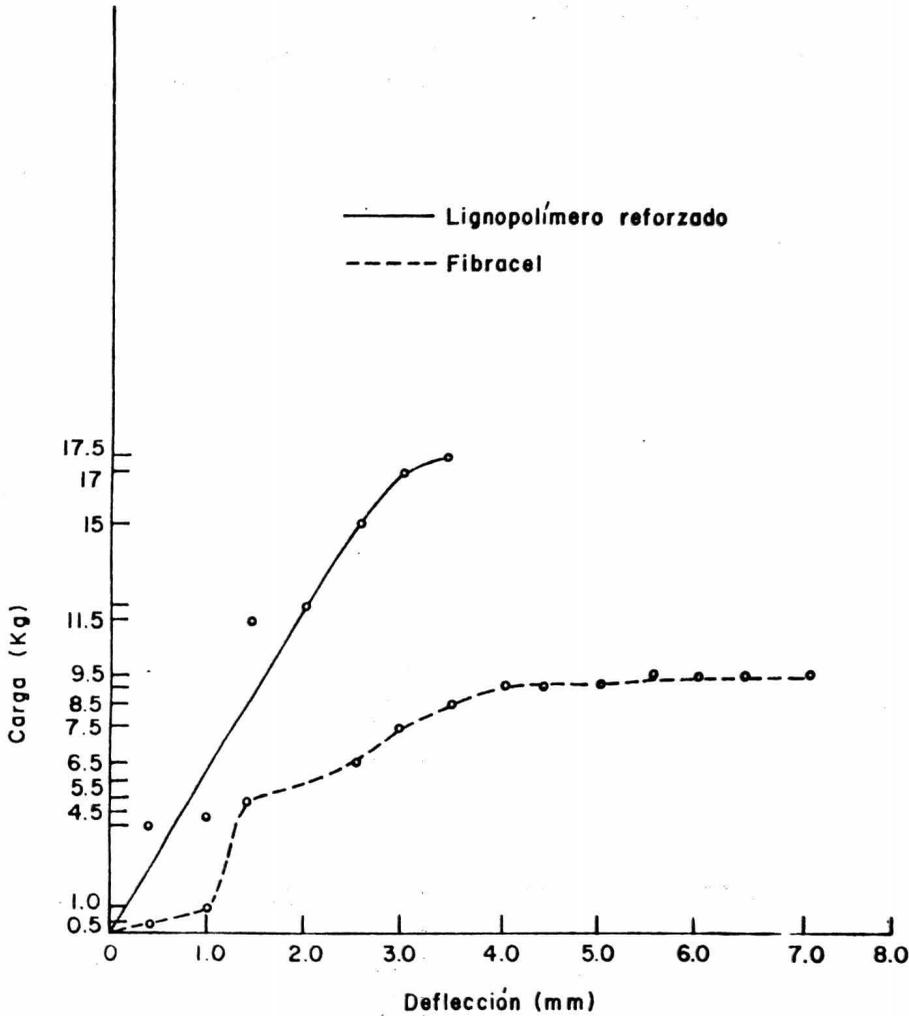


FIGURA 4-15 Curvas carga-deflección de la muestra G de lignopolímero reforzado y la muestra 7 de fibracel.

TABLA 4.15

Condiciones de operación y resultados de la prueba de flexión aplicada a muestras de lignopolímero reforzado.y

Muestra	Veloc. de operación. (mm/min)	Espesor. (cm)	Ancho (cm)	Claro entre sopor-tes. (cm)	Var. de carga ca- da 0.5mm (kg)	Car- ga. máxi- ma. (kg)	Deflección. (cm)
E	3	0.575	5.11	10	0.5	34	0.55
					6.0		
					11.5		
					16.0		
					19.0		
					22.5		
					30.0		
					32.0		
					33.0		
					34.0		
F	3	0.560	5.11	10	3	30	0.50
					5		
					12.5		
					17.5		
					19.5		
					24.0		
					27.0		
					29.0		
					29.5		
					30.0		
G	3	0.560	5.11	10	4	17.5	0.45
					4.5		
					11.5		
					12.0		
					15.0		
					17.0		
					17.5		
					17.5		

TABLA 4-16

Condiciones de operación y condiciones de la prueba de flexión aplicada a muestras de fibracel.

Muestra	Veloc- de opera ción. (mm/min)	Espe sor. (cm)	Ancho (cm)	Claro entre sopor tes. (cm)	Var. de carga ca da 0.5mm (kg)	Car- ga. máxi ma. (kg)	Deflección (cm)
5	3	0.44	5.11	10	0.5	8.8	0.9
					0.5		
					1.0		
					4.5		
					6.0		
					7.0		
					7.5		
					8.5		
					8.5		
					8.5		
					8.7		
6	3	0.45	5.11	10	0.5	11.5	0.9
					0.9		
					3.0		
					4.5		
					5.5		
					6.5		
					8.0		
					8.5		
					9.0		
					9.5		
					10.00		
11.5							
11.5							
7	3	0.46	5.11	10	0.5	9.5	0.8
					1.0		
					5.0		
					5.5		
					6.5		
					7.5		
					8.5		
					9.0		
					9.0		
					9.0		
					9.0		
9.5							

TABLA 4-17

Módulo de ruptura para las muestras
de lignopolímero reforzado y fibracel.

LIGNOPOLIMERO REFORZADO

Muestra	Carga máxima (kg)	Claro (cm)	Ancho muestra (cm)	E spesor muestra (cm)	^R Módulo de ruptura (kg/cm ²)
E	34	10	5.11	0.575	301.9
F	30	10	5.11	0.560	280.8
G	17.5	10	5.11	0.560	163.8

FIBRACEL

5	8.8	10	5.11	0.440	133
6	11.5	10	5.11	0.450	166.7
7	9.5	10	5.11	0.460	131.7

TABLA 4-18

Módulo de elasticidad aparente de las muestras de lignopolímero reforzado y fibracel.

LIGNOPOLIMERO REFORZADO						
Muestra	P_1 Carga en límite prop. (kg)	L Claro (cm)	d Espesor muestra (cm)	b Ancho muestra (cm)	y_1 Deflección (cm)	E Módulo de elasticidad (kg.f./cm ²)
E	30	10	0.575	5.11	0.35	22058.16
F	27	10	0.56	5.11	0.35	21490.71
G	17	10	0.56	5.11	0.3	15786.5

FIBRACEL						
Muestra	P_1 Carga en límite prop. (kg)	L Claro (cm)	d Espesor muestra (cm)	b Ancho muestra (cm)	y_1 Deflección (cm)	E Módulo de elasticidad (kg.f./cm ²)
5	1.0	10	0.44	5.11	0.15	3828.86
6	0.9	10	0.45	5.11	0.1	4831.97
7	1.0	10	0.46	5.11	0.1	5026.27

grado; la diferencia existente entre los módulos de ambas Tablas es debida al cambio de condiciones de operación de la prueba de flexión estática.

Observando la Tabla 4.18, el módulo de elasticidad para el material lignopolimérico, es bastante alto. El valor de este módulo en la muestra G, disminuyó en un 16% debido a que, como se mencionó al analizar las Tablas 4.11 y 4.17, la temperatura de moldeo para esta probeta fué mas alta que para las pruebas E y F. Aún así, los módulos de elasticidad de las tres muestras son mayores que los reportados para paneles de bagazo de caña⁴ (704.54-2113.6 kg/cm²) y de plásticos fenólicos reforzados con fibra de vidrio (3378.6 kg/cm²). Esto indica que el nuevo material lignopolimérico reforzado tiene muy buenas propiedades elásticas.

Al comparar las curvas carga-deflección de las muestras del lignopolímero reforzado, con las del fibracel (Figuras 4.13 a 4.15), se observa que las pendientes de las curvas del lignopolímero reforzado, son menores que las de las curvas correspondientes al fibracel, lo que viene a reafirmar lo antes dicho acerca de las buenas propiedades del lignopolímero reforzado.

Prueba de Impacto.- La prueba de resistencia al impacto se llevó a cabo en el impectómetro construido en el Laboratorio de Polímeros del Centro de Investigación

TABLA 4-19

Trabajo a carga máxima de las muestras
de lignopolímero reforzado y fibracel.

LIGNOPOLIMERO REFORZADO

Muestra	Area bajo la curva (kg-cm)	Ancho muestra (cm)	Espesor muestra (cm)	Claro (cm)	Trabajo a carga máxima (kg-cm/cm ³)
E	117.75	5.11	0.575	10	4.007
F	112	5.11	0.560	10	3.913
G	65.75	5.11	0.560	10	2.297

FIBRACEL

Muestra	Area bajo la curva (kg-cm)	Ancho muestra (cm)	Espesor muestra (cm)	Claro (cm)	Trabajo a carga máxima (kg-cm/cm ³)
5	103.75	5.11	0.44	10	4.614
6	111.25	5.11	0.45	10	4.838
7	127.50	5.11	0.46	10	5.424

de Materiales de la U.N.A.M.. Esta prueba se efectúa de la siguiente manera: se coloca la muestra en una base de madera y se le va dejando caer un dardo -cuyo peso está determinado- a diferentes alturas hasta que el material sufre fractura total. La resistencia al impacto se obtiene multiplicando la altura a la que se fractura el material por el peso del dardo, reportándose el resultado en kg-m. Mediante esta prueba se conoce que tan frágil es un material.

Las dimensiones de las muestras fueron de 11.465 cm. de largo, 5.11 cm. de ancho y 0.5 cm. de espesor. Los resultados se muestran en la Tabla 4.20. En esta Tabla se hacen observaciones sobre el momento en que la muestra comienza a fracturarse hasta que esta es total. En la misma Tabla, el número de mallas se refiere a que si el material está constituido principalmente de fibra (malla 40) o de parénquima (malla 20), pues en esta prueba se usaron muestras elaboradas con los dos números de malla.

Si se observa la Tabla 4.20, las muestras conteniendo principalmente fibra (malla 40), resultaron ser más resistentes que las que contienen principalmente parénquima (malla 20). Esto era de esperarse puesto que, el entrelazamiento de las fibras le confiere al material mayor resistencia. En general, todas las muestras presentaron muy buenas propiedades para la resistencia al impacto.

TABLA 4-20

Prueba de impacto aplicada a muestras de
lignopolímero reforzado.

BASE: MADERA

PESO DARDO Y VASTAGO: 1.102 kg.

Muestra	Número de malla	Altura (m)	Resistencia al impacto (kg-m)	Observaciones
H	40	0.80	0.88	ligera fractura
		0.90	0.9918	fractura total
I	40	0.75	0.8265	ligera marca
		0.80	0.8816	ligera fractura
		0.90	0.9918	fractura total
J	20	0.75	0.8265	ligera marca
		0.80	0.8816	ligera fractura
		0.85	0.9367	fractura total
K	20	0.75	0.8265	ligera fractura
		0.80	0.8816	fractura total
L	20	0.75	0.8265	ligera fractura
		0.80	0.8816	fractura total

Prueba de Conductividad Térmica.- La determinación de la conductividad térmica del material lignopolimérico se hizo según la norma D 325-31T de el Código ASTM.

Para esta prueba se utilizó una muestra con las siguientes dimensiones: 11.40 cm. de longitud, 5.11 cm. de ancho y 1.5 cm. de espesor.

El espécimen se coloca entre dos placas con termómetros; la placa inferior está provista de una resistencia de calentamiento. La muestra se aísla de los lados con asbesto, para evitar pérdidas de calor; las cuales afectan considerablemente el coeficiente de conductibilidad térmica. La placa inferior se calienta lentamente y a intervalos conocidos de tiempo se va determinando la temperatura en las placas superior e inferior, para así obtener el gradiente de temperaturas.

Los cálculos se obtienen mediante las siguientes ecuaciones:

$$Q_p = mC_p \Delta t (1.16 \times 10^{-6}) \quad (10)$$

$$Q_s = (Q_p A_s / A_p) (3412.2) \quad (11)$$

$$K = Q_s e / A \Delta t \quad (12)$$

donde m es la masa de la placa de calentamiento (g.),

C_p es la capacidad calorífica de la placa de calentamiento ($\text{cal/g}^\circ\text{C}$), Δt es el gradiente de temperaturas entre las placas, 1.16×10^{-6} es el factor de conversión de calorías a Kw-hr., Q_p es el calor cedido por la placa (kw-hr), Q_s es el flujo de calor a través de la muestra (kw-hr), A_s es el área de la muestra (cm^2), A_p es el área de la placa (cm^2), 3412.2 es el factor de conversión de kw-hr a Btu/hr., e es el espesor de la muestra (pulg.), A es el área de la muestra (ft^2) y K es la conductividad térmica ($\text{Btu inch/ft}^2\text{hr}^\circ\text{F}$).

Los resultados de esta prueba se encuentran en la Tabla 4.21. Como se podrá ver, la conductividad térmica del material lignopolimérico es ligeramente mayor que la de los plásticos reforzados con fibra de asbesto ($0.17 \text{ Btu inch/ft}^2\text{hr}^\circ\text{F}$). Lo que viene a indicar que tiene muy buenas posibilidades para ser usado como aislante térmico.

Prueba de Conductividad Eléctrica.- La prueba de conductividad eléctrica se realizó en el equipo "High Resistance Meter 4329A con celda de resistividad 16008A" de la casa Hewlett Packard.

Para llevar a cabo esta prueba se coloca la muestra entre dos placas metálicas, a través de las cuales se hace pasar corriente directa provocando una diferencia de potencial, esto es, la carga pasa a través del espesor del

TABLA 4-21

Resultados de la prueba de conductividad
térmica al material lignopolimérico re-
forzado.

Tiempo	Temperatura inferior (°C)	temperatura superior (°C)	Δt (°C)	Constnante de Conductividad térmica ($\frac{\text{Btu. inch.}}{\text{ft}^2 \text{ hr } ^\circ \text{F}}$)	Constante de Conductiviad térmica promedio ($\frac{\text{Btu. inch.}}{\text{ft}^2 \text{ hr } ^\circ \text{F}}$)
0	18	20	2	4.11×10^{-2}	
3	33	20	13	17.189×10^{-2}	
6	61	23	38	27.79×10^{-2}	
9	82	31	51	30.17×10^{-2}	
12	102	43	59	31.27×10^{-2}	
15	114	54	60	31.39×10^{-2}	0.27
18	125	69	57	31.02×10^{-2}	
21	142	78	64	31.84×10^{-2}	
24	156	90	66	32.06×10^{-2}	
27	168	100	68	32.26×10^{-2}	
30	180	110	70	32.45×10^{-2}	

espécimen. El voltaje se va variando para así obtener diferentes lecturas de resistencia eléctrica que corresponden al voltaje aplicado. La corriente que se aplica varía desde 25 hasta 500 Voltios, puesto que para usos domésticos se usan cargas de 125 a 220 Voltios y para usos industriales se usan cargas de 400 Voltios.

La dimensión de la muestra fué de 5.11 cm. de ancho, 11.465 cm. de largo y 0.5 cm. de espesor.

Los datos de resistencia eléctrica se presentan en la Tabla 4.22. Como se puede ver de esta Tabla, la resistencia del material es bastante alta, si se compara con datos de resistencia eléctrica de resinas fenólicas (Apéndice III). En conclusión, este nuevo producto lignopolimérico presenta muy buenas propiedades como aislante eléctrico.

Prueba de Combustibilidad.- La flamabilidad de los plásticos es usualmente probada como la velocidad con la que se quema una muestra. Esta prueba se lleva a cabo según la norma D 1433-58 del Código ASTM., de la siguiente manera: se prepara una muestra de 1.54 cm. de ancho y 12.6 cm. de longitud. Se sujeta la muestra en un soporte cuyo eje longitudinal esté en posición horizontal y el eje transversal esté inclinado 45 grados con respecto al plano horizontal. Se marcan dos líneas a 2.5 y 9.1 cm. del extremo libre y debajo se coloca un mechero Bunsen.

TABLA 4-22

Prueba de conductividad eléctrica aplicada al material lignopolimérico reforzado.

Carga (corriente directa) (Volts)	Resistencia eléctrica (Ohms)
25	0.8×10^9
50	0.9×10^9
100	0.8×10^9
250	0.89×10^9
500	0.9×10^9

En el momento que la flama llega a la primera línea, se quita el mechero dejando que la muestra se quemé sola. Se toma el tiempo que tarda la flama en llegar de la marca de 2.5 cm. a la de 9.1 cm.. Si al quitar el mechero, la muestra se apaga sola se dice que es autoextinguible.

Esta prueba se aplicó a 6 muestras de lignopolímero reforzado con las dimensiones antes mencionadas. Los resultados se muestran en la Tabla 4.23.

De acuerdo a la Tabla 4.23, todas las muestras dieron los mismos resultados, es decir, que el material es completamente no inflamable y autoextinguible. Por el término no extinguible se entiende que al aplicarle la flama a la muestra, esta no se enciende y carboniza.

Estos resultados nos indican que el material lignopolimérico es un plástico termofijo, ya que una propiedad característica de este tipo de plásticos es la carbonización antes de encenderse. Lo que quiere decir que realmente, la resina producida por el ácido Adípico y la Hexa metilentetramina termofija con la lignina contenida en el coco.

Prueba de Absorción de agua.- Esta prueba es para ver que porcentaje de agua absorbe el material durante un determinado tiempo.

TABLA 4-23

Prueba de combustibilidad aplicada a
muestras de lignopolímero reforzado.

Muestra	Tiempo de Combustión	Observaciones
A	∞	no inflamable. carboniza.auto extinguible.
B	∞	no inflamable. carboniza.auto extinguible.
C	∞	no inflamable. carboniza.auto extinguible.
D	∞	no inflamable. carboniza.auto extinguible.
E	∞	no inflamable. carboniza.auto extinguible.
F	∞	no inflamable. carboniza.auto extinguible.

Se pesaron dos muestras de lignopolímero reforzado y se dejaron en agua durante 24 horas. Al concluir este tiempo, se pesó la muestra y mediante relación de pesos se determinó el porcentaje de absorción de agua. Los resultados se presentan en la Tabla 4.24.

El porcentaje obtenido con esta prueba, que es en promedio, de 4.22%, resulta ser muy alto. Al comparar este dato con el porcentaje de absorción de agua del plástico hecho con bagazo de caña, se puede notar en que orden de magnitud se encuentra; ya que en el material de bagazo de caña el porcentaje es de 0.75. Esto quiere decir que el lignopolímero reforzado no es aplicable en lugares a la intemperie.

Prueba de Resistencia a Disolventes.- Esta prueba química fué hecha para ver el efecto de los ácidos y álcalis, sobre las muestras del material lignopolimérico.

Los ácidos usados fueron ácido sulfúrico al 72% y al 3%, ácido clorhídrico concentrado (5 N) y diluído (1 N.). El álcali utilizado fué NaOH 5 N. y 1 N.. Las muestras se dejaron en estas soluciones durante 24 horas.

En la Tabla 4.25 se muestran los resultados de estas pruebas.

Determinación de la Densidad.- La densidad se de

TABLA 4-24

Porcentaje de absorción de agua de muestras de lignopolímero reforzado.

Muestra	Peso inicial	Peso final	% absorción de agua	Promedio % abs. H ₂ O
A	0.3511	0.5694	4.04	4.22
B	0.3653	0.5945	4.4	

TABLA 4-25

Resistencia a disolventes de las muestras del lignopolímero reforzado.

TIEMPO EXPOSICION = 24 horas.

Muestra	Disolvente	Observaciones
A	ácido sulfúrico al 72%	lo ataca completamente.
B	ácido sulfúrico al 3%	No lo ataca.
C	ácido clorhídrico 5N.	No lo ataca.
D	ácido clorhídrico 1N.	No lo ataca.
E	Hidróxido de sodio 5N.	Lo ataca completamente.
F	Hidróxido de sodio 1N.	Lo ataca completamente.

terminó mediante dos métodos: por desplazamiento y por medio del picnómetro.

Para la determinación de la densidad mediante el método de desplazamiento se pesa una muestra del material y se introduce en una probeta graduada conteniendo un volumen conocido de agua. Se mide el aumento del volumen y se obtiene la diferencia (desplazamiento) entre el volumen inicial y el volumen final. Como se conoce el peso de la muestra, mediante la relación; masa de la muestra entre el volumen desplazado se obtiene la densidad.

En el método del picnómetro, se pesa la muestra y se introduce en el picnómetro conteniendo un cierto volumen de agua (el picnómetro conteniendo el volumen de agua se pesa antes de ser introducida la muestra). Al ser agregada la muestra al picnómetro se desplaza un volumen de agua proporcional al volumen de la muestra, y así, se vuelve a pesar el picnómetro.

Los cálculos son los siguientes:

$$B + A = D \quad (13)$$

$$C - D = V \quad (14)$$

$$M/V = Sp, gr. \quad (15)$$

donde A es el peso de la muestra (g.), B es el peso del

TABLA 4-26

Determinación de la densidad de las muestras de lignopolímero reforzado.

PICNOMETRO.

Muestra	Peso muestra	Peso picnometro+agua	Peso muestra picnometro+agua	Densidad específica	Densidad promedio
12	0.32 g.	60.230 g.	60.320 g.	1.39 g/cm ³	
13	0.33 g.	60.225 g.	60.320 g.	1.40 g/cm ³	1.416g/cm ³
15	0.345 g.	60.230 g.	60.340 g.	1.46 g/cm ³	

POR DESPLAZAMIENTO.

Densidad promedio= 1.47 g/cm³.

picnómetro más agua (g), C es el peso del picnómetro con agua más la muestra, V es el volumen desplazado de agua y M es el peso de la muestra.

Los resultados de estas pruebas se reportan en la Tabla 4.26.

Comparando la densidad de las muestras de lignopolímero con otros materiales tales como fenólicos reforzados (Sp.gr. = 1.80-1.95), fenólicos moldeados (Sp.gr. = 1.24-1.90), resulta estar dentro del rango de los materiales fenólicos moldeados.

IV.3 Aplicaciones y Utilidades.

De acuerdo a los resultados obtenidos de la sección precedente, se pueden clasificar los posibles usos y aplicaciones del lignopolímero termofijo obtenido, de acuerdo a 2 puntos de vista bien definidos: como elemento estructural, y como elemento aislante térmico y eléctrico. Desde el punto de vista de elemento estructural, deben considerarse las características de resistencia mecánica del material, detalladas en la sección IV.2.2, y desde el punto de vista de material aislante térmico y eléctrico se consideran asimismo las respectivas conductividades térmica y eléctrica obtenidas experimentalmente, y detalladas también en la sección anterior.

Como marco de referencia para ambas apreciaciones del producto obtenido, se reportan características mecánicas, térmicas y eléctricas de materiales muy comerciales a los cuales, en principio, dicho producto obtenido podría hacer la competencia en el mercado. Algunas de estas características de materiales homólogos han sido determinadas experimentalmente y otras se han tomado de datos proporcionados por los fabricantes de dichos materiales. A continuación se habla de las posibilidades del material obtenido desde los puntos de vista mencionados.

IV.3.1. Como Elemento Estructural.

Para tener una mejor apreciación de las posibilidades que como elemento estructural tiene el lignopolímero reforzado obtenido, se han comparado sus características mecánicas con las de un material comercial de uso común como elemento estructural en interiores. Dicho material es el fibracel, el cual tiene una gran demanda comercial y es empleado en la fabricación de tableros de baja densidad, pizarrones, cancelería, etcétera.

Se determinó la resistencia mecánica del fibracel a esfuerzos de tensión y flexión, y sus características de esfuerzo-deformación y carga-deflección. Los datos se muestran en las Tablas 4.14, 4.16 a 4.19 y en las Figuras 4.9 a 4.12, 4.13 a 4.15.

Los resultados de pruebas de resistencia a la flexión, tensión, impacto y características de esfuerzo-deformación y carga-deflección **para el** lignopolímero obtenido, pueden verse en las Tablas 4.14, 4.15, 4.17 a 4.20 y en las Figuras 4.9 a 4.12, 4.13 a 4.15.

Analizando estos resultados puede verse que el módulo de ruptura (flexión) del lignopolímero obtenido es 40% mayor que el módulo de ruptura del fibracel, el módulo de tensión 15% mayor y el módulo de elasticidad aparente (E) 180%, favoreciendo en todos los casos al producto obtenido en este trabajo.

Además, las pruebas de combustibilidad realizadas en el material, demostraron que es no inflamable y es autoextinguible, carboniza antes de levantar llama. Esto le da una ventaja adicional como elemento estructural sobre productos como el fibracel, ya que estos son inflamables en alto grado, generalmente.

Así pues, el amplio margen de superi^oridad mecánica del lignopolímero reforzado obtenido, indica que este puede competir favorablemente en el mercado, no solo con productos como el fibracel, sino también con productos aglomerados fabricados a partir de madera y resinas sintéticas, generalmente del tipo de las fenólicas y de urea-formaldehído. De esta manera, las posibles aplicaciones del material obtenido no se limitan a las actuales aplicaciones del multicitado fibracel sino que, pueden ser extrapoladas a la fabricación de muebles, recubrimientos de pisos (parquets), empaques especiales de alta resistencia, etc.

Para mayor claridad, en la Tabla 4.27 se presenta un sumario de las propiedades fisico-mecánicas del lignopolímero termofijo obtenido, las cuales pueden compararse con las propiedades de tableros aglomerados comerciales, presentados en la Tabla 4.28.

TABLA 4-27

Propiedades del lignopolímero termo
fijo obtenido.

Peso específico promedio	1.4 g/cm ³
Módulo de ruptura a la flexión.	300 kg/cm ²
Módulo de tensión	210 kg/cm ²
Módulo de elasticidad	18x10 ³ kg/cm ²
% absorción de humedad (en peso) por inmersión durante 24 horas.	4.22%
Resistencia al impacto.	0.9 kg-m.
Combustibilidad.	No inflamable. Autoextinguible.
Conductividad térmica.	0.0225 Btu/hrft ² (°F/ft)
Resistencia eléctrica promedio (25-500 V)	0.86x10 ⁹ Ohms.
Resistencia a los álcalis.	Atacado en todas concentraciones.
Resistencia a los ácidos minerales.	Atacado por ácidos oxidantes muy concentrados.
Coloración.	Café obscuro.

TABLA 4-28

Propiedades de tableros aglomerados a base de fibra o escamas de madera y resinas sintéticas. (datos de fabricantes).

FIBRACEL. (espesores de 3, 5, 6 mm. tipo duro).

Peso específico promedio.	0.98 g/cm ³
Módulo de ruptura a la flexión.	350 kg/cm ²
% absorción humedad.	25%
Resistencia al impacto.	1.8 kg-m.
Combustibilidad.	Inflamable.
Costo relativo-(e=5mm)	32.25 \$/m ²

TABLACEL. (tablero aglomerado de 3 capas)

Peso específico promedio	0.70 kg/cm ³
Módulo de ruptura a la flexión.	200 kg/cm ²
Módulo de elasticidad	30x10 kg/cm ²
Conductividad térmica	0.065 Btu/hr.ft ² (°F/ft)
Conductividad térmica	
Combustibilidad	Inflamable. Tiempo combustión largo.

NOVOPAN. (espesores de 10 y 25 mm.)

Peso específico promedio.	0.65 g/cm ³
Módulo de ruptura a la flexión.	220 kg/cm ²
Módulo de elasticidad	34x10 kg/cm ²
Conductividad térmica	0.047 Btu/hr.ft ² (°F/ft)
Combustibilidad	Inflamable. Tiempo de combustión: 57 min.
Costo relativo. (e=12 mm)	56.50 \$/m ²

Debe señalarse que los datos que se presentan en esta Tabla fueron proporcionados por los fabricantes de dichos tableros aglomerados, y existen, en el caso del fibracel, diferencias respecto a los valores experimentales obtenidos en el equipo del Laboratorio de Materiales Dentales de la U.N.A.M. (ver sección IV.2.2.).

De acuerdo a estos datos, el lignopolímero resulta tener un módulo de ruptura 16% menor que el del fibracel, pero 50% y 36% mayor que los de tablacel y novopan respectivamente. Su módulo de tensión es 20% mayor que el del fibracel, pero en cambio, su módulo de elasticidad resulta ser menor que los de tablacel y novopan.

En conclusión, el material obtenido resulta superior en trabajo de tensión y flexión que los tableros aglomerados tradicionales, teniendo además la ventaja -ya mencionada- de su no inflamabilidad pudiendo así reemplazar satisfactoriamente a dichos materiales en la gran mayoría de sus aplicaciones.

Si se le compara con los plásticos fenólicos cuyas propiedades se muestran en la Tabla 4.29, se ve que estos compuestos tienen mejores características mecánicas, sin embargo, la diferencia no es muy grande en cuanto al módulo de tensión (20% aproximadamente). Siendo este parámetro uno de los más representativos de la resistencia mecánica de un material, resulta atractiva la posibilidad de sustituir en algunos casos el empleo de composites fenólicos por el lignopolímero reforzado obtenido, dado su costo mucho menor y sus excelentes propiedades dieléctricas y térmicas, que se discutirán a continuación.

Cabe mencionar que la relativa alta absorción de humedad del material, condiciona su uso en exteriores a la aplicación de pinturas o recubrimientos que lo protejan al respecto.

TABLA 4-29

Propiedades de compuestos fenólicos moldeados¹.

	Usos generales	Alta resis- tencia al impacto	Ais- lantes térmicos	Ais- lantes eléctricos
Fuerza de flexión (kg/cm ²).	493-634	493-639	422-634	563
Fuerza de tensión (kg/cm ²).	246-458	281-422	281-317	281-317
Módulo de elasticidad (kg/cm ²).	7x10 ³		140x10 ³	
Costo relativo. (1966).	13.50	16.20	17.55	28.35
Resistencia eléctrica (10 ⁹ Ohms).	0.1 ¹	0.1 ²	0.3 ³	0.3 ³
Conductividad térmica (Btu/hr, ft ² (°F/ft).			0.0141 ⁴ 0.0125 ⁵	

Especificaciones de acuerdo al Código ASTM.

1. Relleno de polvo de madera.
2. Relleno de polvo de madera o algodón aglomerado, aplicaciones mecánicas y eléctricas.
3. Relleno mineral.
4. Reforzados con fibra de asbesto.
5. Reforzados con fibra de vidrio.

IV.3.2. Como Aislante Térmico y Eléctrico.

Las excelentes características que como aislante eléctrico tiene el material obtenido pueden verse de la Tabla 4.27, de donde se obtiene una resistencia eléctrica promedio de 0.86×10^9 ohms, en el rango de 25-500 Voltios. Esta resistencia es de 3 a casi 9 veces mayor que la de los compuestos fenólicos moldeados, tradicionalmente empleados como materiales dieléctricos (ver Tabla 4.29).

Dado el elevado costo de los compuestos fenólicos, que en su gran mayoría son de importación, y las buenas propiedades mecánicas del lignopolímero obtenido, este puede encontrar una enorme aplicación como sustituto de los compuestos fenólicos en usos mecánicos y eléctricos, sobre en estos últimos, donde resulta de calidad superior.

Entre algunas de estas aplicaciones se cuentan la fabricación de instrumentos eléctricos y electrónicos, gabinetes de radio y televisión, aparatos de medición eléctrica, en la manufactura de circuitos impresos en los cuales se emplea tradicionalmente baquelita, en tableros de control, etc.

Como Aislante térmico, el material obtenido demuestra también una excelente calidad. De la Tabla de propiedades del lignopolímero se ve que tiene una conductividad térmica de $0.0225 \text{ Btu/hr.ft}^2(^{\circ}\text{F/ft})$, lo cual lo sitúa como mejor aislante térmico que materiales tales como asbesto en placa, Tierras diatomáceas, ladrillo aislante de kaolín, corcho y tableros aislantes de fibras (ver Tabla 4.30). Su conductividad térmica viene a ser la misma que la de la lana mineral, y está en el rango de los valores correspondientes a la madera de balsa.

Como una comparación extrema, debe observarse que su conductividad térmica es apenas un 60-80% mayor que las conductividades térmicas de plásticos fenólicos reforzados

TABLA 4-30

Conductividades térmicas
de varios materiales.

Material	$k = \text{Btu/hr. ft}^2 (^\circ\text{F/ft})$
Lignopolímero termofijo.	0.0225
Asbesto (láminas).	0.096
Asbesto (pizarra).	0.087
Tableros de asbesto-ce mento.	0.43
Ladrillo de construcción.	0.4
Tierras diatomáceas natu rales, perpendicular al estrato.	0.051
Ladrillo asilante de kaolín.	0.15
Ladrillo refractario ais lante de kaolín.	0.050
Corcho, placa.	0.025
Polvo de tierras diatomá ceas.	0.036
Tableros aislantes de fibra.	0.028
Kapok.	0.020
Lana mineral.	0.0225
Madera (través vetas).	0.025-.03
Pino blanco.	0.087
Lana animal.	0.021
Plásticos fenólicos reforza dos con fibra de asbesto.	0.0141
Plásticos fenólicos reforza dos con fibra de vidrio.	0.0125
Vidrio.	
Tablcel.	0.065
Novopan.	0.047

con asbesto y fibra de vidrio, los que resultan excelentes aislantes térmicos, pero tienen la desventaja de un costo mucho mayor que el lignopolímero obtenido.

Una desventaja que presenta este material con respecto a aislantes tradicionales como el asbesto y la lana mineral, es su rigidez, lo que limita su empleo a la forma de placas aislantes rígidas.

1V.3. Economía del Proceso.

En esta sección, sin hacer un análisis económico profundo, se harán resaltar los aspectos más importantes del proceso, comparándolos y relacionándolos con los procesos de obtención de productos a los cuales el material obtenido puede hacer la competencia y aún desplazarlos del mercado.

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

Se emplean 44.24 g. de fibra y/o parénquima de coco para obtener una placa de 58.61 cm² (ver sección 1V.2.1.), es decir, 0.755 g/cm².

$$(0.755 \text{ g/cm}^2)(10^4 \text{ cm}^2/\text{m}^2) = 7550 \text{ g/m}^2$$

Por lo tanto, se consumen 7.55 kg. de fibra y/o parénquima por cada metro cuadrado de producto final.

Respecto a los reactivos utilizados, ácido adípico y hexametilentetramina, se emplearon en concentraciones de 1% y 0.5% para ambos.

Se calculará su consumo considerando concentraciones de 1% para ambos reactivos, esto es, 0.00755 g/cm².

$$(0.00755 \text{ g/cm}^2)(10^4 \text{ cm}^2/\text{m}^2) = 75.5 \text{ g/m}^2$$

Por lo tanto, el consumo de ácido adípico y hexametileno tetramina es el mismo, e igual a 0.0755 kg. por metro cuadrado de producto final.

Estimación del Costo Relativo de la Materia Prima.- En la introducción de este trabajo se especificó que la materia prima a utilizar, la cáscara del coco, es un desperdicio del proceso industrial de la copra, y que suele quemarse en los secadores de copra donde resulta un pésimo combustible, teniéndose tiempos de secado de 5 a 6 días, ya que la temperatura apenas sobrepasa los 55°C. No obstante su bajo poder de combustión, el hecho de que se emplee como combustible permite hacer una estimación de su costo en términos de dicho poder calorífico. Resulta pues, razonable evaluar el costo por tonelada de cáscara de coco como el costo de un peso equivalente de combustible Diesel.

Puesto que no se encontraron en la literatura disponible, datos sobre el poder calorífico de la cáscara de coco, se considera igual al del bagazo de caña. Dicha suposición es muy buena aproximación al poder calorífico real de la cáscara de coco, por las siguientes razones:

- 1) Composición química muy similar respecto al contenido de lignina y celulosa.
- 2) Distribución de fibra y parénquima muy parecidas.
- 3) De las bajas temperaturas (+55°C) alcanzadas en los hornos donde se quema cáscara de coco, resulta aparente que es un combustible más pobre que el bagazo de caña, por lo que la suposición hecha sobrevalora en todo caso a la ma

teria prima.

- 4) El poder calorífico del bagazo ha sido extensamente estudiado por este combustible muy empleado en las calderas de los ingenios azucareros.

Habiendo expuesto las razones que los justifican, se procede a calcular el costo de materia prima como combustible equivalente.

El poder calorífico del bagazo seco⁸⁵ es igual a 7000 Btu/lb, y este será el valor dado al poder calorífico de la cáscara de coco seca. Se calculará su equivalente en combustible Diesel.

La densidad del Diesel es 0.85 g/ml. por lo que 1 litro de Diesel equivale a 0.85 kg. de Diesel. La capacidad calorífica del Diesel es 21000 Btu/lt. (6225882.2 cal/kg.). Entonces, se tiene que:

$$\frac{6225882.2 \text{ cal/kg. Diesel}}{3880800 \text{ cal/kg. cáscara coco}} = 1.604 \frac{\text{kg. cáscara de coco}}{\text{Kg. de Diesel}}$$

Es decir que, 1 kg. de Diesel equivale a 1.604 kg. de cáscara de coco, y una tonelada de cáscara de coco equivale a 623.44 kg. de combustible Diesel. El costo por litro (0.85 kg) del combustible Diesel es de \$0.40, por lo tanto:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ ton. cáscara} \\ \text{de coco} \end{array} = 623.44 \text{ kg. Diesel} \times \frac{\$0.40}{0.85 \text{ kg. Diesel}} =$$

$$= \$293.38 \text{ M.N.}$$

Esto es, 1 tonelada de materia prima tiene un costo -con

siderándolo como combustible- de \$293.38, siendo esta materia prima la cáscara de coco seca, con un contenido de humedad de ±4%.

Existe otra manera de evaluar el costo de la materia prima, solo que en esta evaluación se incluye el costo de la molienda de las cáscaras de coco.

En la obtención de bonote a partir de la cáscara de coco se deshecha una gran cantidad de fibras cortas y polvos, las cuales se venden para la fabricación de fibras aglomeradas con hule, que se emplean como bajoalfombra, como relleno de muebles y tapicería en general o bien para aislantes térmicos. Esta mezcla de fibras cortas y polvos es idónea para utilizarse en la fabricación del material lignopolimérico reforzado directamente, ahorrándose el proceso de la molienda. Esto naturalmente eleva el costo de la materia prima, pues dichas mezclas de fibras cortas y polvos se cotizan en el mercado nacional a 1 peso el kilogramo⁹², es decir, que la tonelada de materia prima tiene un valor de 1000 pesos M.N..

Por la gran diferencia que existe entre estas dos estimaciones parece recomendable adquirir la materia prima como cáscaras, pagando su peso equivalente en combustiible y absorbiendo el costo del proceso de molienda.

Estimación de Costos Relativos de los reactivos empleados.- Los precios comerciales (mayoreo) de los reactivos empleados son los siguientes:

a) Acido adípico.

costo: \$29.12/kg

fuelle: ICI de México, S.A de C.V.

b) Hexametilentetramina (urotropina)

costo: \$32.00/kg

fuelle: Cía. Química AngloMexicana, S.A.

Ambos reactivos son de importación y los precios incluyen

impuestos.

Se calcula el costo de estos reactivos por metro cuadrado de producto final, de la siguiente manera.

Acido adípico.

$$75.5 \text{ g/m}^2 \times 0.0291 \text{ \$M.N./g} = \$2.19 \text{ M.N./m}^2$$

Hexametilentetramina.

$$75.5 \text{ g/m}^2 \times 0.032 \text{ \$M.N./g} = \$2.41 \text{ M.N./m}^2$$

costo total de los reactivos = \$4.61 M.N./m².

Estimación del Costo Unitario Superficial y Volumétrico del producto Final en Base a los Costos de Materia Prima y Reactivos.- Se calculará el costo de la materia prima por metro cuadrado de producto final, considerando los costos de materia prima como combustible (cáscaras) y como fibras cortas y polvos.

a) Cáscaras de coco.

$$\$293.38/1000 \text{ kg} \times 7.55 \text{ kg/m}^2 = \$2.21/\text{m}^2 \text{ de materia prima en el producto final.}$$

b) Fibras cortas y polvos de coco.

$$\$1.00/\text{kg} \times 7.55 \text{ kg/m}^2 = \$7.55/\text{m}^2 \text{ de materia prima en el producto final.}$$

Costo Total Unitario (materia prima más reactivos).

a) Cáscaras de coco.

$$\$2.21/m^2 + \$4.61/m^2 = \$6.82/m^2 \text{ de producto final.}$$

b) Fibras cortas y polvos.

$$\$7.55/m^2 = \$4.61/m^2 = \$12.16/m^2 \text{ de producto final.}$$

Costo Total Unitario Volumétrico.- El producto final con 1 m^2 de superficie y con espesor de 5 mm. , tiene un volumen de $5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$.

$$0.005 \text{ m}^3 \times 10^6 \text{ cm}^3 / 1 \text{ m}^3 = 5000 \text{ cm}^3.$$

Por lo tanto, 1 metro cuadrado de producto final tiene un volumen de 5000 cm^3 .

a) Materia prima: Cáscara de coco.

$$\$6.82/m^2 \times 1 \text{ m}^2 / 5000 \text{ cm}^3 = \$0.0013/\text{cm}^3 \text{ en el producto final.}$$

b) Materia prima: Fibras cortas y polvos.

$$\$12.164/m^2 \times 1 \text{ m}^2 / 5000 \text{ cm}^3 = \$0.0024/\text{cm}^3 \text{ en el producto final.}$$

Debe señalarse que estos costos se basan exclusivamente en los precios de materia prima y reactivos sin considerar los costos de procesamiento, los cuales deben ser añadidos para tener un costo más cercano a la realidad.

Estos costos de procesamiento son los siguientes (ver diagrama de flujo en la Figura 4.16).

- 1) Molienda
- 2) Tamizado
- 3) Mezclado
- 4) Moldeo (incluye: a) calentamiento y b) presión).

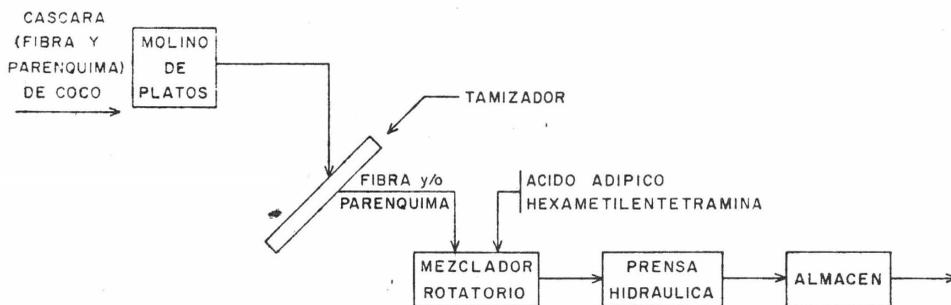


FIGURA 4-16 Diagrama de flujo del proceso de obtención de lignopolímero reforzado a partir de cáscara de coco.

hc

Estimación de Costos de Proceso.- Como se señaló anteriormente, estos costos incluyen el valor unitario de cada una de las operaciones que intervienen en el proceso de obtención del lignopolímero reforzado. Esta estimación de costos, junto con las anteriores basadas en los precios de la materia prima y los reactivos, dan el valor real de todo el proceso de elaboración del producto. Las estimaciones son las siguientes.

1) Costo Unitario Ocasionado por Molienda de las cáscaras de Coco.

Se utiliza un molino de platos con capacidad para procesar 153.18 kg/hr., y potencia de 20 HP. (de acuerdo a la tabla 8-29 del "Handbook of Chemical Engineering" de J.H. Perry)⁹³. Esta potencia expresada en kilowatts, es:

$$20 \text{ HP} \times 0.745 \text{ kw/HP} = 14.91 \text{ Kw.}$$

$$\frac{14.91 \text{ Kw}}{153.18 \text{ kg/hr}} = 0.097 \text{ Kw-hr/kg}$$

Para obtener un metro cuadrado de producto final, se requieren 7.55 kg. de cáscara de coco (mesocarpio) molida). Entonces, el consumo de energía por metro cuadrado de producto final es:

$$\begin{aligned} 0.097 \text{ Kw-hr/kg} \times 7.55 \text{ kg/m}^2 \text{ producto final} &= \\ = 0.7323 \text{ Kw-hr/m}^2 \text{ producto final.} \end{aligned}$$

Si el Kw-hr cuesta \$0.70 M.N., se tiene que el costo por molienda es:

$$0.7323 \text{ Kw-hr/m}^2 \times \$0.70/\text{Kw-hr} = \$0.52/\text{m}^2.$$

Esto es, la molienda de la cáscara de coco necesaria para obtener un metro cuadrado de producto final, cuesta

\$0.52 M.N..

2) Costo Unitario Ocasionado por el Tamizado de las Fibras y Parénquima.

Para esta estimación se considera que el tamizado tiene capacidad de procesar 152.18 kg/hr de materia prima, considerando que la potencia del motor del tamizador es de 3/4 HP. La potencia expresada en kilowatts es:

$$3/4 \text{ HP} \times 0.745 \text{ kw-hr/HP} = 0.558 \text{ Kw.}$$

Los kilowatts-hora consumidos por kilogramo de material tamizado, son:

$$\frac{0.558 \text{ kw.}}{153.18 \text{ kg/hr}} = 0.0036 \text{ kw-hr/kg}$$

y por metro cuadrado de producto final:

$$0.0036 \text{ kw-hr/kg} \times 7.55 \text{ kg/m}^2 = 0.027 \text{ kw-hr/m}^2$$

Entonces, el costo por el proceso de tamizado es:

$$0.027 \text{ kw-hr/m}^2 \times \$0.70/\text{kw-hr} = \$0.02/\text{m}^2.$$

Es decir, la operación de tamizado de la materia prima necesaria para producir 1 metro cuadrado de material ligno polimérico, cuesta \$0.02 M.N..

3) Costo Unitario Ocasionado por Mezclado de la Ma

teria Prima con los Reactivos.

Para la operación de mezclado se utilizará un mezclador rotatorio, considerando que tiene 3 HP con capacidad para mezclar 156.24 kg/hr de materia prima más 3.06 kg/hr de ácido adípico y hexametilentetramina. La potencia en kilowatts, es:

$$3 \text{ HP} \times 0.745 \text{ kw/hr} = 2.24 \text{ Kw.}$$

los kilowatts-hora por kilogramo de materia mezclada son:

$$\frac{2.24 \text{ kw.}}{156.24 \text{ kg/hr}} = 0.0143 \text{ kw-hr/kg}$$

la energía consumida para obtener 1 metro cuadrado de producto final:

$$0.0143 \text{ kw-hr/kg} \times 7.55 \text{ kg/m}^2 = 0.108 \frac{\text{kw-hr}}{\text{m}^2}$$

y el costo por mezclado es:

$$0.108 \text{ kw-hr/m}^2 \times 0.70\$/\text{kw-hr} = 0.07\$/\text{m}^2 \text{ M.N.}$$

O sea que, la operación unitaria de mezclado para obtener 1 metro cuadrado de producto terminado, cuesta \$0.07.

4) Costo Ocasionado por Moldeo de la Materia Prima con los Reactivos.

En esta operación se toman en cuenta dos factores

que influyen en los costos de moldeo. Estos son la temperatura y la presión.

a) Calentamiento.- Aquí se consideran dos tiempos, el tiempo de calentamiento de las platinas de la prensa para llegar a la temperatura de operación ($130-140^{\circ}\text{C}$), y el tiempo de curado, en el que se mantiene la temperatura constante. Estos tiempos son 20 y 4 minutos respectivamente, es decir que, en total, para producir una placa de producto final se requiere energía eléctrica durante 24 minutos.

La energía necesaria para llegar a los 140°C en las platinas, es:

$$Q = (7.1 \text{ g})(0.12 \text{ cal/g}^{\circ}\text{C})(140^{\circ}\text{C})(1.16 \times 10^{-6})$$

$$Q = 1.38 \text{ kw-hr}$$

Es decir, el costo de tiempo de curado es de 0.20\$.

El costo total de calentamiento es la suma de los costos de tiempo de curado y tiempo de calentamiento, lo que arroja un valor de \$1.16 M.N..

b) Presión.- En esta operación, el tiempo requerido para obtener la presión de moldeo necesaria es de 0.5 minutos. La presión de moldeo por metro cuadrado es de 3.16×10^6 kg.. Para esta estimación se considera una bomba hidráulica de 20 H0 capaz de levantar una presión de 300

toneladas ($0.499 \times 10^6 \text{ kg/m}^2$), efectuando posteriormente una extrapolación. El costo por minuto de uso de la bomba de 20 HP, es:

$$20 \text{ HO} \times 0.745 \text{ kw/HP} \times 1 \text{ hr}/1 \text{ hr} \times 1 \text{ hr}/60 \text{ min.} \times \\ \times 0.70/\text{kw-hr} = 0.173 \$\text{M.N./min.}$$

El costo por moldeo durante 0.5 minutos:

$$0.173 \$/\text{min} \times 0.5 \text{ min.} = 0.0865 \$\text{M.N.}$$

Extrapolando a $316 \times 10^4 \text{ kg/m}^2$ da un costo de \$0.55.

El costo total de moldeo es entonces la suma de el costo por calentamiento y el costo por presión. Este total de una cantidad de \$1.25.

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

Para el cálculo del co-to de mano de obra se consideran 5500\$M.N./mes para un trabajador calificado. Entonces el costo de mano de obra por metro cuadrado de producto, es:

$$5500 \$/\text{mes} \times 1 \text{ mes}/30 \text{ días} \times 1 \text{ día}/24 \text{ hr.} = \$7.63/\text{hr.}$$

Una placa de producto (1 m^2) se obtiene en 0.83 hr., por lo que:

$$\$7.63/\text{hr} \times 0.83 \text{ hr} = 4/.35 \text{ M.N.}$$

El costo total del proceso es el siguiente.

a) Costo del proceso utilizando cáscaras de coco.

Costo de reactivos + materia prima + operación +
+ mano de obra = \$15.03 M.N.

Costo del proceso incluyendo el 30% por mantenimien
to y amortización = \$19.54 M.N.

b) Costo del proceso utilizando fibras cortas y pol
vos.

Costo de reactivos + materia prima + operación +
+ mano de obra = \$19.85 M.N.

Costo del proceso incluyendo el 30% por manteni
miento y amortización = \$25.80 M.N.

CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1.- El objetivo principal de este trabajo, la obtención de un lignopolímero termofijo reforzado a partir del mesocarpio del coco, ha sido alcanzado satisfactoriamente. Más aún, el producto obtenido cumple sobradamente con las cualidades deseadas al iniciar la investigación.

2.- De este modo, se ha creado un material lignopolimérico reforzado cuyas características mecánicas, fisico-químicas y económicas le permiten competir ventajasamente con materiales aglomerados y compuestos fenólicos moldeados. Este material tiene además el gran atractivo de industrializar el desperdicio del proceso industrial de copra en zonas cuya economía es particularmente pobre, representando así la posibilidad de generar nuevas fuentes de trabajo y la explotación de una fuente de riqueza que hasta ahora ha permanecido ignorada.

3.- El producto se forma aprovechando a las fibras del mesocarpio como agentes de refuerzo y al parénquima como fuente principal de lignina. Para polimerizar y entrecruzar la lignina se utiliza hexametilentetramina como generadora de formaldehído, y ácido adípico como agente entrecruzante. La proporción de reactivos está en función del contenido de lignina en la materia prima. Para un

contenido de lignina del 10% las proporciones óptimas de reactivos varían entre el 1% y 2% de cada uno.

4.- La composición óptima de reactivos para un polímero reforzado a partir del mesocarpio del coco, en base a sus propiedades mecánicas y fisico-químicas, resultó ser de 99% de materia prima y de 0.5% de haxametilentetramina y 0.5% de ácido adípico.

5.- Las proporciones de los reactivos pueden variar dependiendo de las propiedades mecánicas y fisico-químicas que se desean hasta en un 5% de cada uno.

6.- La reacción en medio líquido entre la lignina y los reactivos es muy incompleta y se ve inhibida por el exceso de agua y el medio alcalino. Por lo anterior se presume que la polimerización se lleva a cabo fundamentalmente por reacciones de condensación entre el ácido bifuncional y los grupos metiloles, pero también entre grupos metiloles. Los grupos metiloles se forman a partir del formaldehído gaseoso y los grupos fenólicos de la lignina. Para esto se requieren temperaturas superiores a los 100°C.

7.- El empleo de presión y temperatura son necesarios para exudar la lignina de la materia prima y posibilitar así las reacciones del proceso.

8.- Las condiciones de proceso óptimas son las siguientes:

a) Secado hasta alcanzar un contenido máximo de humedad de 10% en la materia prima.

b) Molienda de la cáscara de coco hasta que pase por un tamiz de malla 40.

c) Mezclado homogéneo de la materia prima tamizada con los reactivos.

d) Ciclo de moldeo isobárico con una presión de 300.0-320.0 kg/cm², calentamiento hasta 120⁰C-140⁰C y un tiempo de curado de 30 a 40 minutos.

9.- El análisis económico realizado indica que el material obtenido es sumamente barato, tanto en valor absoluto como en comparación con otros homólogos, debido principalmente al origen de la materia prima empleada y al uso de reactivos en proporciones catalíticas, evitando así el empleo de resinas sintéticas.

10.- Por último, es muy importante subrayar la factibilidad de extrapolar este proceso de la cáscara de coco a otros materiales ligníticos y lignocelulósicos tales como bagazo de caña, aserrín, henequén, etc, que constituyen similares fuentes potenciales de riqueza y que podrían dar un poderoso impulso económico y tecnológico al desarrollo regional. Esta atractiva posibilidad queda abierta para el desarrollo de futuras investigaciones.

TABLA I-1

Exportaciones de cuerdas y cordelería
de bonote de los países productores⁶.

	Cantidad en toneladas métricas.				
	1963	1964	1965	1966	1967
India	1936	1517	1207	795	878
Sri Lanka			259		
Zanzíbar	69	75	50	40	
Paquistán	5	8	9	15	
Total	2709	1600	1525	870	878

	Valor en miles de dólares.				
India	684	392	313	201	198
Sri Lanka					
Zanzíbar	12	12	7	5	
Paquistán	1	3	3	3	
Total	697	407	324	210	198

TABLA I-2

Importaciones definitivas de bonote en
los principales países importadores⁷.

	Cantidad en toneladas métricas.			
	1969	1970	1971	1972
Bélgica	1400	1800	1800	1300
Francia	5400	5500	7100	
Alemania Fed.	4900	4200	3000	1900
Italia	3700	3600	2770	1600
Países bajos	5400	5400	3900	2100
Austria	600	400	200	100
Dinamarca	400	300	200	100
Finlandia	200	200	200	
Irlanda	100	200	200	
Noruega	100	100	100	
Portugal	1200	1300	1300	
España	700	500	300	500
Suecia	100	100	100	100
Suiza	600	700	400	400
Reino Unido	2800	2500	2700	1500
Yugoslavia	3900	2800	2600	
Australia	800	1200	400	
Japón	300	200	200	300
Nueva Zelanda	100	100	100	
Estados Unidos	3300	2700	2500	
Sud-Africa	500	500	800	100
Polonia	1600	4200	1400	
Otros países	7600	6500	6600	
Total	98000	95100	84100	10000

TABLA I-3

Producción estimada de bonote en los principales países productores⁶.

Cantidad en millares de toneladas métricas.

<u>País</u>	<u>Producción</u>
India	160
Sri Lanka	100
Zanzíbar	6
Paquistán	5.8
Tailandia	3.0
Tangañika	2.5
Filipinas	2.5
Kenia	2.0
Malasia	1.5
Seychelles	1.5
Mozambique	1.0
México	0.5

TABLA I-4

Exportaciones de bonote de países productores⁷.

	Valor en miles de dólares.				
	1963	1964	1965	1966	1967
Sri Lanka	5951	11119	83-8	7926	8902
India	263	522	362	269	236
Tailandia	177	281	272	161	
Filipinas	54	50	26	9	8
Malasia	2	36	114	86	
Zanzíbar	388	398	130	200	
Tangánica	10	147	211	118	
Kenia	59	103	106	75	
Seychelles			35	61	
Jamaica	78	71	36	24	20
Trinidad Tob.	24	57	61	16	88
México	14	21	23	63	
Brasil		4	6	13	

	Cantidad en toneladas métricas.				
Sri Lanka	71553	86615	73559	76986	81435
India	1014	1920	1436	1123	1086
Tailandia;	1342	2400	1778	1216	
Filipinas	297	325	667	457	412
Malasia	21	260	821	635	
Zanzíbar	5650	4740	1707	2750	
Tangánica	162	1789	2718	1631	
Kenia	888	1215	1441	1014	
Seychelles			477	847	
Jamaica	373	363	296	209	176
Trinidad Tob.	271	562	726	134	849
México	271	562	726	134	849
Brasil	177	225	263	70	

II.a. Preparación de la solución de Benedict⁹⁷.- Se disuelven las siguientes sales: sulfato de cobre hidratado (17.3 g), citrato de sodio (173 g), carbonato de sodio anhidro (100 g).

El citrato de sodio y el carbonato se disuelven calentándolos con 800 ml. de agua. Se adiciona mas agua hasta ajustar el volúmen de la solución a 850 ml.. El sulfato de cobre se disuelve en 100 ml. de agua y la solución resultante se vierte lentamente, agitando, en la solución de citrato y carbonato. La solución final se afora a 1 litro añadiéndole agua destilada.

Esta solución, que contiene el cobre unido al anión complejo, funciona como un oxidante selectivo. El reactivo de Benedict demuestra la presencia hasta de 0.01% de glucosa (carbohidratos) en agua. El color del precipitado puede ser rojo, amarillo o amarillo verdoso, dependiendo de la naturaleza del agente reductor.

II.b. Preparación del reactivo de Tollens⁹⁷. En un tubo completamente limpio se colocan 2 ml. de una solución de nitrato de plata al 5% y se añade una gota de solución diluída de hidróxido de sodio (aproximadamente al 10%). Se añade gota a gota, una solución muy diluída de hidróxido de amonio (aproximadamente al 2%), agitando constantemente hasta que justamente se disuelva el óxido de plata precipitado. Para obtener un reactivo sensible es neces

rio evitar un exceso de hidróxido de amonio. si no ocurriera ninguna reacción en frío, la solución deberá calentarse.

Eset reactivo se debe preparar justo antes de usarse y no se debe conservar ya que la solución se descompone rápidamente y deposita un precipitado poderosamente explo=sivo.

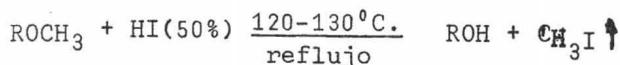


II.c. Preparación del reactivo 2,4.dinitrofenilhidrazina^{8,7}- El reactivo se prepara disolviendo 3 g. de 2,4.dinitrofenilhidrazina en 15 ml. de ácido sulfúrico concentrado. Entonces se añade esta solución, agitando, a 20 ml. de agua destilada y 70 ml. de alcohol etílico al 95%. Se mezcla perfectamente la solución y se filtra.

II.d. Determinación de radicales metoxilo^{9,0}.- El procedimiento es el siguiente: En un matraz de 250 ml. se colocan 1 g. de lignina y 50 ml. de HI al 50%, lo cual se mantiene a reflujo durante 8 horas a 120-130°C. después de este paso, el CH₃I producido se recibe en un matraz conteniendo una solución de AgNO₃ al 10%. Posteriormente se filtra esta solución en un filtro de vidrio poroso previamente tarado y se determina el peso del

AgI precipitado. El peso obtenido de AgI es proporcional al contenido de radicales metoxilo.

NOTA. Durante el reflujo, el extremo frío del condensador debe estar a una temperatura menor de 40°C., pues la temperatura de ebullición del CH₃I es de 42.5°C.



II.e. Procedimiento de halogenación⁹⁰.- A 190 g. de HCl concentrado y frío (Sp.gr.=1.19) se adicionan 272 g. de cloruro de zinc anhidro. La mezcla se mantiene fría para evitar pérdidas de cloruro de hidrógeno.

A esta solución se adicionan 74 g. de la muestra que se desea halogenar -en este caso la muestra de lignina- la mezcla se refluja mediante flama directa por un lapso de 3.5 a 4 horas.[#].

Después de transcurrido este tiempo se deja enfriar y el sólido se separa y se coloca en un matraz con un volúmen aproximadamente igual de ácido sulfúrico concentrado^{##}.

El brazo del recipiente se conecta a un condensador de reflujo. Después de reflujar suavemente por una y me

dia horas, el cloruro (sólido) es filtrado. Este sólido que es la muestra halogenada, se lava con agua y se seca en un desecador con cloruro de calcio.

#.- Períodos cortos de calentamiento disminuyen el pro ducto. Calentando en baño de vapor se obtienen ta mbién bajos rendimientos. La mezcla debe ser hervida vigorosamente en la flama.

##.-El tratamiento con ácido sulfúrico es para remover impurezas de alto punto de ebullición; ya que la destilación fraccionada es imposible en este caso, pues existen dos fases: sólido-líquido.

TABLA III-1

Cálculos para el análisis cuantitativo en
el mesocarpio del coco.

POLVO (MALLA 150)

MUESTRA A

Contenido de humedad.

peso de la muestra= 1 g.
peso del pesafiltro
tarado. = 74.09g.
pesafiltro mas mues
tra seca. = 74.98g.
peso de agua en la
muestra. = 0.11g.
 $\%=(100)(0.11)/1 = 11.0\%$

Contenido de lignina

peso crisol tarado= 34.73g.
peso crisol mas lig
nina = 34.86g.
peso de lignina = 0.130g.
 $\%=(100)(0.130)/0.93=13.97\%$

FIBRA (MALLA 40)

MUESTRA A

Contenido de humedad

peso muestra = 1g.
peso pesafil
tro tarado = 51.3g.
pesafiltro mas
muestra seca = 52.21g.
 $\%=100(0.09)/1 = 9.0\%$

MUESTRA B

peso de muestra= 1g.
peso del pesafil
tro tarado = 78.75g.
pesafiltro mas
muestra seca = 79.68g.
peso de agua en
la muestra = 0.07g.
 $\%=(100)(0.07)/1= 7.0\%$

peso crisol tar.=34.47g.
peso crisol mas
lignina = 34.59g.
peso lignina =0.115g.
 $\%=100(0.115)/.93=12.36\%$

PARENQUIMA (MALLA 20)

MUESTRA B

peso muestra = 1g.
peso pesafil
tro tarado = 53.05g.
pesafiltro mas
muestra seca = 53.95g.
 $\%=100(0.1)/1 = 10.0\%$

(Continuación Tabla III-1)

Contenido de tanino catecoles

peso pesafiltro
tarado = 51.30g.
muestra extractada=52.01g.
peso muestra = 0.71g.
peso eliminado = 0.20g.
% taninos = 20%

peso pesafiltro
tarado = 53.05g.
muestra extractada=53.80g.
peso muestra = 0.75g.
peso eliminado = 0.15g.
% taninos = 15%

Contenido resinas y grasas.

pesafiltro mas
muestra tarada = 51.897g.
peso muestra = 0.5977g.
peso extractado = 0.1123g.
% resinas, grasas= 11.23g.

pesafiltro mas
muestra tratada = 53.78g.
peso muestra = 0.73g.
peso extractado = 0.02g.
% resinas, grasas= 2%

Contenido carbohidratos.

pesafiltro mas
muestra tratada = 51.6739g.
peso muestra = 0.3739g.
peso extractado = 0.2238g.

pesafiltro mas
muestra tratada = 53.64g.
peso muestra = 0.6g.
peso extractado = 0.13g.

Contenido de materiales solubles .

pesafiltro+muestra
tratada = 51.41g.
peso muestra = 0.11g.
peso extractado = 0.263g.

pesafiltro mas
muestra tratada = 53.395g.
peso muestra = 0.345g.
peso extractado = 0.255g.

Contenido de lignina.

peso muestra
final (lignina) = 0.11g.

peso muestra
final (lignina) = 0.345g.

TABLA III-2

Cálculos para la determinación de radicales me
toxilos en la lignina del coco.

Se trató un gramo de lignina del coco con HI (50 ml) para obtener CH_3I , el cual posteriormente se trató con AgNO_3 para tener precipitado de AgI el cual se pesó. Los cálculos son los siguientes.

Pesos moleculares. (g/g.mol.)

$\text{AgI} = 234.77$

$\text{I} = 126.9$

$\text{CH}_3\text{I} = 141.9$

$\text{CH}_3\text{O} = 31.0$

peso del crisol de filtración tarado = 34.49g.

peso del crisol mas AgI = 35.50g.

peso total del AgI = 35.50-34.49 = 1.01g.

AgI	I	
234.77	126.9	
1.01	X	X = 0.05459g. de I en precipitado de AgI.

I	CH_3I	
126.9	141.9	
0.5450	X	X = 0.6105g. de CH_3I producidos.

CH_3I	CH_3O	
141.9	31	
0.6105	X	X = 0.133333g. de CH_3O .

% de radicales metoxilos = 13.33%

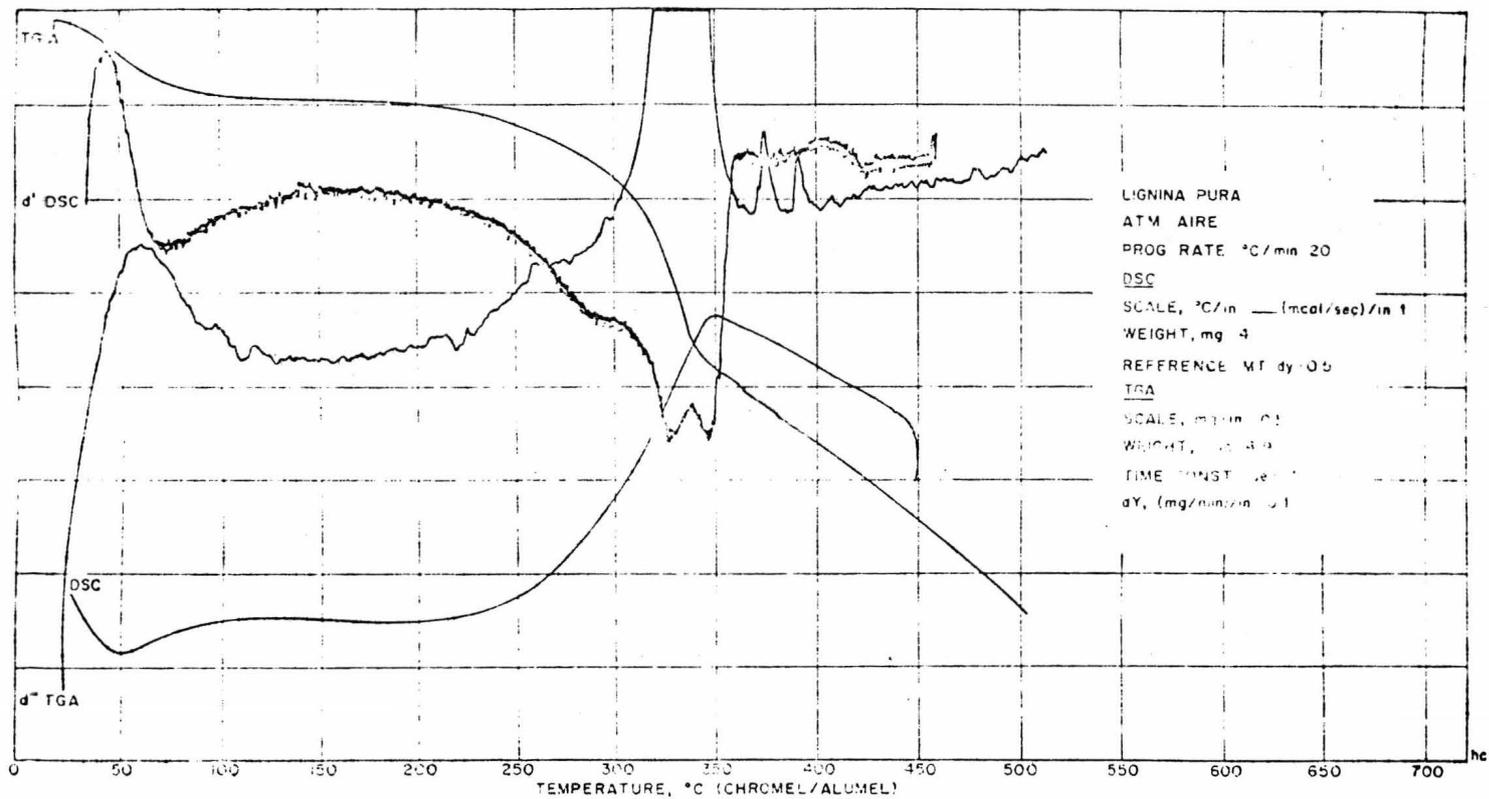


FIGURA IV.1 Análisis Térmico Diferencial para la muestra de lignina pura.

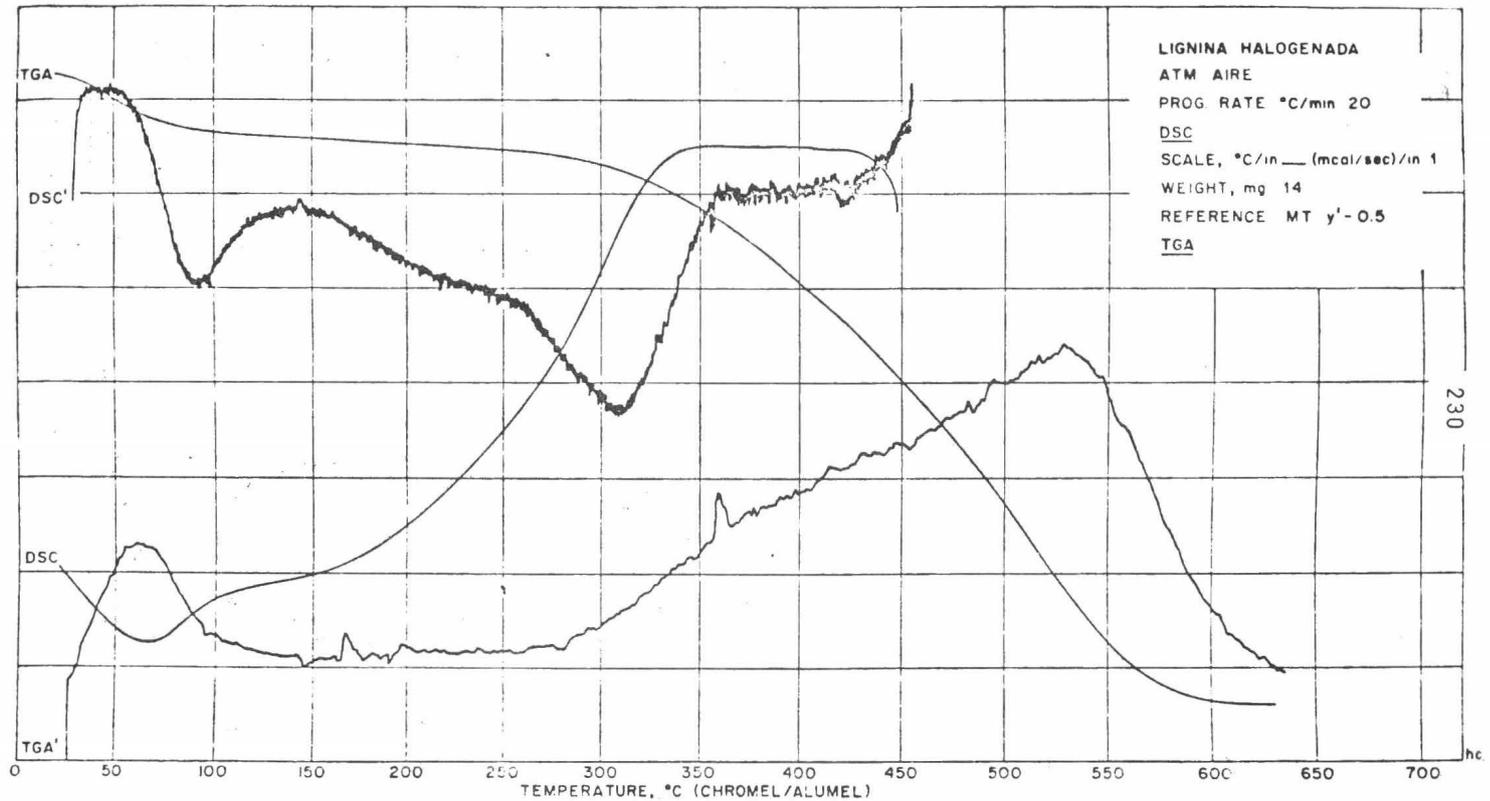


FIGURA IV.2 Análisis Térmico Diferencial para la muestra de lignina halogenada.

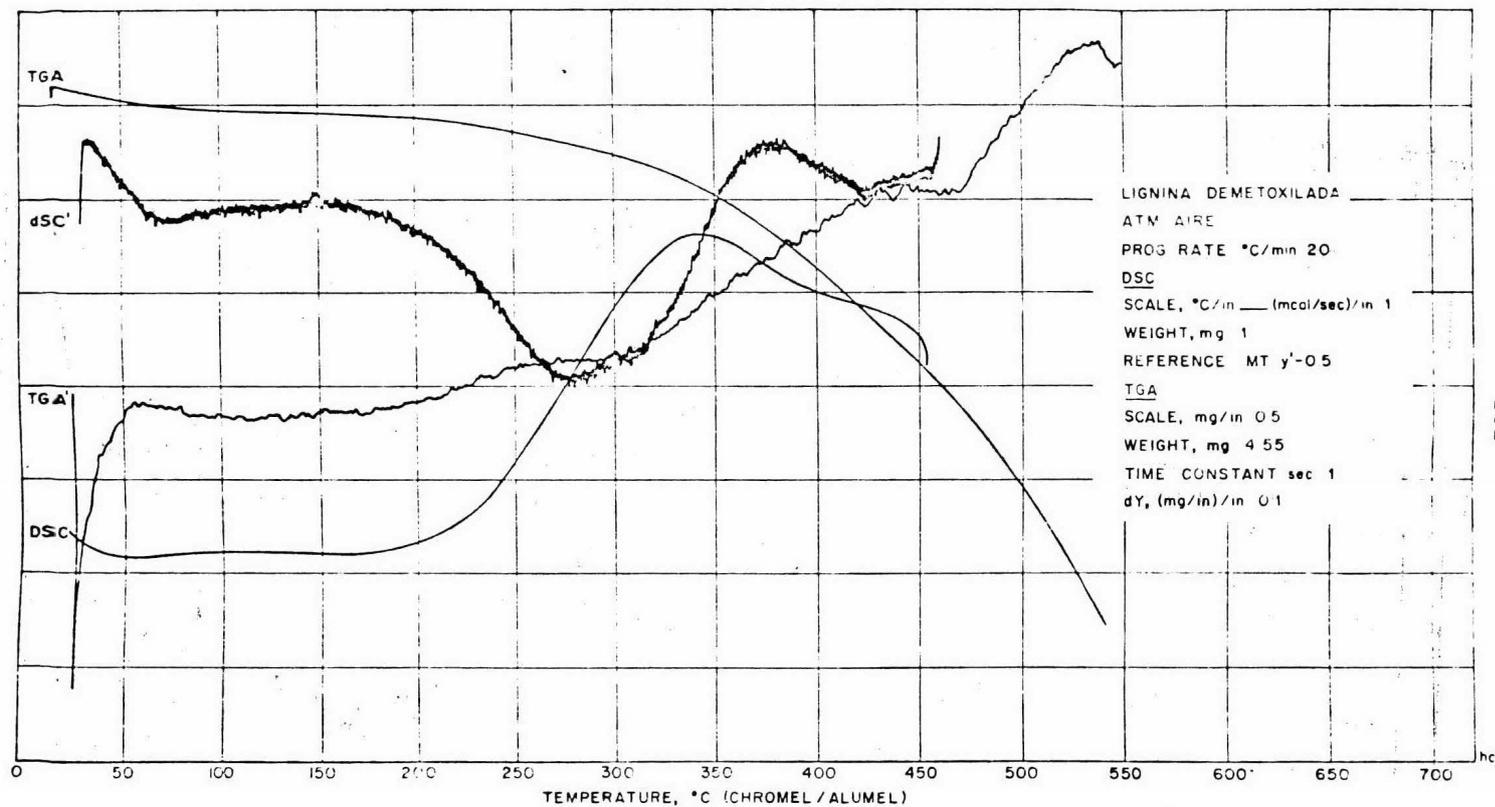


FIGURA IV.3 Análisis Térmico Diferencial para la muestra de lignina demetoxilada.

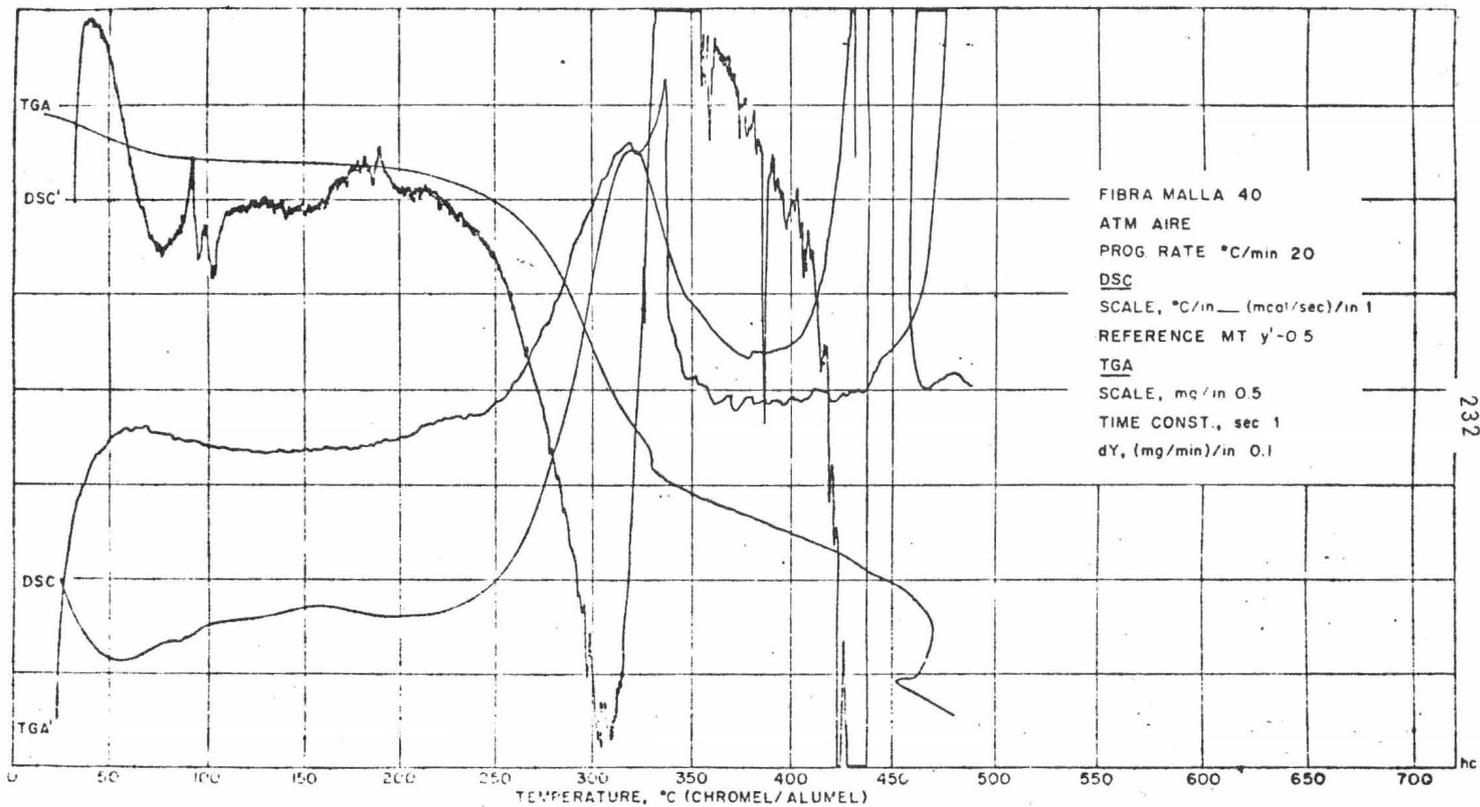


FIGURA IV.4 Análisis Térmico Diferencial de la muestra de fibra (malla 40).

TABLA IV-1

Tabla comparativa de el lignopolímero reforzado termofijo con otros materiales.

	Ligno-- polímero reforzado	Fibracel	Tablacel	Novopan	Fenólicos moldeados
Peso específico promedio. (g/cm ³).	1.4	0.98	0.70	0.65	
Módulo de ruptura a la flexión. (kg/cm ²)	300	350	200	220	634
Módulo de tensión. (kg/cm ²).	210				26-458
Módulo de elasticidad. (kg/cm ²).	18x10 ³				7x10 ³
% de absorción de humedad (en peso) por inmersión durante 24 horas.	4.22	25			
Resistencia al impacto. (kg-m).	0.9	1.8			
Combustibilidad.	no inflama	Inflama-	Inflama-	Inflama-	
Conductividad térmica (Btu/hr ft ² (°F/ft).	ble.Autoext.	ble.	ble.	ble.	
Resistencia eléctrica (25-500 V.).promedio.	0.0225		0.065	0.047	0.0125
	0.86x10 ⁹ Ohms				0.3x10 ⁹ Ohms

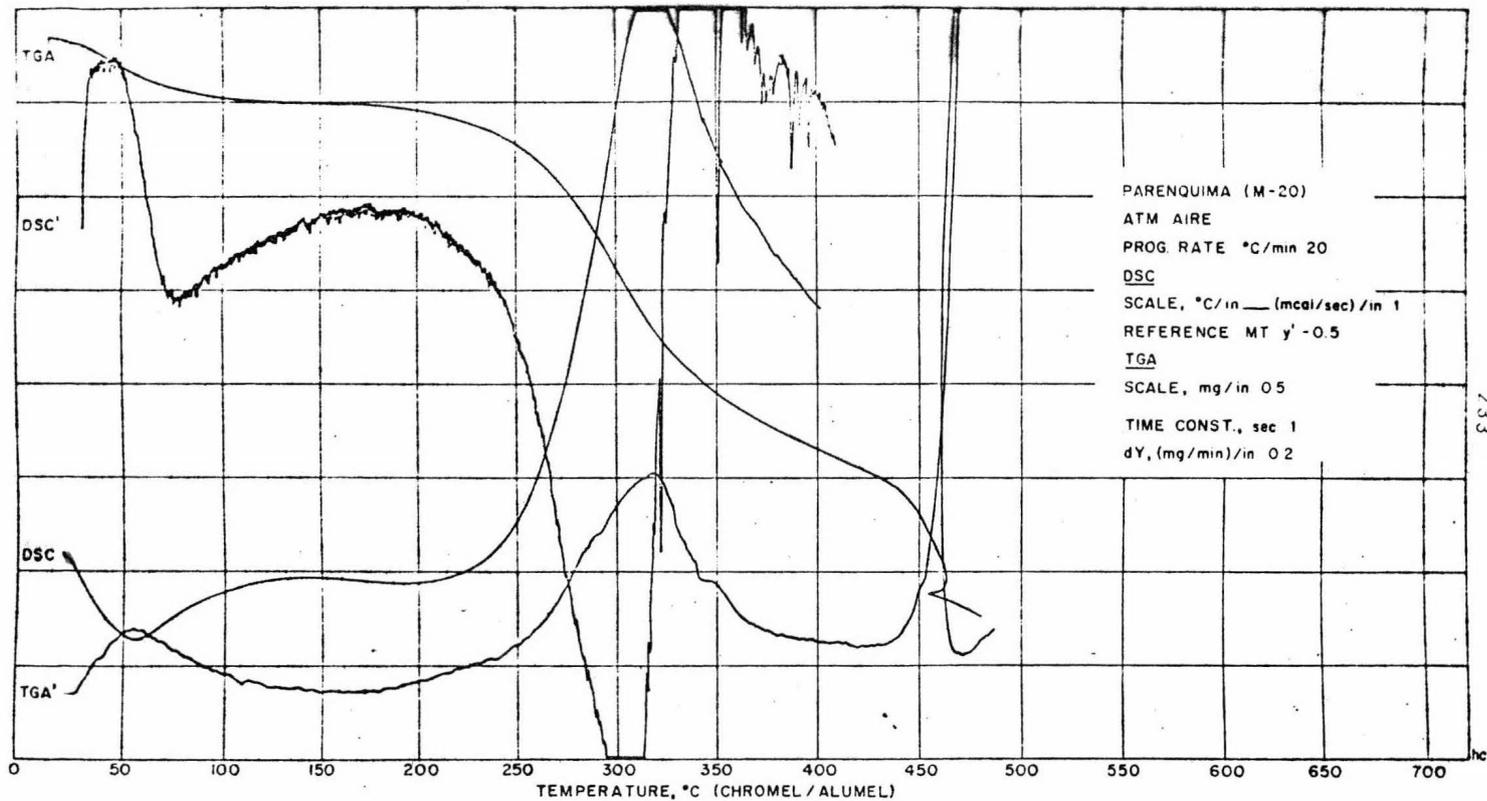


FIGURA IV.5 Análisis Térmico Diferencial de la muestra de parénquima (malla 20).

BIBLIOGRAFIA

1. Fremond-Ziller-Delamothe, "El cocotero", Ed. Blume, 1969.
2. Durán.M.A., "La producción de copra en la costa de Guerrero", Depto. de Investigaciones Industriales, Banco de Méxco,S.A., Agosto 1956.
3. Erich Frieser, Textil Rundschau, 16, 304-14 (1961).
4. Jesús Fco. García, "Características y posibilidades de aplicación de la fibra de coco", I.PN. 1957(tesis).
5. Aguilar Resplendino Patricio J., "Análisis de tecnología apropiada para la industria de la palma de coco", U.N.A.M., 1975 (tesis).
6. F.A.O. Bonote: Características, tendencias y problemas económicos, FAO, Roma 1969.
7. F.A.O. Intergovernmental group of hard fibers, FAO, 5a. session, Mérida 8-13. January 1973.
8. Irwin A. Pearl, "The chemistry of lignin", Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1967.
9. Klason, P., Hauptversammlung der Vereins der Zellstoff und Papierchemiker, 52 (1908): Cellulosechemie, 4, 82 (1923).
10. Willstätter, R., and L. Zschmeister, Ber., 46, 2401 (1913).
11. Kalb, L., in Handbuch der Pflanzenanalyse, Vol. III (G. Klein, ed.), Springer, Wien, 1932.
12. Brauns, F.E., "The chemistry of lignin", Academic Press. N.Y., 1952.
13. Brauns, F.E., and D.A. Brauns, "The chemistry of lignin": Supplement volume, Academic press, N.Y., 1960.

14. Kratzl, K., and G. Billek, *Tappi*, 40, 296 (1957).
15. Freudenberg, K., in *modern methods of plant analysis*, Vol. III (K. Paech and M.V. Tracey, eds.), Springer, Berlin, 1955.
16. Freudenberg, K., *Science*, 148, 595 (1965).
17. Gjokic, G., *Osterr. Botan. Z.*, 45, 330 (1895).
18. Lisbauer, K., *Osterr. Botan. Z.*, 49, 317 (1899).
19. Braconnot, H., *Ann. Chim. Phys.*, 12(2), 172 (1819).
20. Payen, A., *Compt. Rend.*, 9, 149 (1832).
21. Klason, P., *Cellulosechem.*, 4, 81 (1923).
22. Freudenberg, K., and T. Ploetz, *Ber.* 73, 754 (1940)
23. Referencia 1, pág. 56.
24. Scholler, H., *Zellstoff-Faser*, 32, 65(1935); *Chem. Ztg.*, 60, 293 (1936).
25. Pearl, I.A., and A.S. Gregory, *Forest Prod. J.*, 9, 85 (1959).
26. Pearl, I.A., and J.W. Rowe, *Forest Prod. J.*, 10, 91 (1960).
27. Rowe, J.W., and I.A. Pearl, *Forest Prod. J.*, 11, 85 (1961).
28. Pearl, I.A., *Forest Prod. J.*, 12, 141 (1962).
29. Pearl, I.A., *Forest Prod. J.*, 13, 373 (1963).
30. Pearl, I.A., *Forest Prod. J.*, 14, 435 (1964).
31. Hagglund, E., *Arkiv Kemi Mineral. Geol.*, 7 (8)(1918).
32. Hagglund, E., and T. Johnson, *Biochem. Z.*, 202, 440 (1928).
33. Hagglund, E., *Chemistry of Wood*, Academic Press, N.Y. 1951.

34. Schenemann, K., *Chim. Ind. (Paris)*, 80(2), 140(1958).
35. Ritchie, P.F., and C.B. Purves, *pulp paper mag. can.*, 48(12), 74(1947).
36. Wald, W. J., P.F. Ritchie, and C.B. Purves, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 1371(1947).
37. Klason, P., *Tek. Tidskr. Avd. Kemi*, 23, 55(1893).
38. Referencia 12, pág. 65.
39. Referencia 13, pág. 87.
40. Referencia 33, pág. 237.
41. Referencia 12, pág. 82, 497.
42. Homborg, B., *Ing. Vetenskaps Akad. Handl.*, No. 103 (1930).
43. Holmberg, B., *Ing. Vetenskaps Akad. Handl.*, No. 131 (1934).
44. Holmberg, B., *Ber.*, 69, 115(1936).
45. Holmberg, B., *Oesterr. Chemiker.-Ztg.*, 43, 152(1940).
46. Watt, C., and H. Burgess, *U.S. PATS.* 1448, 1449(1854).
47. Dahl, C.F., *U.S. Pat.* 296, 935(1884).
48. Referencia 12, pág. 98.
49. Referencia 13, pág. 94.
50. Tilghman, B.C., *Brit. Pat.* 2924(1886); *U.S. Pat.* 70485 (1867).
51. Wurz, O., *Die Sulfitcellstoffherstellung und ihre ne**u** benerzeugnisse*, Leykam-Verlag, Graz, 1948.
52. Referencia 12, pág. 111.
53. Referencia 13, pág. 97.
54. Brauns, F.E., in *Wood Chemistry*, 2a. ed. (L.E. Wise and E.C. Jahn, eds.), Reinhold, N.Y., 1952.

55. Phillips, M., in Wood Chemistry (L.R. Wise ed.), Reinhold, N.Y., 1944.
56. Noll, A., and F. Holder, Papier Fabr., 29, 485(1931).
57. Noll, A., F. Bolz, and H. Fiedler, Papier Fabr., 30 613(1932).
58. Noll, A., and F. Bolz, Papier Fabr., 31 594(1933).
59. Jayme, G., H. Knolle, and G. Rapp, Papier, 12 464 (1958).
60. Jayme, G., and G. Rapp, Papier, 13, 607(1959).
61. Halse, E., Papier, 27, 1383(1924).
62. Halse, E., Paper Trade J., 80(16), 49(1925).
63. Celuch, H., ABIPC, 31, 120(1961).
64. Petrea, G., Celuloza Hirtie (Bucharest), 9, 389(1960).
65. Clark, I.T., Tappi, 45, 310(1962).
66. Kurschner, K., Tappi 41(9), 168A(1958).
67. Kurschner, K., and G. Hostomsky, Holzfor shung, 12 142(1958)
68. Kurschner, K., and Karacsonyi, ABIPC, 31, 310(1961).
69. Kurschner, K., ABIPC, 32 606(1962).
70. Klason, P., Beitrage zur Chemischer Zusammensetzung des Fichtenholzes, Gebruder Borntraeger, Berlin, 1911.
71. Klason, P., Svensk Kem. Tidskr., 9 133(1897).
72. Harris, E.E., J.D'lanni, and H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 60, 1467(1938).
73. Godard, H.P., J.L. McCarthy, and H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc., 62, 988(1940).

74. West, E., A.S. Macines, J.L. McCarthy, and H. Hibbert
J. Am. Chem. Soc., 61, 2556(1939).
75. Macinnes, A.S., E. West, J.L. McCarthy, and H. Hibbert,
J. Am. Chem. Soc., 62, 2803(1940).
76. Fisher, H.E., M. Kulka, and H. Hibbert, J. Am. Chem.
Soc., 66, 598(1944).
77. Mitchell, L., and H. Hibbert, J. Am. Soc., 66, 604(1944).
78. Gardner, J.A.F., and H. Hibbert, J. Am. Chem. Soc.,
66, 607(1944).
79. Gierer, J., Acta Chem. Scand., 8 1319(1954).
80. Gierer, J., Chem Ber., 80, 257(1958).
81. Mikawa, H., K. Sato, C. Takasaki, and K. Ebisawa,
Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 563(1955).
82. Mikawa, H., K. Sato, C. Takasaki, And K. Ebisawa,
Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 245, 209, 254(1956).
83. Sato, K., K. Ebisawa, and H. Mikawa, Bull Vhem. Soc.
Japan, 31, 659(1958).
84. Erdtman, H., Research, 3, 63(1950).
85. Duce R., Sugar, "Datos adicionales sobre el bagazo de
la caña", 6, (1953).
86. Facts about sugar, "Cost evaluation of bagasse for in
dustrial utilization", 34, 6, (junio 1939).
87. Skinner, Ralph Lloyd, "Identificación sistemática de
compuestos orgánicos", ed. Limusa-Wiley, S.A., México,
1972.
88. Billmeyer, W. Fred, "Textbook of polyer science",
John Willey and Sons, 1966.
89. The effects of high bonding pressures on fracture of
adhesive joints and reinforced polymers by Ricardo Vera G.
Doct. thesis, Case Western Reserve University, 1975.
90. Organic Syntheses; Collective Col. 3, ed. John Wiley,
N.Y., 1932.

91. Encyclopedia of polymer science and technology, 5
Interscience publishers (1966).
92. Peñaloza Sandoval Ocatvio, "Proyecto para industrial
lizar integralmente el fruto del cocotero", U.N.A.M.,
1970 (tesis).
93. Perry, Editor, "Chemical Engineer Handbook", Mac-Graw
Hill, 4a. edición.