

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"ALGUNAS CONSIDERACIONES SOBRE LA EXPLOTACION INDUSTRIAL  
DEL GUAYULE "PARTHENIUM ARGENTATUM GRAY"

RAFAEL ESPINOSA JIMENEZ

AGUSTIN VALERIO LOPEZ

INGENIERO QUIMICO

1977.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

LAS Tesis 1977  
ADQ M-104-139  
FECHA \_\_\_\_\_  
\*RDC \_\_\_\_\_  
• \_\_\_\_\_



QUÍMICA

PRESIDENTE.            Jesús Vásquez Rojas.  
VOCAL.                    Hector Sobol Zaslav.  
SECRETARIO.            Enrique Campos López.  
1er. SUPLENTE.        Guillermo Alcayde Lacorte.  
2do. SUPLENTE.        Rolando Alfredo Barrón Ruiz.

CENTRO DE INVESTIGACION EN QUIMICA APLICADA

Saltillo, Coahuila.

SUSTENTANTE.        RAFAEL ESPINOSA JIMENEZ  
SUSTENTANTE.        AGUSTIN VALERIO LOPEZ  
ASESOR.                ENRIQUE CAMPOS LOPEZ



A NUESTROS PADRES.

"ALGUNAS CONSIDERACIONES SOBRE LA EXPLOTACION INDUSTRIAL  
DEL GUAYULE (PARTHENIUM ARGENTATUM GRAY) "

I.- ANTECEDENTES.

I.1.- Características y Abundancia del Recurso.

I.2.- Situación Nacional del Mercado de Hule Natural y Sintético en México y Perspectivas.

I.3.- Panorama en la Explotación de Otros Recursos de las Zonas Aridas.

II- CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE ELASTOMEROS.

II.1- Hule Natural.

II.1.1.- Su Orígen.

II.1.2.- Su Estructura y Características Físico-Químicas.

II.1.3.- Sus Propiedades Físico-Mecánicas.

III ALTERNATIVAS DE PROCESOS PARA LA INDUSTRIALIZACION  
DEL GUAYULE.

III.1 Procesos Antiguos.

III.2 Análisis de Alternativas.

III.2.1.- Molienda y Concentración.

III.2.3.- Disolución y Coagulación.

III.2.4.- Secado.

III.3 Consideraciones Generales Sobre el Efecto del manejo de Materiales en el Hule.

III.4 Consideraciones Económicas.

IV CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

IV.1. Conclusiones.

IV.2. Recomendaciones.

V BIBLIOGRAFIA.

## I.- ANTECEDENTES.

### I.1.- Características y Abundancia del Recurso.

El Guayule es un arbusto semidesértico de las zonas áridas del norte de México, comprendida por los estados de Coahuila, Chihuahua, Durango, Zacatecas, Nuevo León, San Luis Potosí así como unas zonas fronterizas del sur de los estados Unidos.

Dentro de su habitat crece en manchones dispersos en superficies que varían de una a varias hectáreas. Se le encuentra generalmente restringido a los abanicos de aluvión y laderas de suelos calcáreos, en regiones con una precipitación pluvial de 15-20 pulgadas anuales y de 600 a 1800 metros sobre el nivel del mar.

El Guayule podría desarrollarse mejor con una alta precipitación pluvial, sin embargo con dificultad de supervivencia por estar en competencia con otras plantas, principalmente con zacates de denso crecimiento y algunos arbustos.

En su estado silvestre el Guayule alcanza su madurez industrial de los 5 a los 7 años, con longevidades de 35 a 45 años. Su altura varía de los 20 a los 140 cm. alcanzando altura de 15 cm. en el primer año de vida.

El hule existe en la planta como suspensión coloidal ó látex (1) en pequeñas celdas aisladas distribuidas en el "Parenchima".

La corteza de la planta es la parte principal en donde se localiza el hule y contiene aproximadamente del 75-85% del peso total de hule en la planta (1). La cantidad de hule concentrada en la planta varía de acuerdo a la edad del arbusto, su localización y la estación - del año. La corteza contiene también resinas variando su concentración entre 7 y 10% en base peso seco de la planta. (1)

El Guayule fué descubierto en 1852 por el Dr. J.M. Bigelow, miembro de la Comisión de Estudios de la Frontera Mexicana y fué quien envió algunos especímenes a la Universidad de Harvard en donde el botánico Asa Gray lo clasificó como Parthenium Argentatum.

El hule de Guayule era ya conocido por los indios de Norteamérica, quienes lo usaban en la fabricación de pelotas. En México también se empleó como combustible en los hornos de las minas de plata, sin embargo fué en el año

(1) Research on Guayule 1942-1959

Bayard L. Hammond y Loren G. Polhamus  
Agricultural Research Service.

de 1876, cuando se conoció públicamente el hule de Guayule a instancias del Gobierno Mexicano, el cual presentó una muestra en la Exposición Centenaria de Filadelfia.

La producción comercial de éste hule tuvo un desarrollo muy lento, en 1888 un pequeño auge en New Jersey, y en este mismo año los Ingleses mostraron cierto interés hacia el producto. Simultáneamente Herr Juan Fritz analizó el hule extraído por masticación de la planta y montó un laboratorio en San Luis Potosí en 1900 que sirvió como preámbulo para la construcción de una planta para extraer hule, en Jimulco en 1902.

En 1904 W.A. Lawrence desarrolló un exitoso proceso mecánico para la extracción de hule crudo y el primer lote de éste producto fué enviado a la Manhattan Rubber Co., como resultado del éxito obtenido, la Continental Mexican Rubber instaló una fábrica en Torreón en 1906, y posteriormente otras en San Luis Potosí, Saltillo, Monterrey, Gómez Palacio y Jimulco. En 1909 se exportaron a Estados Unidos 9542 tons., principalmente para la producción de llantas para automóviles.

Las reservas de Guayule fueron rápidamente agotadas, hasta el punto de que la mayoría de las plantas se vieron obligadas a cerrar y las que permanecieron en operación bajaron

su producción notablemente. Para contrarrestar los efectos de la explotación irracional del arbusto se inició un programa de cultivo en 1910, bajo la dirección de W.B. McCallum interrumpido por la Revolución Mexicana. El proyecto se trasladó a California bajo el nombre de American Rubber Producers de la International Rubber Co.

A partir de 1925 se sembraron cerca de 8000 acres con Guayule, en Salinas, California, construyéndose cerca de ésta zona una fábrica para extraer hule crudo con el mismo proceso utilizado en Torreón, con algunas innovaciones adicionales que reducían los costo de operación.

Al iniciarse la Segunda Guerra Mundial, Estados Unidos vió cerradas sus fuentes de abastecimiento de hule natural en el sureste asiático, viéndose en la necesidad de obtenerlo por otros medios. En ésta época el Guayule volvió a despertar gran interés y se desarrollan intensos programas de investigación para su cultivo y la obtención del hule. En México se instalaron 14 fábricas en el norte del país, las cuales produjeron 120,000 tons. de hule, exportadas en su totalidad a Estados Unidos.

Al terminar la guerra, el Guayule fué prácticamente olvidado debido al desarrollo industrial del hule sintéti-

co, y no es sino hasta nuestros días cuando vuelve a acaparar la atención, especialmente en México, en donde - como ya mencionamos existen grandes extensiones de tierras desérticas pobladas con Guayule silvestre.

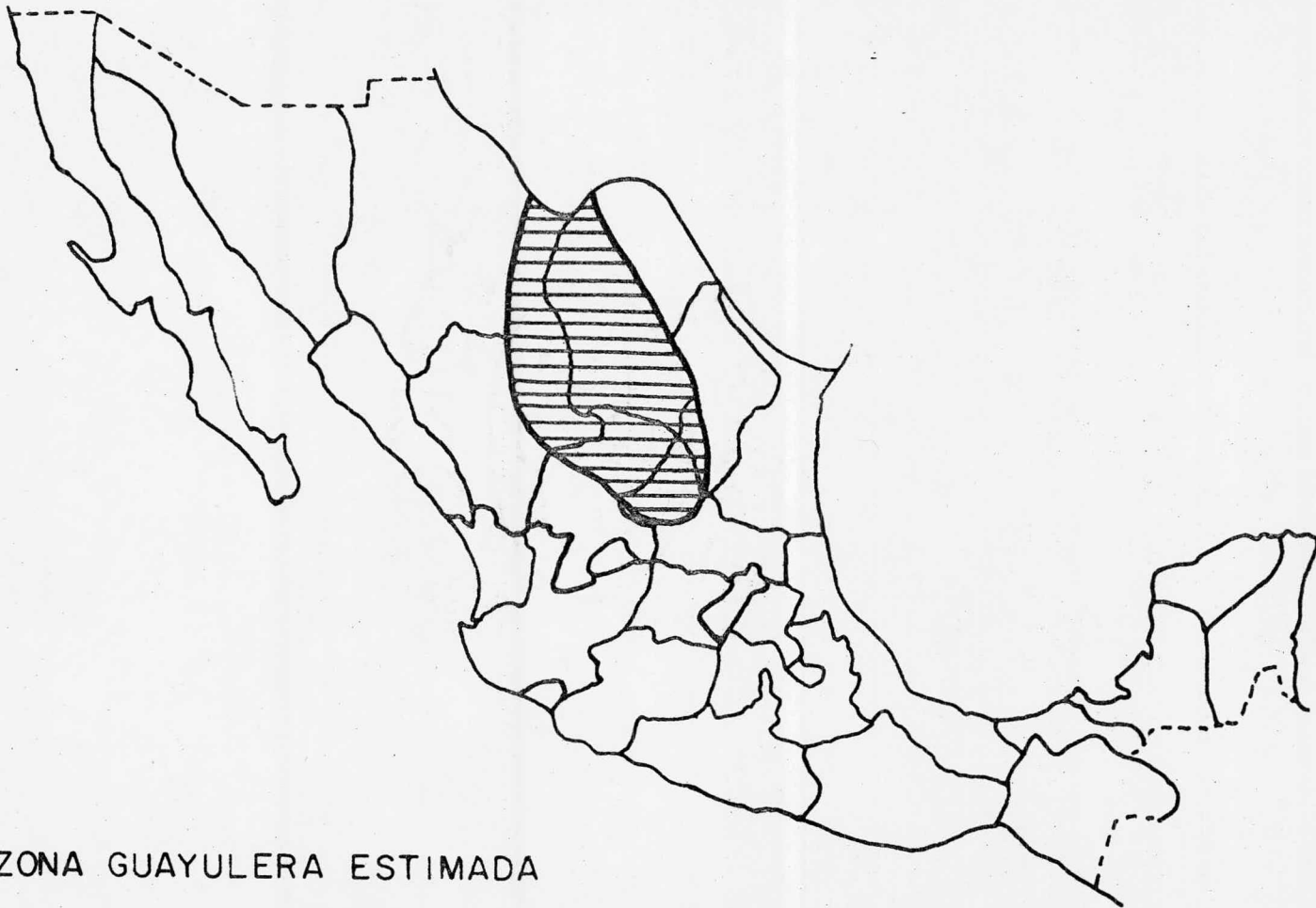
Para determinar la disponibilidad del recurso, el Instituto de Investigaciones Forestales realizó un inventario en un área de 4.5 millones de hectáreas en los - Estados de Coahuila, San Luis Potosí, Durango, Nuevo - León y Zacatecas, correspondiendo a ésta área un total aproximado de 500 mil hectáreas pobladas con Guayule.

Se determinó la necesidad de realizar un estudio más - detallado, que para tal efecto, cubrirán los estados - ya mencionados y el estado de Chihuahua en donde se con sidera que existen importantes concentraciones de Guayule, como se observa en la figura I-1.

\* Las mayores concentraciones del arbusto se localizan en los estados de Zacatecas, Coahuila y Durango de acuerdo a lo indicado por la Comisión Nacional de las Zonas Ari das y presentado en la Tabla I-1. Considerando un conte nido de hule del 10%, la cantidad total de hidrocarburo en esos estados ascendería aproximadamente a 256,000 - toneladas.



REGION TOTAL POBLADA CON GUAYULE



ZONA GUAYULERA ESTIMADA

FIG. I-1

T A B L A I-1

ABUNDANCIA DEL GUAYULE

<u>Distrib. Regional</u>	<u>Comprobada</u>	<u>*Estimada</u>	<u>Total</u>
Zona I. Durango	216005688 Kgs.	216005688 Kgs.	432011376 Kgs.
Zona II. Coahuila	346183374 Kgs.	346183374 Kgs.	692366748 Kgs.
Zona III. Zac y S.L.P	710073000 Kgs.	816927000 Kgs.	1527000000Kgs.
S U M A S:	1272262062 Kgs.	1379116062 Kgs.	2561378124 Kgs.

\* Corresponden a las existencias de Guayule en las propiedades de régimen particular.

Cifras proporcionadas por la Comisión Nacional de las Zonas Áridas.

## I.2.- Situación Nacional del Mercado de los Elastómeros

El hule natural y sintético representa una de las materias primas más importantes para el desarrollo de un país, por tal razón ha estado sujeto a las políticas de distribución que a nivel internacional dictan los países desarrollados.

El consumo de hule natural y sintético en México, fué en 1968 de aproximadamente 1.2 kgs. por persona, comparado con los 12.5 kgs. por persona en los Estados Unidos (2); nuestro país con una de las tasas de crecimiento demográfico más elevadas del mundo, consumirá para 1980 un 40% más de hule (2), lo cual plantea la necesidad de integrar nacionalmente la producción y desarrollar nuevas fuentes renovables.

El consumo de hule en México está representado por un 65% de material sintético, principalmente de estireno-butadieno y polibutadieno, ambos producidos en el país; los consumos de hule natural han llegado a alcanzar cifras de 33 mil tons., de las cuales solo un 10% se producen en México principalmente en el sur de Veracruz, el consumo nacional de hule se presente en la Tabla 1-2 en donde se puede apreciar que hasta 1970 el hule natural re -

(20 José Antonio Arenas Villanueva. "Viabilidad Técnico Económico para la Explotación y Aprovechamiento del Guayule". Tesis UNAM, 1974.

## T A B L A I-2

## CONSUMO NACIONAL DE HULE

<u>AÑO</u>	<u>TOTAL</u>	<u>HULE NATURAL</u>	<u>%</u>	<u>HULE SINTETICO</u>	<u>%</u>	<u>% CRECIMIENTO ANUAL TOTAL</u>
1960	33 337	14 425	43.27	18 912	56.73	6.13
1961	35 383	12 685	35.85	12 697	64.15	2.49
1962	36 266	12 258	33.80	24 008	66.20	7.42
1963	38 957	13 587	34.88	25 370	65.12	21.93
1964	47 501	15 560	32.76	31 941	67.24	0.92
1965	47 032	17 567	37.35	29 466	62.65	12.44
1966	52 887	17 414	32.96	35 473	67.07	5.33
1967	49 967	18 423	36.87	31 544	63.13	14.28
1968	57 104	19 437	34.04	37 667	65.96	14.86
1969	65 594	23 944	36.5	41 650	63.5	
1970	74 603	27 786	37.25	46 817	62.75	

Fuente: Anuarios de estadísticas de Comercio Exterior S.I.C.  
 Lic. Pedro David Puente Zúñiga. La Necesidad de Pro-  
 ducir Hule Natural y Aumentar la Producción de Hule -  
 Sintético. Tesis U.N.A.M., 1971

presentaba el 37.25% del consumo nacional. Esta tendencia fué ocasionada por el abatimiento en los precios internacionales del hule natural que lo situó en ventaja con respecto a los sintéticos que, producidos en México con tecnología importada, presentaban cotizaciones mucho más elevadas. La crisis del petróleo y el aumento de precio en todos sus derivados ha ocasionado fluctuaciones considerables en el precio internacional del hule natural, los cuales aumentaron a principios de 1974, como se muestra en la figura 1-2.

A nivel internacional se prevee la necesidad de duplicar para 1980 la producción de hule natural, considerando la escasez de derivados petroquímicos, además el desarrollo y cada vez más profuso consumo de llantas radiales que requieren una mayor cantidad de hule natural.

La producción de hule sintético en México se inició en 1965 con la planta de Hules Mexicanos, instalada en Altamira, Tamps., posteriormente se estableció Negromex, S.A. en la ciudad de Salamanca, Gto. Estas dos industrias representaban las principales productoras de elastómeros sintéticos, existiendo además algunas más como Resistol, con capacidades menores.

La industria hulera es uno de los sectores que ha tenido

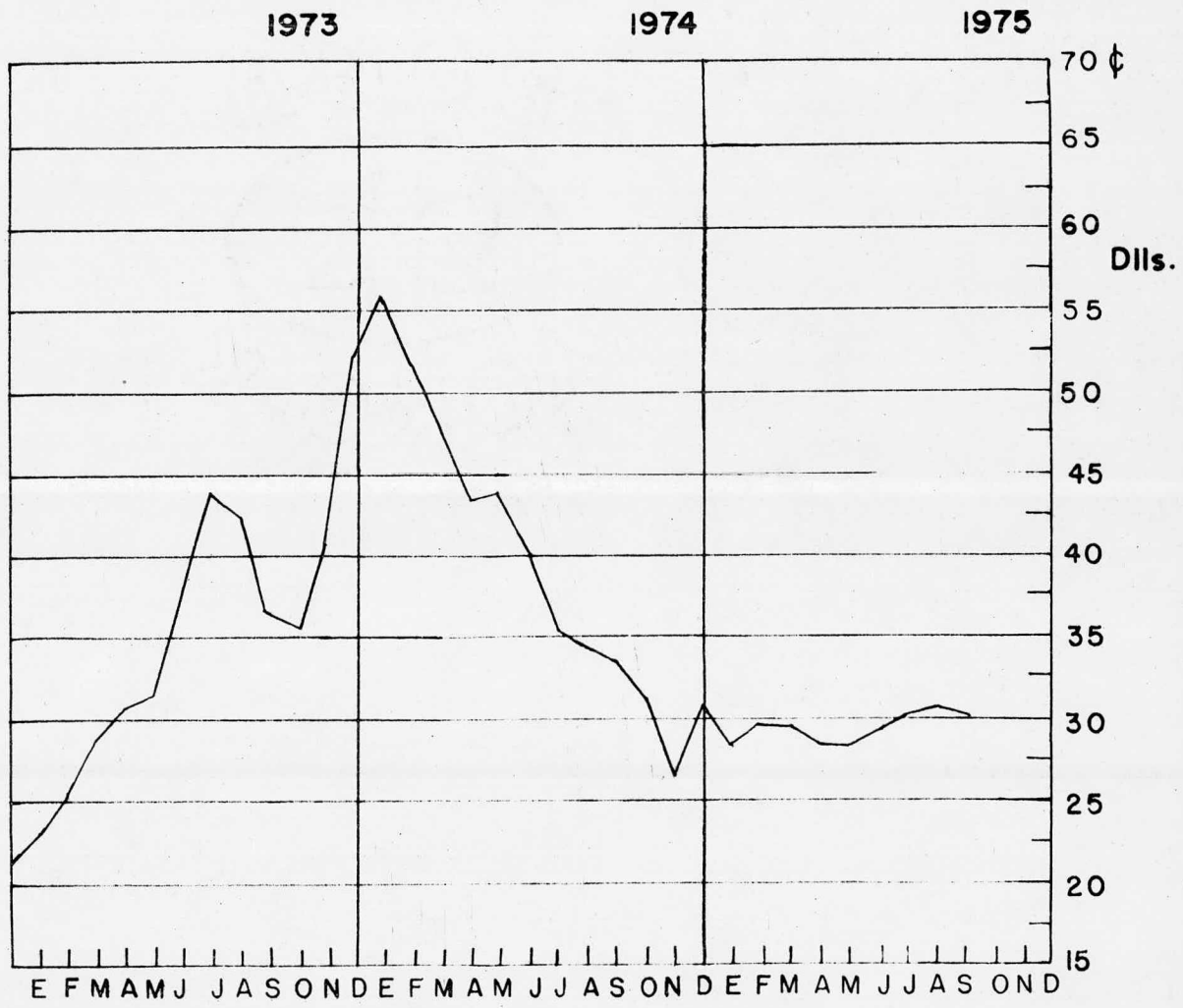


FIG. I-2. PRECIO DEL HULE NATURAL

una mayor integración vertical en la Industria Química, ocasionada en alto grado por el eslabonamiento tan marcado y la necesidad de un sinnúmero de productos necesarios para la manufactura de un artículo de hule. Sin embargo, es una de las que han demostrado una mayor dependencia de la producción de empresas extranjeras, tal como se indica en la Tabla 1-3, en donde se puede apreciar que en 1962 la participación de las empresas extranjeras en la producción de artículos de hule ascendió a 76.7% y en 1970 ésta se incrementó a 84.2%; el porcentaje anterior está en alto grado relacionado con la producción de llantas.

El consumo nacional de hule natural ha ido en aumento, sin embargo, la producción en México se ha mantenido en niveles muy por debajo de las necesidades nacionales, debido principalmente a la falta de continuidad en los programas de desarrollo del *Hevea brasiliensis*.

Lo discutido anteriormente presenta en términos generales la situación en México, la cual, como se puede apreciar no ha estado sujeta a ninguna política definida que vincule el desarrollo de ésta Industria a las necesidades actuales y futuras de elastómeros en México.

T A B L A I-3

PARTICIPACION DE LAS EMPRESAS  
EXTRANJERAS EN EL VALOR DE LA  
PRODUCCION DE ARTICULOS DE HU  
LE.

<u>AÑOS</u>	<u>PRODUCCION</u>	<u>PRODUCCION DE LAS EMPRESAS</u>	<u>%</u>
1962	1,312	1,007	76.7
1963	1,519	1,007	70.9
1964	1,781	1,266	71.1
1965	1,835	1,328	72.4
1966	1,956	1,544	78.9
1967	2,121	1,658	78.2
1968	2,257	1,846	81.8
1969	2,560	2,100	82.0
1970	2,682	2,258	84.2

Cifras en millones de pesos.

Fuente: La Investigación Química en México: Mito y  
Realidad, Enrique Campos López, Ciencia y -  
Desarrollo Vol. I No. 3



Dentro de este contexto, un programa de explotación de un recurso natural como el Guayule adquiere relevancia, no solamente por las condiciones socio-económicas de la región donde se desarrolla, sino porque permitirá que México cuente con una reserva de hule natural para hacer frente a cualquier situación de emergencia que en un futuro se pueda presentar.

### I.3.- Panorama en la Explotación de Otros Recursos de las Zonas Desérticas.

México es un país con un alto porcentaje de territorio árido y semiárido, el cual cubre alrededor del 40% de su extensión. Las condiciones socio-económicas de las zonas áridas, se han caracterizado por un bajo nivel de vida de su población rural ocasionada en un alto grado por una precaria agricultura y una minería en escaso desarrollo.

Los recursos silvestres renovables pueden presentar posibilidades de explotación, tomando en consideración que muchos de ellos se desarrollan en regiones extremadamente precarias y en las cuales la implementación de programas agrícolas implicaría cuantiosas inversiones. El éxodo continuo de la población campesina de estos lugares hacia las ciudades con cierto desarrollo industrial ha sido uno de los fenómenos más característicos de ésta zonas, que de tal manera se han visto descapitalizadas en cuanto a su potencial humano.

Numerosos núcleos de población fincan su supervivencia en base a la explotación irracional de productos naturales tales como candelilla y lechuguilla dando como origen industriales vegetativas que se han venido asfixiando gradualmente por la falta de desarrollos tecnológicos innovadores

que permitan incorporar adelantos que las sitúen en niveles adecuados de competencia en el mercado nacional e internacional, además de problemas económicos y políticos, lo cual en muchos de los casos ha dado lugar por parte del Gobierno a una política permanente de subsidio.

El desierto mexicano presente algunas otras alternativas:

- Yucca filífera.- Su semilla contiene un aceite similar al de cártamo y aproximadamente un 9% de sarsaponinas, compuesto que puede ser utilizado como materia prima en la fabricación de esteroides. Existe ya un programa orientado a la explotación integral de éste recurso por parte de CONACYT Y CONAZA.
- Guayule.- Recurso explotado en el pasado, adquiere importancia en la época actual principalmente por los factores analizados en el inciso anterior. Sobre éste recurso se desarrolla un programa integral de investigación, objeto de éste trabajo.
- Gobernadora.- Es la especie vegetal más abundante del norte de México, se encuentra distribuida en 50 millones de hectáreas y representa uno de los grandes retos planteados por el desierto. Esta especie contiene altos porcentajes de compuestos químicos entre los cuales destacan polifenoles como el ácido nordihidroguaiaré --

tico y flavanoides con posibilidad de utilizarse como antioxidante, fungicidas y posible fuente de resinas aglomerantes. Se realizan también estudios exhaustivos para su aprovechamiento y futura explotación.

- Jojoba.- Es uno de los recursos del noroeste que más interés han acaparado, principalmente por contener en su semilla altos porcentajes (50%) de una cera líquida con excelentes propiedades lubricantes, estabilidad térmica y posibilidad de que, mediante modificaciones químicas, se puedan obtener plastificantes, - auxiliares en el procesado de elastómeros, etc.

- Otros Recursos.- Otras posibles fuentes de productos industriales pueden ser la calabacilla amarga con altos contenidos de aceites, la cañagria cuyas raíces - contienen taninos, el ocotillo con triterpenos y flavonoides, la higuierilla cuyo aceite ya fué explotado para la elaboración de lacas, plastificantes y posible fuente de ácido sebásico para la elaboración de nylon.

Con frecuencia se habla del aprovechamiento de un recurso natural de una manera muy superficial, sin tomar en - consideración que para esto se requiere la realización - de amplios programas de investigación y desarrollo experimental. El aprovechamiento de un recurso biótico de - manda la participación de grupos no solamente orientados al estudio fitoquímico de la planta, sino que además se

deben incorporar actividades orientadas al desarrollo del proceso, a la evaluación y desarrollo del producto y a su comercialización.

Lo anterior ha sido una de las grandes carencias de México reflejada en la falta de incorporación efectiva de los grupos de investigación y desarrollo tecnológico al aprovechamiento de nuestras especies silvestres. No basta con conocer exhaustivamente la composición química de los recursos, es necesario estudiar las diferentes alternativas de utilización de los productos, desarrollar un proceso de obtención a nivel industrial y por último desarrollar tecnológicamente el producto obtenido y respaldar permanentemente a ésta industria con investigación aplicada.

Todos los recursos mencionados se encuentran situados en ecosistemas definidos, siendo indispensable que la implementación de una nueva tecnología considere además su impacto en el precario equilibrio ecológico que caracteriza las zonas áridas. Es necesario desarrollar simultáneamente programas de ecodesarrollo que integren la realidad regional en un programa en el cual la tecnología y la explotación del recurso se traduzca efectivamente en un cambio cualitativo de las condiciones socio-económicas y culturales de los núcleos de población y que además eviten -

el deterioro gradual del sistema ecológico.

Lo anterior no ha sido observado en ninguno de los programas de explotación que actualmente se realizan, dando como consecuencia un abatimiento en las condiciones de vida de los pobladores y la extinción del recurso.

## II.- CONSIDERACIONES GENERALES SOBRE ELASTOMEROS.

### II.1.- Origen del Hule Natural.

El árbol *Hevea brasiliensis* es la fuente principal de hule natural, aunque originario del Brasil, ha sido cultivado principalmente en el sureste Asiático, en los países de Malasia e Indonesia.

El hule natural puede ser obtenido de más de 200 diferentes especies de plantas, sin embargo, solo el *Hevea brasiliensis* ha sido comercialmente significativa. Algunos ejemplos interesantes son:

*Funtomia elástica*. Explotada a principios de siglo en el Africa tropical; en México tenemos la planta de Guayule (*Parthenium argentatum gray*), explotado a principios de siglo y durante la Segunda Guerra Mundial; la especie *Castilloa elástica*; en Sudamérica crece el árbol Ceara entre otros, todos estos sin ninguna importancia comercial.

En 1770 el químico inglés Priestley le dió el nombre de "rubber" a éste material, al ver que borraba las marcas de lápiz. A principios de 1800 McIntosh patentó el primer impermeable y en 1839 se realizó el descubrimiento de la vulcanización por Hancock y Charles Goodyear, quienes se encontraron que al combinar el hule con polvo de azu-

fre y con calentamiento se lograba un material muy resistente a los cambios de temperatura.

En 1876 se embarcaron de Brasil a Inglaterra 70,000 semillas de Hevea, las cuales fueron plantadas en las afueras de Londres, donde solo un porcentaje germinó. Estas plantas se embarcaron a diversas partes ecuatoriales de Asia, pero fué particularmente en Malasia donde el cultivo de los árboles de hule tuvo mayor aclimatación.

En 1888 H.L. Ridley, trabajando en las plantaciones de Singapur, demostró que los árboles de Hevea podían crecer fácilmente en áreas claras en un orden regular, se podían "sangrar" frecuente y económicamente ya que el látex obtenido podía ser convertido en un hule limpio y seco listo para ser usado.

Las plantaciones del árbol de Hevea tuvieron un comienzo muy lento, la producción total en el año de 1907 fué de solo 1,000 tons., pero debido al incremento en el número de vehículos de motor y a una alza en el precio del hule se produjo un aumento en el número de árboles cultivados.

El consumo de hule silvestre desapareció en el año de 1930.



## II.2.- Estructura y Características Físico-Químicas.

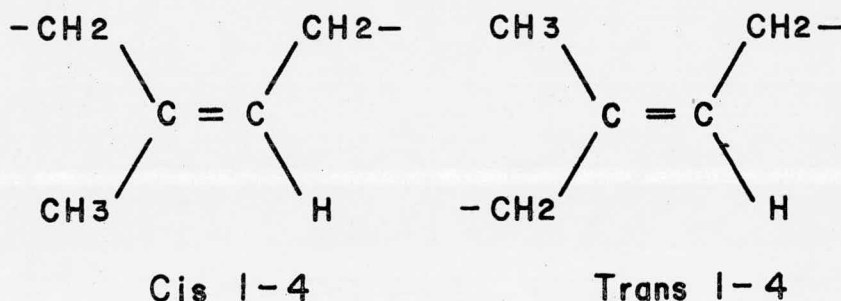
Los hules naturales presentan características físico-químicas tales como microestructura , peso molecular, comportamiento térmico, etc. bien definidas y responsables de sus importantes propiedades viscoelásticas. El hule formado biológicamente por procesos altamente estereoespecíficos, representa uno de los más interesantes fenómenos asociados con la biogénesis de productos naturales.

Desde el punto de vista de su síntesis natural, numerosos trabajos han sido realizados tratando de determinar las trayectorias bioquímicas observadas en su producción. El estudio de una macromolécula natural implica no solamente aspectos relacionados con sus propiedades físico-químicas, sino que además, tratándose de compuestos con interés comercial se requiere el estudio profundo de -- aspectos relacionados con su comportamiento físico-mecánico, reológico, etc.

En este inciso se abordan los detalles más relevantes - relacionados con las características físico-químicas del hule de Guayule y su comparación con las del Hevea brasiliensis, de los cuales se puede apreciar una gran similitud. Posteriormente se abordarán las características físico-mecánicas de manera muy general.



- Microestructura.- El hule natural está compuesto por un eslabonamiento de unidades isoprénicas con una alta estereoespecificidad. Existen 4 alternativas configuracionales descritas en las figuras anexas, de éstas las que con más frecuencia se presentan en los poli-isoprenos naturales son Cis 1-4 y Trans 1-4.



La configuración Cis 1-4 dá origen a compuestos con propiedades elásticas y la Trans 1-4 origina compuestos con ausencia de este tipo de respuestas. De tal manera, la síntesis industrial de elastómeros ha estado orientada a la obtención de sistemas catalizadores que permitan, mediante polimerizaciones estereoespecíficas, obtener el mayor grado de la forma Cis 1-4.

La determinación de la microestructura puede ser llevada a cabo con el auxilio de técnicas espectroscópicas, dentro de las cuales Infrarrojo, Resonancia Magnética Nuclear y últimamente  $C^{13}$  son las de más utilidad.

En la figura II-1 se presentan los espectros de Infrarojo del hule de Hevea y del hule de Guayule, donde - puede apreciarse una estrecha semejanza, algunos autores (3) reportan que en el hule de Hevea el porcentaje de estructura Cis es de 97.8%, existiendo 2.2% de unidades 3-4. La técnica de Infrarrojo es útil cuando - las diferentes estructuras se encuentran presentes en altos contenidos, sin embargo, en pequeñas cantidades su exactitud es cuestionable, debido a que los pequeños cambios se encuentran muchas veces en el límite - del error experimental.

Empleando resonancia Magnética Nuclear (100 MHz) Golub (4) encuentra que el hule natural de Hevea está compuesto exclusivamente por unidades Cis 1-4. Estudios posteriores empleando Resonancia 300 MHz (5) demuestran que el hule de Guayule presenta la misma microestructura que el hule de Hevea y la ausencia de unidades 3-4.

En las figuras II-2 y II-3 se muestran los espectros de Resonancia 300 MHz, de los cuales se aprecia la - identidad de las microestructuras de ambos hules; en la Tabla II-1 se presentan los desplazamientos químicos correspondientes, de donde se puede apreciar que

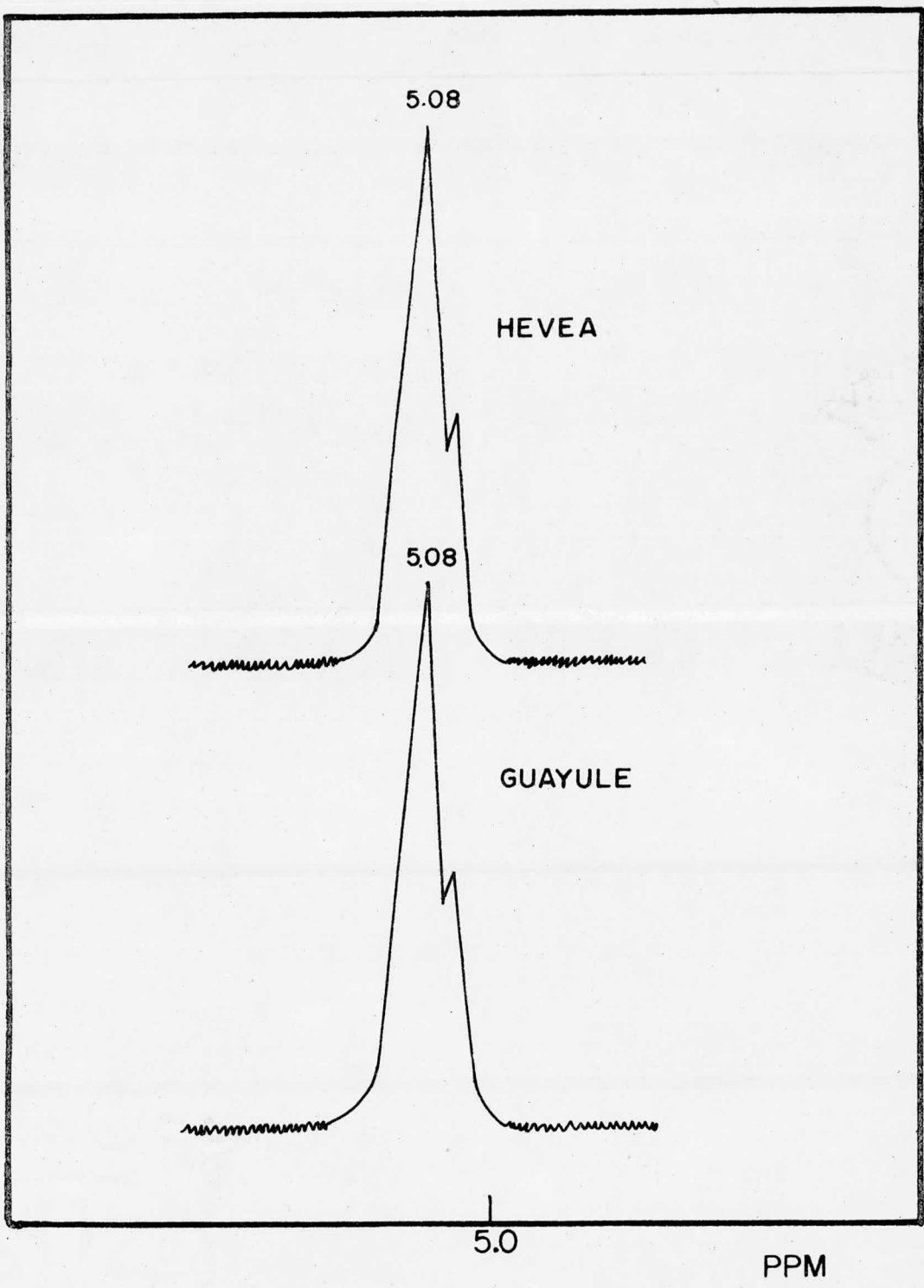


FIG. II-2. ESPECTRO NMR 300 MHz

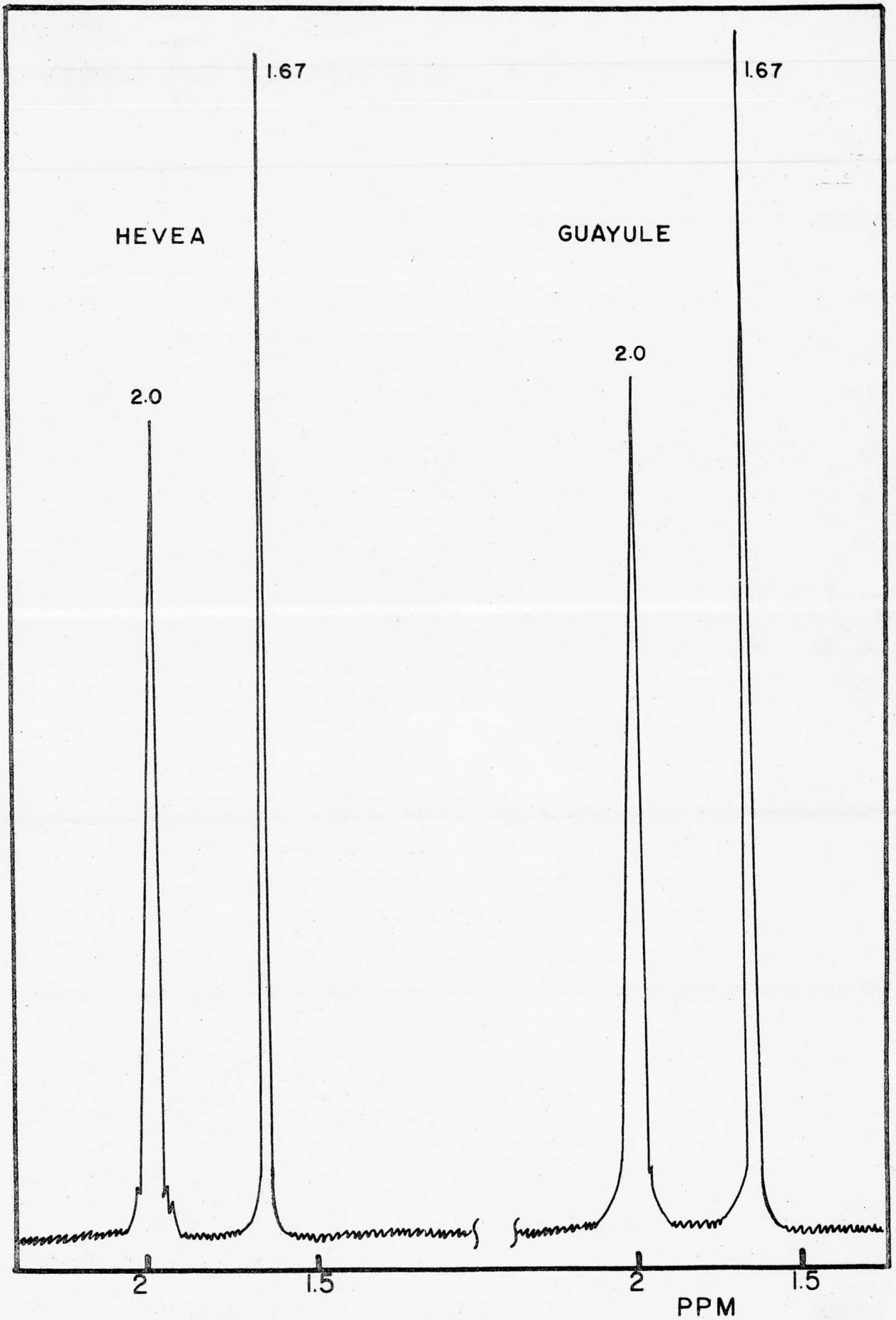


FIG. II-3. ESPECTRO NMR 300 MHz

en 4.66 ppm no aparece la señal correspondiente a la estructura 3-4. De lo anterior se puede concluir - que el hule de Guayule es idéntico en microestructura al hule natural de Hevea.

- Características Dimensionales.- Uno de los aspectos más importantes, principalmente por su relación con propiedades físicas tales como resistencia a la tensión, etc., es el grado de polimerización, es decir, el número de unidades monoméricas que, ligadas en - forma covalente, le imparten a una macromolécula natural ó sintética propiedades muy diferentes a las que presentarían una molécula simple.

El peso molecular es una de las características físico-químicas más importantes para un polímero, además de la distribución que éste presenta, tratándose de hule natural existen numerosos reportes mencionando cifras contradictorias que oscilan entre 50,000 y - 500,000. Por ser ésta una de las más importantes características, se presentan algunos resultados que, - por medio de diferentes técnicas analíticas, se obtuvieron comparándolos con hule natural de Hevea.

- (3). F.W. Staveley, P.H. Biddison, M.J. Froster, H.G. Dawson y J.L. Binder, Rubb. Chem. Tech. 34,423 (1961).
- (4). M.A. Golub y H. Chen, J. Amer. Chem. Soc. 84,4981 (1972).
- (5). Enrique Campos y J. Palacios, J. Poli. Sci. (en prensa).

T A B L A II-1

NMR 300 MHz PARA HULES NATURALES

	<u>Metil (ppm)</u>	<u>Metilen (ppm)</u>	<u>Cis 1,4 vinil (ppm)</u>
Hevea	1.67	2.0	5.08
Guayule	1.67	2.0	5.08

En la figura II-4 se presentan los perfiles de la distribución de pesos moleculares para ambos polímeros, para su demostración se utilizó un Cromatógrafo de Permeación en Gel, el cual estuvo adaptado -- con columnas de Styragel con intervalos de porosidad entre  $10^4 - 10^7 \text{ \AA}$ , el disolvente empleado fué tetrahidrofurano, la velocidad de flujo de 1 ml/min. la temperatura de 40°C y detector de índice de refracción. Como se puede apreciar, los valores obtenidos son muy semejantes para ambos hules tanto en lo referente a  $M_n$  como a polidispersidad.

La determinación de  $M_w$  se realizó por medio de dispersión Luminosa, empleándose un Dispensor de Luz - Brice-Phonix, un refractómetro diferencial de la misma marca y temperatura de 40°C, el disolvente empleado fué tetrahidrofurano. En las figuras II-5 y II-6 se aprecian los diagramas de Zimm, de su extrapolación a concentración 0 se obtiene el valor que, sustituido en la ecuación 1, se obtuvo el  $M_w$  indicado - en la Tabla II-2.



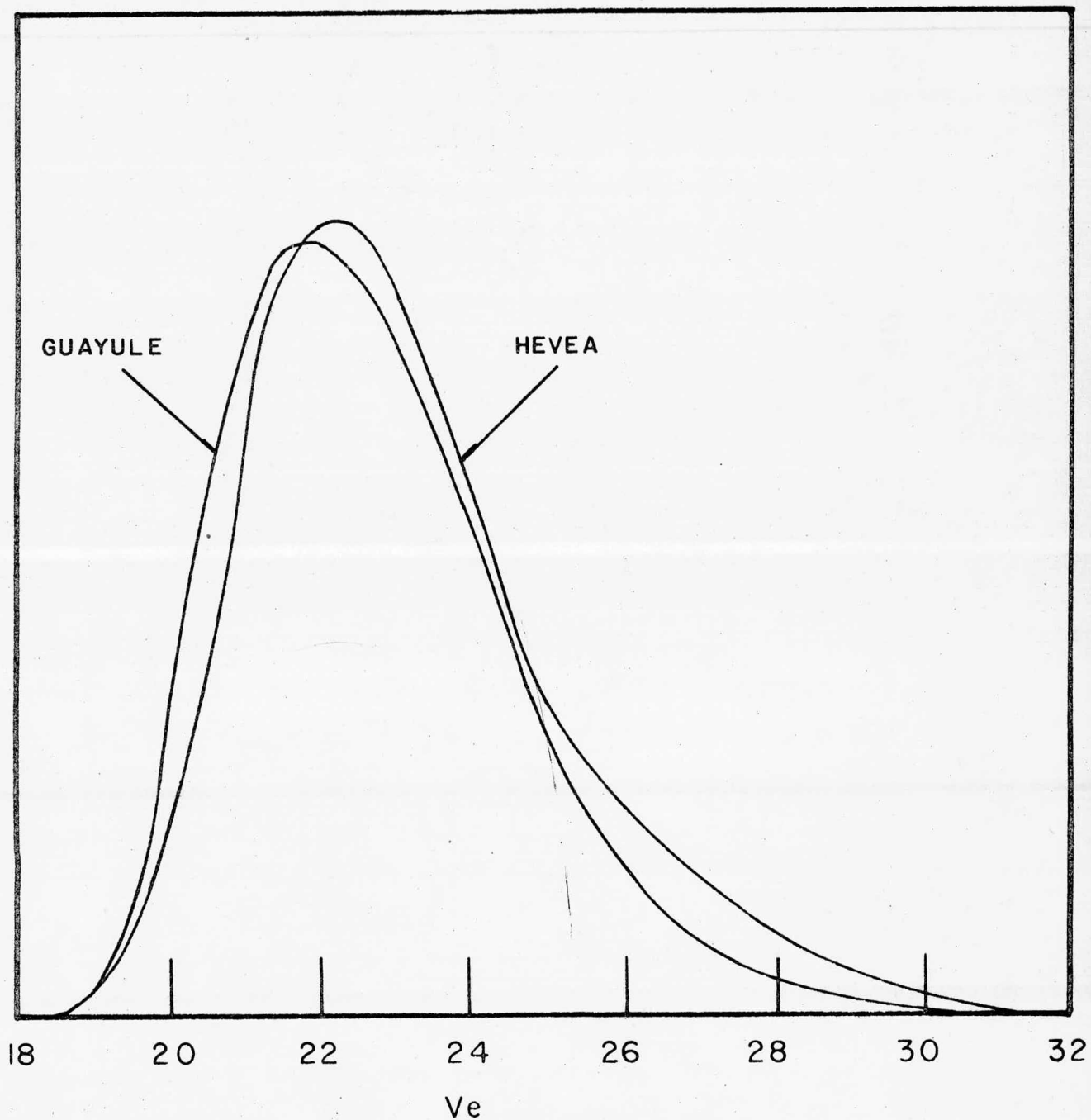


FIG. II-4 CROMATOGRAMA PERMEACION EN GEL

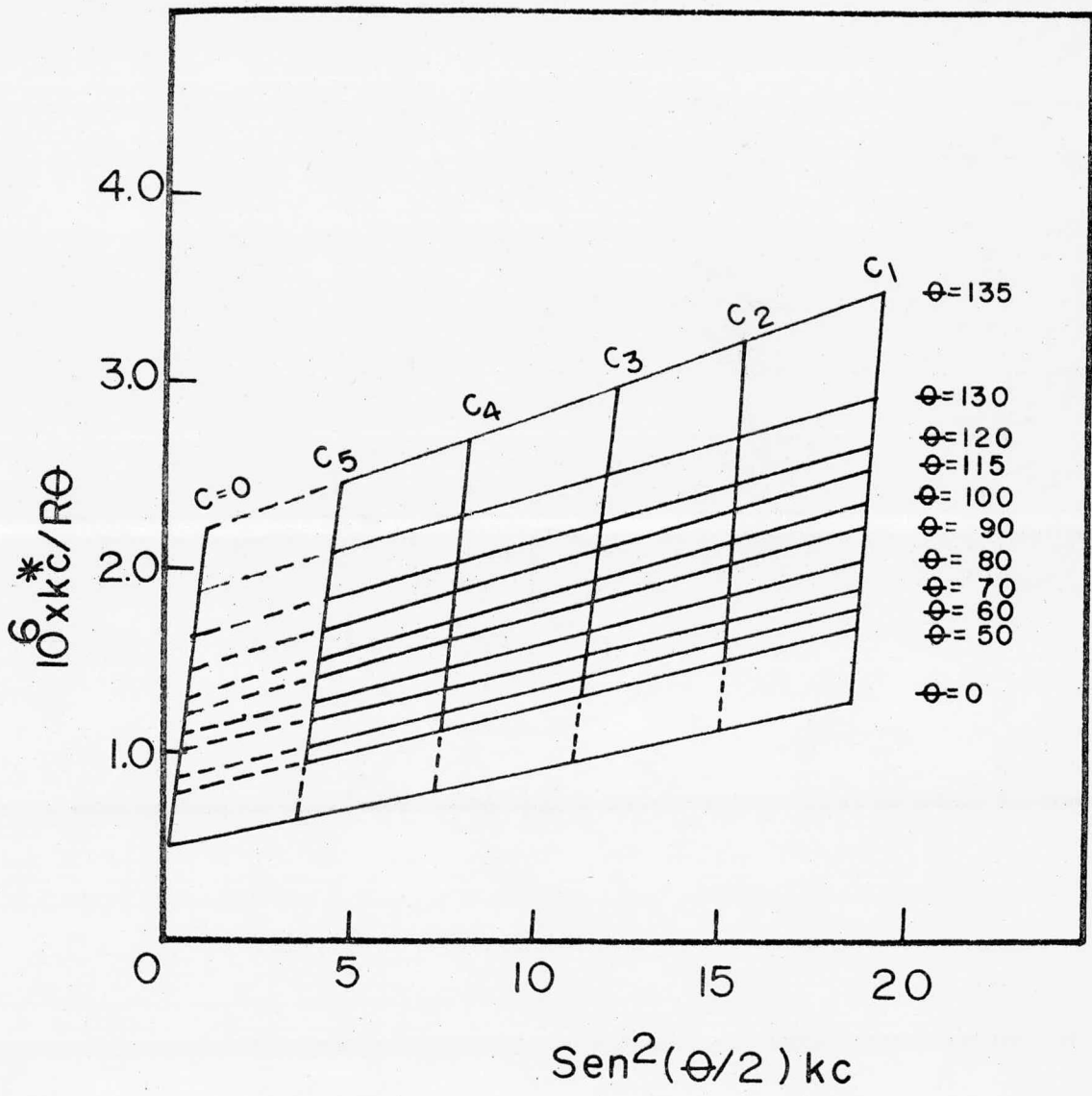


FIG. II-5 DIAGRAMA DE ZIMM PARA HULE DE GUAYULE

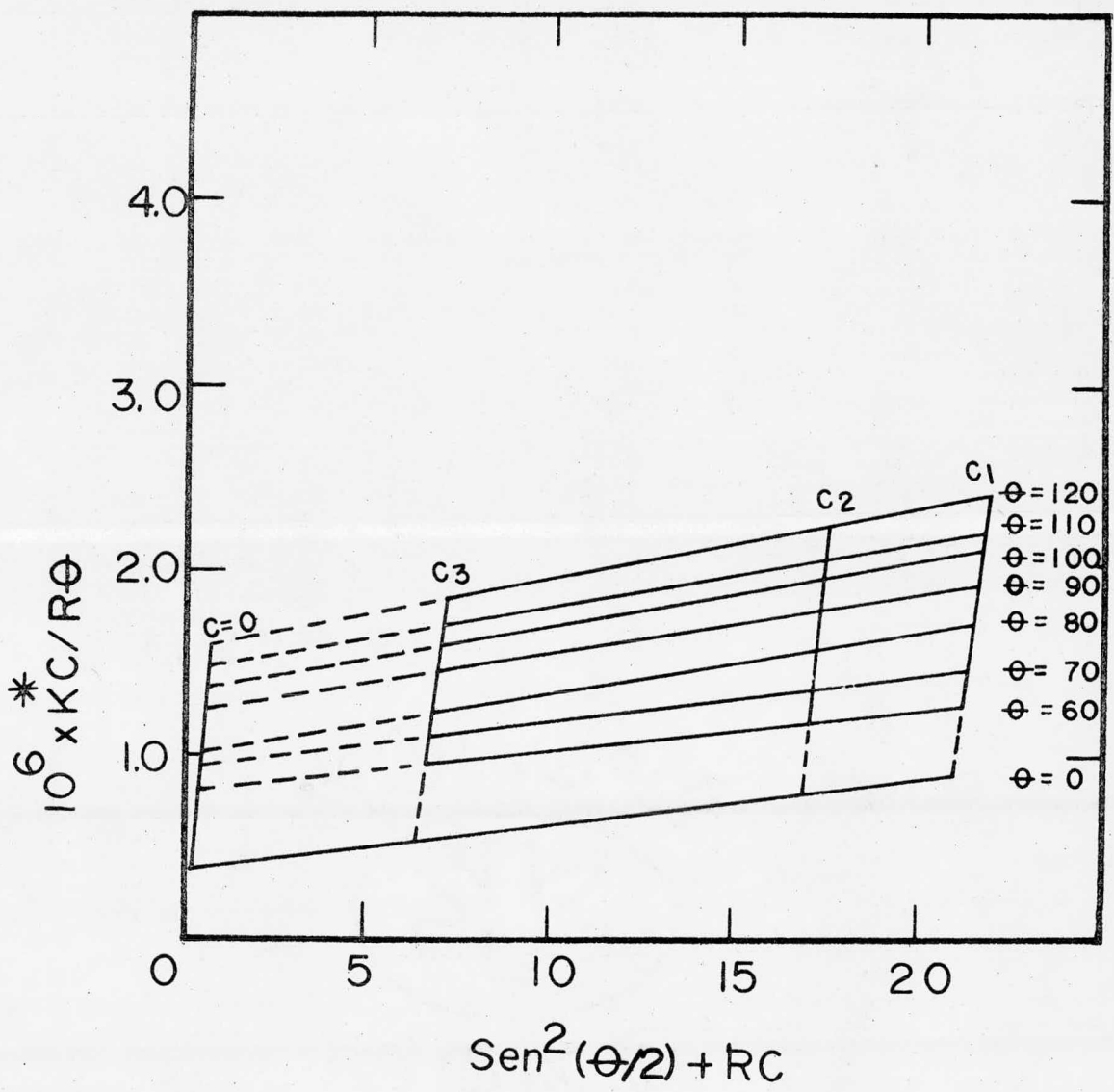


FIG. II-6 DIAGRAMA DE ZIMM PARA LATEX DE HEVEA

T A B L A II-2

PESOS MOLECULARES OBTENIDOS CON  
LOS DIAGRAMAS DE ZIMM

	$M_w \times 10^{-6}$
Guayule (Tallos)	2.5
Hevea (latex)	2.02

Como se puede observar, los valores obtenidos coinciden con los encontrados por Cromatografía en Gel. Otro de los aspectos importantes relacionados con su microestructura es el contenido de gel, es decir, estructuras tridimensionales presentes muchas veces en el estado natural y que se van incrementando durante el almacenamiento del elastómero aumentándole su dureza. En el hule natural de Hevea los valores oscilan llegándose a encontrar contenidos que alcancen valores del 50%, en el Guayule los datos obtenidos indican que el contenido de gel en el hule recién extraído no exceden al 4%.

El grado de ramificación ó bien la linealidad del hule es otro aspecto mucho muy importante y que se traducirá en propiedades físico-mecánicas diferentes, sin embargo, apenas se inician investigaciones que tratan de demostrar la presencia de ramificaciones por medio de diferentes técnicas principalmente cromatografía en gel, dispersión luminosa y propiedades reológicas.

- Comportamiento Térmico.- Los polímeros presentan una temperatura característica arriba de la cual presentan comportamiento viscoelástico y abajo de éste el-

material se vuelve un sólido rígido y quebradizo, a esta temperatura se le denomina de Transición Vítrea (Tg).

En hules naturales y sintéticos la Tg se presenta en temperaturas muy inferiores al ambiente, por lo cual a condiciones normales de operación el material puede fluir ó presentar grandes deformaciones a pequeños esfuerzos.

Un material termoplástico por ejemplo, presenta su Tg en intervalos muy superiores a la temperatura ambiente por lo que a condiciones normales es un sólido que para moldearlo es necesario llevarlo a la región viscoelástica.

La temperatura de transición vítrea reportada para el hule natural se encuentra en el orden de 75°C, en el hule de Guayule se encuentra el mismo comportamiento tal como se puede apreciar en la figura II-7.

La estabilidad térmica y termo-oxidativa del hule de Guayule presenta comportamientos semejantes al hule de Hevea. Recientes estudios por Calorimetría Diferencial han demostrado que la termo-oxidación del hu-

le natural de Guayule presenta la misma energía de -  
activación que el del hule natural de Hevea, es de -  
cir,  $19.0 \pm 1$  Kcal/mol.

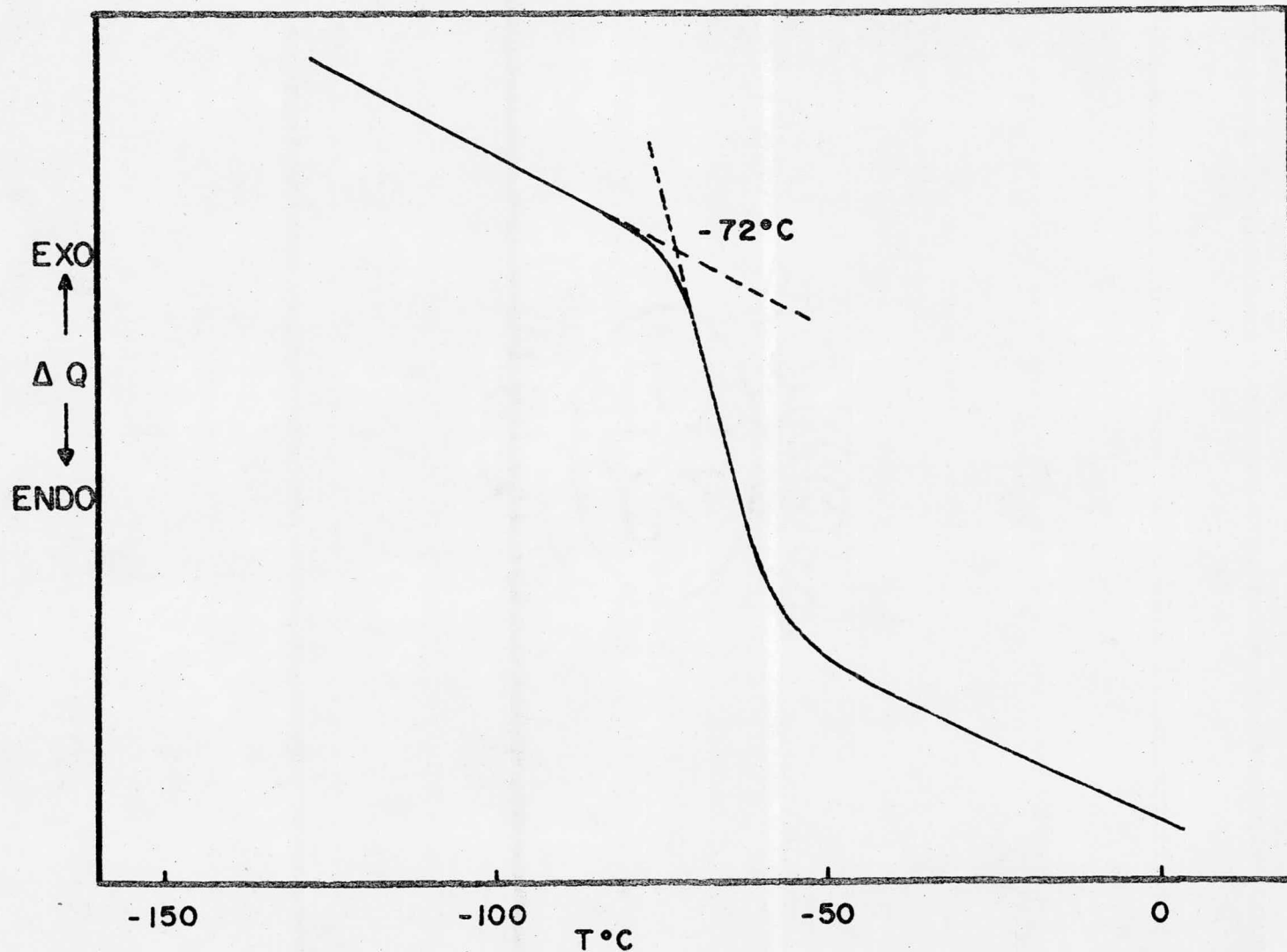


FIG. II-7.- Temperatura de Transición Vítrea  
Para el Hule de Guayule



### II.3.- Propiedades Físico-Mecánicas.

Las propiedades físico-mecánicas de un hule están referidas a las respuestas que presenta el material una vez que ha sido formulado y vulcanizado. Existen numerosas formulaciones ASTM y ACS para determinación normalizada de propiedades tales como tensión, elongación, desgarre, dureza, módulos, etc.. En el estado crudo, es decir, como goma, sus propiedades son muy pequeñas en comparación con el vulcanizado y generalmente el estudio de la goma se hace por medio de la determinación de algunas propiedades de flujo tales como viscosidad Mooney, polidispersidad, etc.

Existen varios estudios mencionando las propiedades físico-mecánicas de hule de Guayule vulcanizado, en las cuales se hace especial hincapié en la influencia negativa de las resinas en las propiedades finales (6), debido principalmente a que actúan como lubricantes y a que promueven la oxidación del hule. En muchos de estos reportes se menciona que una vez eliminadas las resinas del hule adquiere propiedades físico-mecánicas comparables con el del *Hevea brasiliensis*.

(6). E.A. Hauser y D.S. LeBeau, *Rubb. Chem. and Tech.*  
Vol. 17 (1944).

Estudios recientes demuestran la posibilidad de obtener propiedades físico-mecánicas muy parecidas a las del hule de Hevea siempre y cuando se utilice la formulación adecuada, tal como se indica en las Tablas II-3 y II-4.

Por lo que se refiere a las propiedades de la goma, - mediciones de viscosidad Mooney demuestran que en bajos contenidos de resinas, el hule de Guayule puede - alcanzar entre 90 y 100 unidades de viscosidad, tal - como se presenta en la figura II-8, las cuales se determinaron por medio de un Viscosímetro Mooney Monsan to a 100° C.

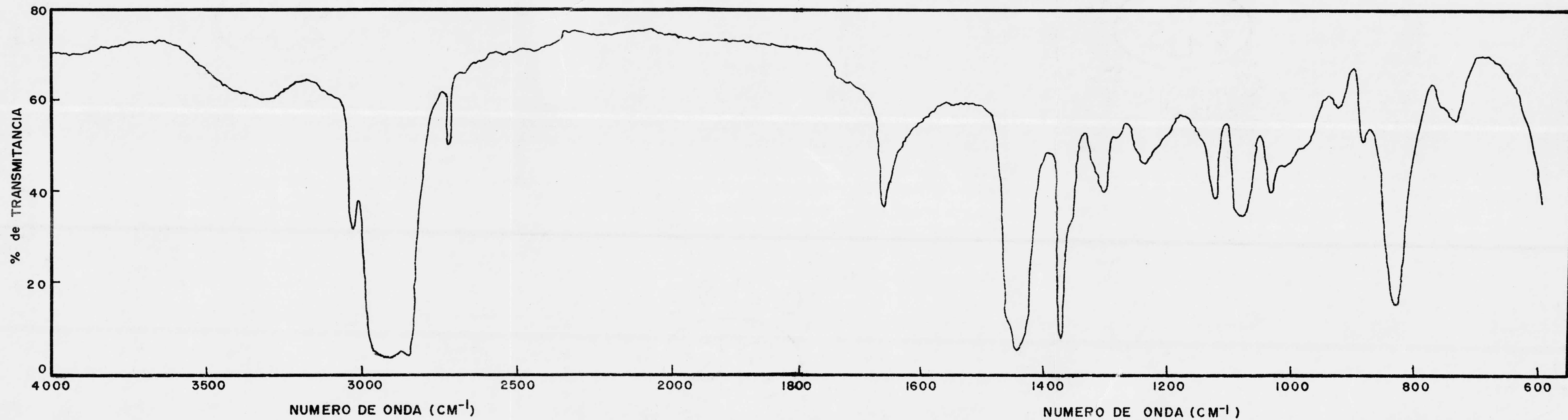


FIG. II-1.- ESPECTRO INFRARROJO PARA EL HULE DE HEVEA (a)

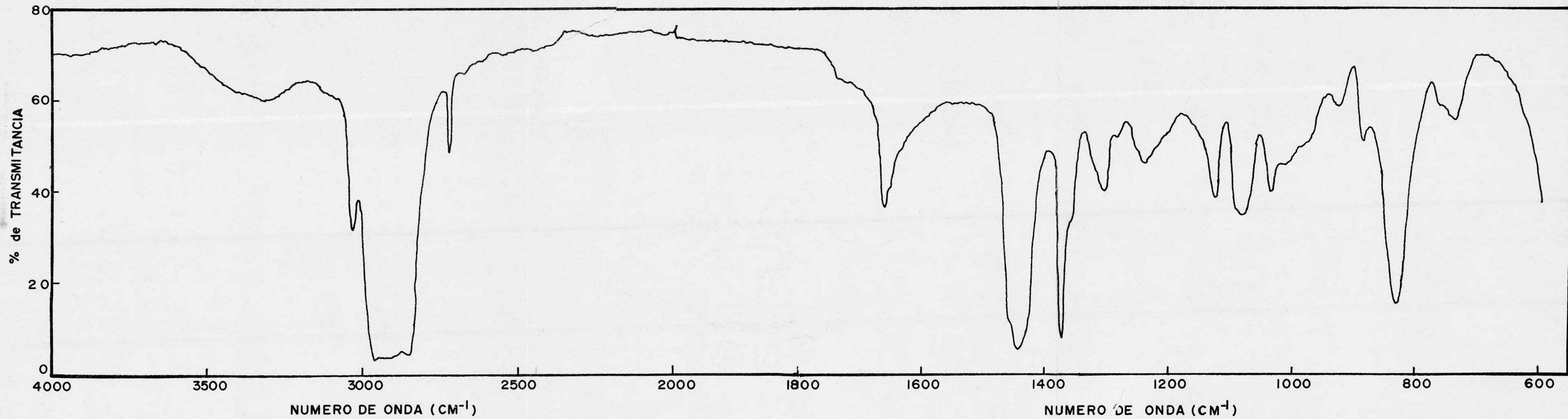


FIG. II-1 ESPECTRO INFRARROJO PARA EL HULE DE GUAYULE (b)

ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES FISICO-MECANICAS DEL HULE DE GUAYULE  
 CON HULE NATURAL EMPLEANDO NEGRO DE HUMO  
 (FORMACION 7a)

	Tiempo de Vulcanizado (min)	C.L	C.P.	G.H
Tensión	10	3450	3750	2500
	20	3500	4000	2300
	40	2800	3500	2150
	80	2700	3300	2150
Módulo a 300%	10	1400	1530	1200
	20	1600	1930	1300
	40	1500	1750	1280
	80	1450	1700	1100
Elongación	10	540	560	520
	20	510	530	450
	40	430	510	420
	80	430	460	420
Desgarre	10	375	480	178
	20	200	470	175
	40	187.5	225	175
	80	175	200	160
Dureza	10	56	54	50
	20	56	55	54
	40	57	57	56
	80	58	58	57



T A B L A II-4

FORMULAS ESTANDAR PARA HULE NATURAL

<u>MATERIAL</u>	<u>7a</u>
Hule Natural	100
Oxido de Zinc	5
Azufre	2.5
Acido Esteárico	1
Mercapto Benzotiazol	-
Sulfuro de Benzotiazil	1
Fenil-Naftil Amina	1
Negro de Canal	-
Negro de Humo	45

Fuente: Evaluación de las propiedades Físico-Mecánicas del Hule de Guayule.

José Luis Angulo, U.N.A.M., 1973.

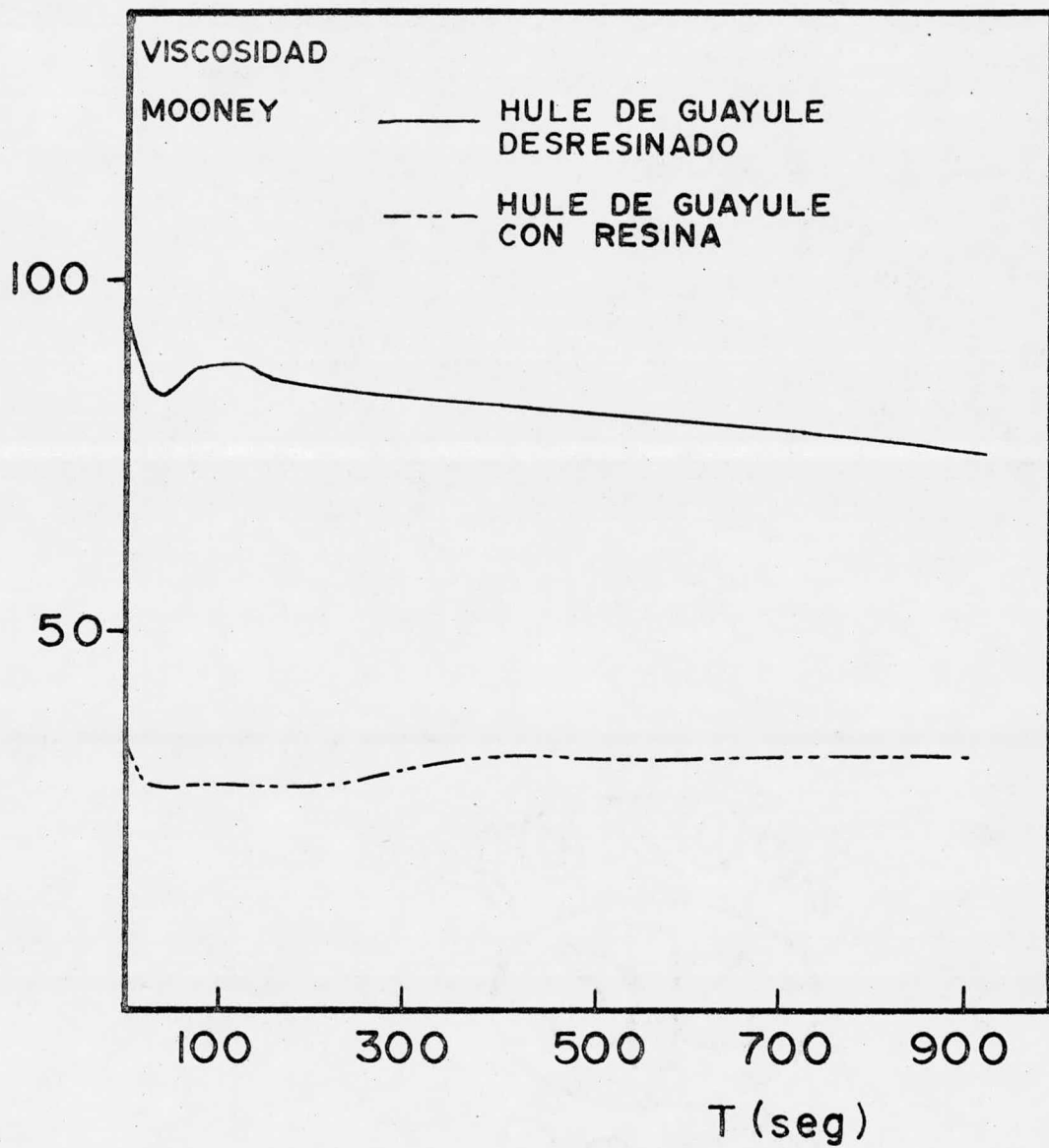



FIG. II-8



### III.- ALTERNATIVAS DE PROCESOS PARA LA INDUSTRIALIZACION DEL GUAYULE.

#### III.1.- Procesos Antiguos.

El desarrollo de un proceso para el aprovechamiento comercial del Guayule tiene su inicio en los trabajos de investigadores alemanes, estos estudios proponían un método químico para la recuperación del hidrocarburo; del arbusto previamente macerado se extraía el hule empleando solventes como benceno y tolueno, obteniéndose a nivel de laboratorio un hule de buena calidad sin embargo, se desistió en el uso de este método debido a los inconvenientes que presentaba a escala industrial (1).

Subsecuentes investigaciones concluyeron en 1902, en un proceso mecánico ideado por W.A. Lawrence. Este sistema consistía en la trituración en seco del arbusto mediante cierto tipo de máquinas cortadoras; el arbusto triturado se pasaba a la operación de macerado en medio acuoso, utilizando un molino de bolas hasta la formación de una pasta la cual se descargaba a un tanque de flotación con agua, donde la mayor parte de la fibra sedimentaba y el hule con corcho flotaba.

Para eliminar el corcho del hule se colocaba el material flotado en otro tanque con agua y se dejaba ahí hasta --



que la materia orgánica, excluyendo al hule, se descomponía y floculaba, provocando mal olor. El proceso era muy lento, por lo que se desarrolló un tratamiento en tinas a presión llamadas pailas, logrando que el material indeseable se hidratara y floclara más eficientemente.

El último paso del proceso era la eliminación de agua del hule limpio, haciéndose pasar éste a través de rodillos en donde era laminado y exprimido. El material así obtenido estaba listo para el mercado y contenía materia orgánica, resinas y aproximadamente un 25% de humedad. El problema de la estabilización y preservación del producto no se le dió mayor importancia debido al desconocimiento de la existencia y uso de los antioxidantes (7).

La explotación comercial del Guayule, hasta antes del comienzo de la Segunda Guerra Mundial se llevó a cabo en base al proceso mecánico desarrollado por Lawrence, sin presentar ningún cambio básico en las operaciones originales. En el período de 1942-1946 los Estados Unidos pusieron en operación un enorme programa de investigación para el aprovechamiento del Guayule, como una fuente doméstica de abastecimiento de hule natural.

Durante este tiempo se produjo a escala industrial una gran cantidad de hule, por el sistema convencional mostrado en la figura III-1.

De las innovaciones al sistema mecánico básico, algunas fueron hechas al inicio del programa antes mencionado, para obtener respuestas rápidas donde no era esencial una verificación científica. La descripción de las etapas del proceso se expone a continuación:

- El arbusto recién cortado es prensado en pacas uniformes y sometido a un baño de agua caliente para obtener una defoliación rápida y eficaz, después es lle--vado hasta unas mallas rotatorias donde se desfardan las pacas para permitir que las hojas se desprendan del arbusto y se criben a través de la malla, posteriormente el arbusto defoliado pasa al sistema de --trituración que consiste en un molino de martillos y un cortador de rodillos de varios pasos, después de --ésto se pasa a un tanque agitado en seco, donde el --material molido es homogeneizado y tiene la alternativa de desresinarse ó no.

La operación de desresinación se efectúa a contra---corriente con un extractor de gusano; el material resisinoso ó el desresinado se alimenta a un tandem de moli-

DIAGRAMA  
DE  
BLOQUES.

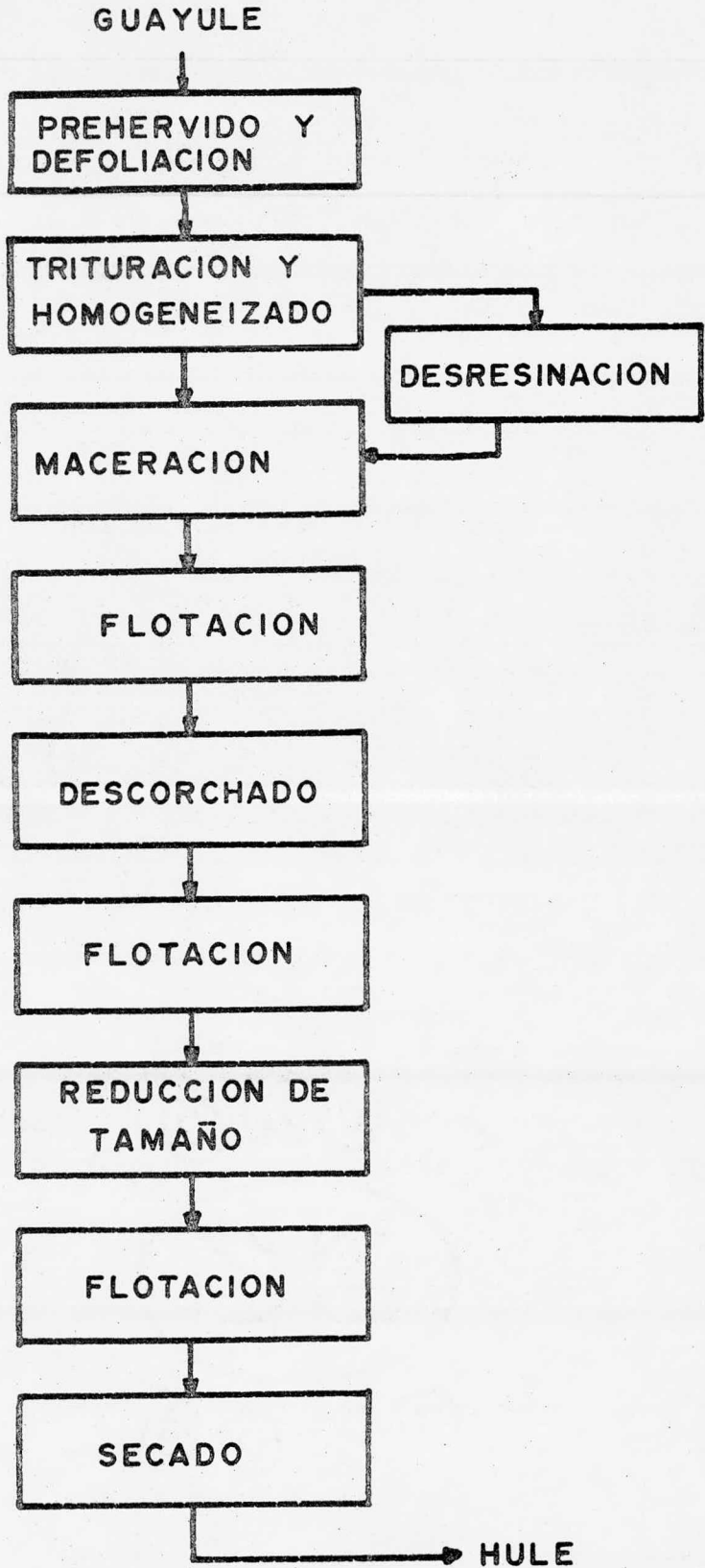


FIG. III-1 PROCESO MECANICO DE EXTRACCION DEL HULE DE GUAYULE

nos tubulares de bolas en serie, siendo esta operación en medio acuoso; el siguiente paso es el de -- flotación y el material salido de esta operación -- consiste en su mayor parte de hule, siendo el resto corcho y fibra, y para eliminarlos se usó un sistema automático de alta presión llamado "baica" que operaba a 2000 psi de presión, reduciendo el tiempo empleado en esta operación a unos cuantos segundos. El material es pasado a una segunda unidad de flotación - en donde el corcho se deposita en el fondo del tanque, el hule se recogía de la superficie y se alimenta a un molino cuya función es la de desgarrar los aglomerados formados de hule. El material en forma de - grumos se alimenta a una última unidad de flotación -- ción, el flotado se filtra para eliminar la mayor -- parte de agua y se le agrega el antioxidante apropiado. La última operación es la de secado y se efectúa en un horno en donde el calor necesario se aplica de una manera lenta y progresiva para evitar el deterioro del hule, finalmente el producto seco es --- prensado en forma de blocks.

Al finalizar la Segunda Guerra Mundial se liquidó totalmente el programa de investigación del Guayule, dejando todavía un amplio campo de investigación para la

optimización del proceso. Estudios posteriores se dirigieron principalmente al aspecto agronómico de la planta y a la identificación y caracterización físico-química de las resinas y otros elementos del Guayule.

En 1972 se iniciaron programas de investigación sobre el Guayule en la Facultad de Química de la UNAM, experimentándose posteriormente a nivel piloto en la ciudad de Torreón, Coahuila, durante 6 meses los dos sistemas de recuperación del hule de Guayule; el sistema mecánico consistente principalmente de lo siguiente:

- El Guayule se defolia cortando la parte superior de las ramas del arbusto y se tritura en un molino con doble juego de martillos; el material molido se acondiciona en un tanque con agua y un agente humectante; después de cierto tiempo se pasa a un tanque sedimentador con agitación lenta donde se efectúa propiamente la operación de flotación. El material flotado es desalojado del tanque por un rebosadero a canastillas de tela mosquitero para escurrir la mayor parte de agua; el material aún húmedo se pasa a la etapa de desresinación de un solo paso en tanques agitados, finalmente el hule flotante se recoge y se deja escu

rrir, para eliminar el solvente remanente en el hule se utiliza un autoclave operada con vapor.

Con este proceso no se obtuvieron los resultados esperados, pues el hule recuperado es de baja calidad y contiene una cantidad considerable de impurezas.

En lo que se refiere a la experimentación del proceso por extracción de disolventes, se corroboraron resultados ya obtenidos en experiencias anteriores y que debido a los aspectos económico y técnico no fué posible su uso para la explotación comercial de este recurso, el diagrama de bloques de este proceso se muestra en la figura III-2.

Desde 1974 se ha venido realizando un programa auspiciado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y la Comisión Nacional de las Zonas Aridas en coordinación con el Centro de Investigación en Química Aplicada para el aprovechamiento integral de este recurso. A principios del presente año el CIQA llevó a cabo trabajos de experimentación para la evaluación general del proceso en la planta piloto construida para este fin.

La parte esencial de esta tesis se aboca al análisis de los trabajos realizados y de las alternativas que este proceso ofrece.

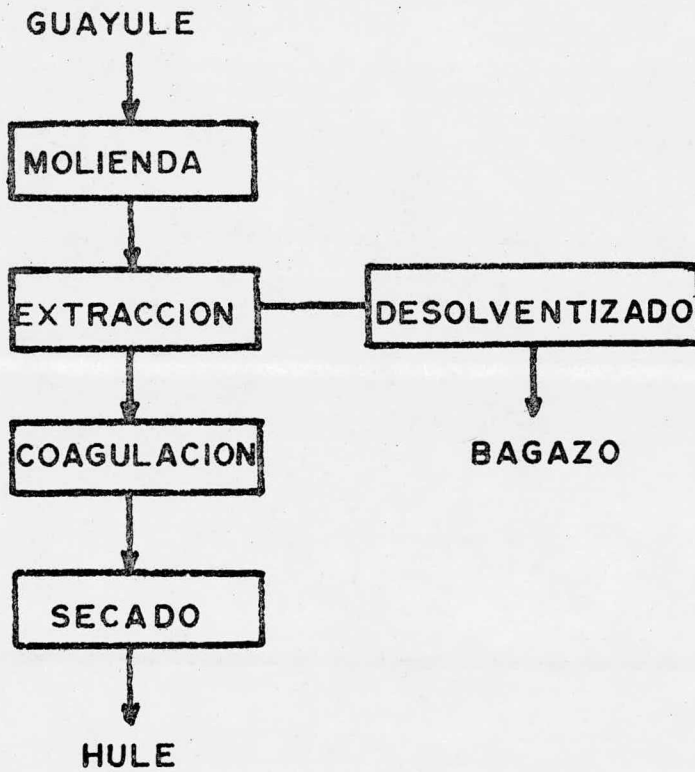


FIG. III-2. PROCESO QUIMICO PARA LA EXTRACCION DEL HULE DE GUAYULE

### III.2.- Análisis de Alternativas.

En este capítulo se describirá el proceso de obtención industrial del hule de Guayule desarrollado por CIQA, así como las partes más importantes del proceso de -- acuerdo a observaciones hechas en la Planta Piloto ase sorada por este Centro de Investigación y a datos obte nidos de la literatura sobre el Guayule.

El proceso está esquematizado en la figura III-3. Co mo se puede observar existen varias posibilidades para llegar al producto terminado; primero se describirá ca da bloque y después se analizarán las posibles alterna tivas.



DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO DEL CIQA

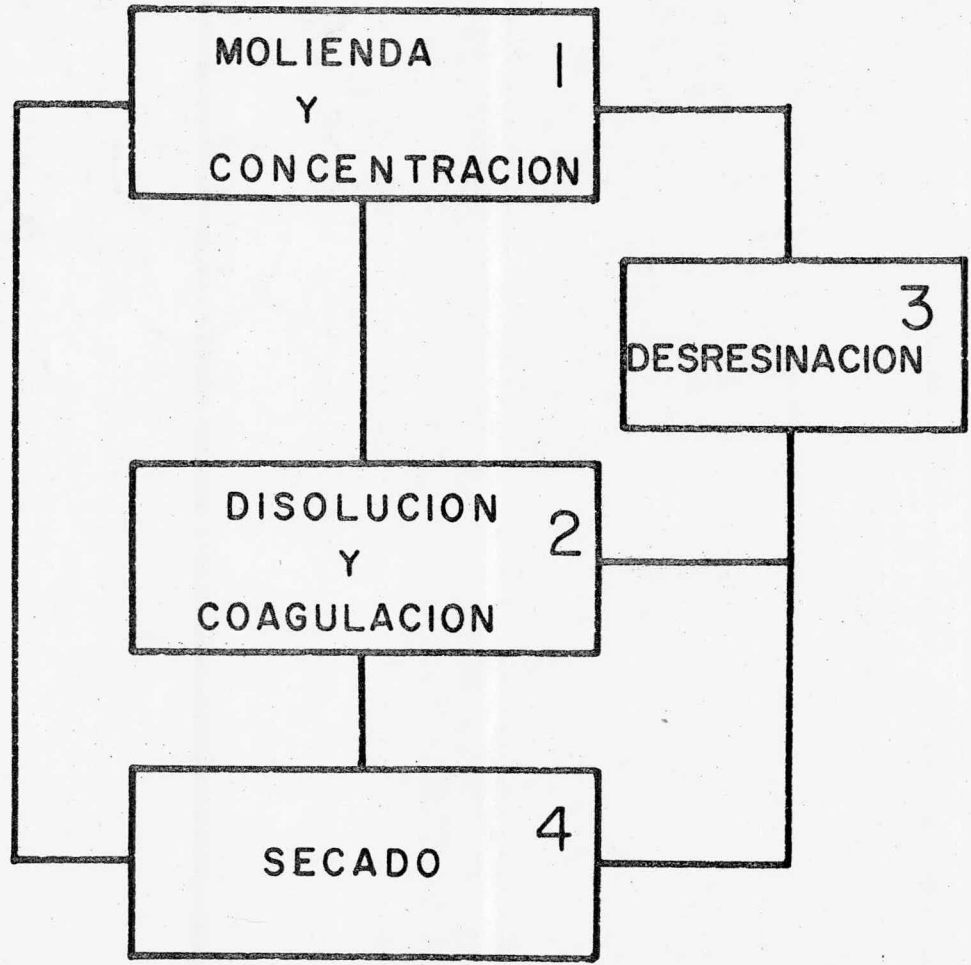


FIG. III-3

### III.2.1.- Molienda y Concentración.

Como se mencionó antes, el hule de Guayule se encuentra en la planta dentro de celdas aisladas en forma de látex y no es posible recuperarlo por medio de un "sangrado", quedando la posibilidad de liberar el hule usando trabajo mecánico.

El objetivo de esta primera parte del proceso es liberar y coagular el látex y concentrar el hule crudo. - - . Existe un proceso para obtener el hule de Guayule en forma de látex pero todavía no se ha demostrado su factibilidad económica (8).

La etapa de molienda y concentración consta de defoliación del arbusto, precortado, molienda, tratamiento cáustico, desfibrado, flotación y acondicionado.

- Almacenamiento.- El almacenamiento de la materia prima es la etapa cero del proceso pero tiene mucha importancia en cuanto a la calidad resultante del producto.

En los comienzos de la industria Guayulera en México a principios del siglo, se creía que el arbusto después de cosechado debía de ser sometido a un "curado",

(8). Edwin P. Jones, Ind. and Eng. Chem. 40,864 (1948)

que a grandes rasgos consistía en el almacenamiento - por un período de tiempo que variaba entre 10-45 días y su propósito era el de reducir la humedad del arbusto para promover la coagulación del látex dentro de las celdas y así obtener una mayor recuperación de hule, sin embargo, a últimas fechas se ha demostrado que ese tipo de almacenamiento abate las propiedades del hule.

Taylor y Chubb demostraron que la coagulación del látex podía ser lograda por medio de molienda en seco y que los porcentajes de recuperación de hule podían -- ser mayores que los obtenidos al procesar el arbusto curado (9).

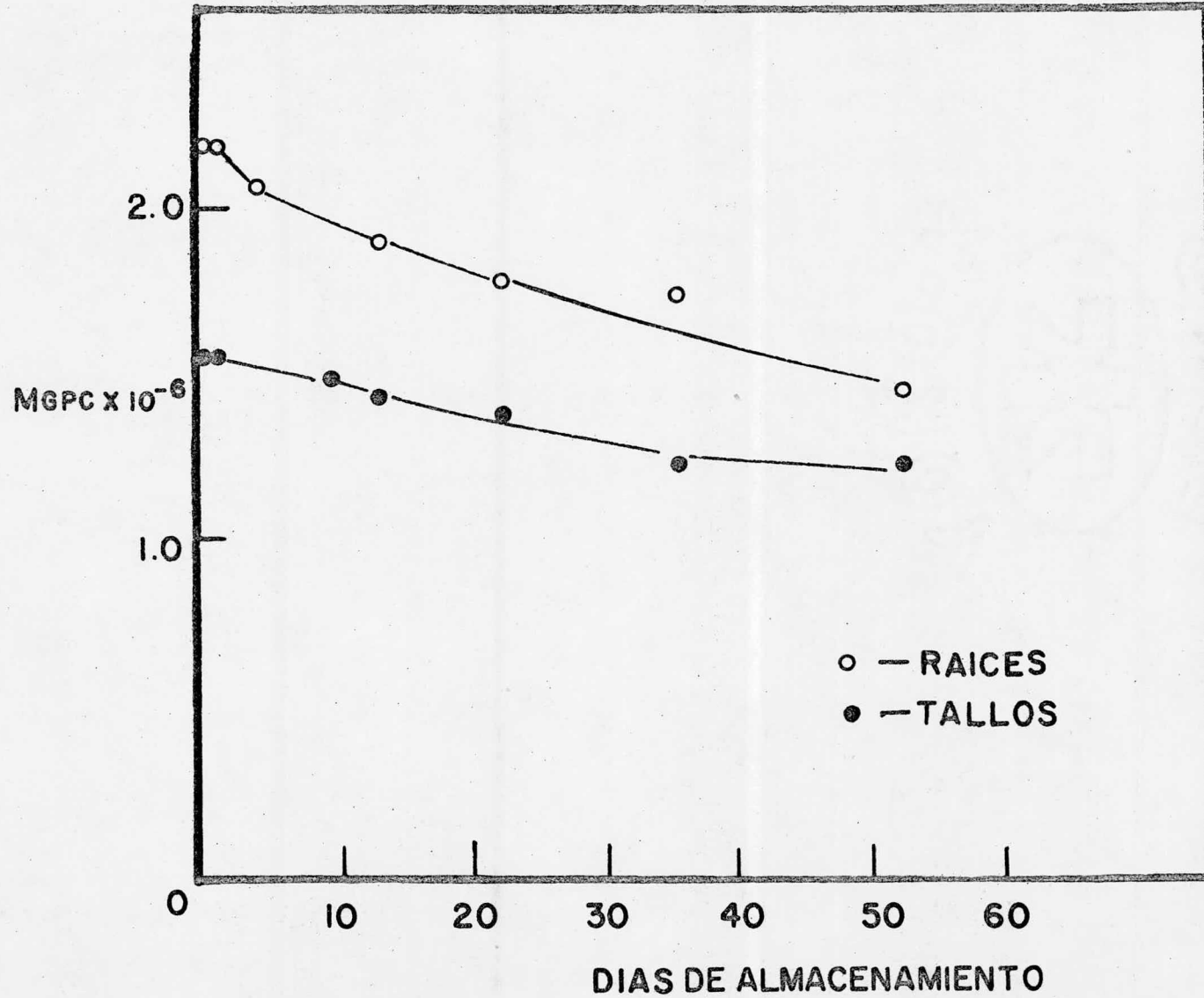
En cuanto a las propiedades del producto, determinaciones de peso molecular por Cromatografía de Permeación en Gel indican que éste puede disminuir entre un 20-30% en 50 días de almacenamiento como se observa - en la figura III-4, por lo que es muy importante minimizar el tiempo entre el corte y el procesado del arbusto.

- Defoliación.- Esta operación se logra poniendo en -- contacto el arbusto con agua caliente y posteriormente

(9). K.W. Taylor y R.L. Chubb, Ing. Eng. Chem. 44,879

(1952).

FIG. III-4 ENVEJECIMIENTO



te sacudiéndolo para la eliminación de las hojas, las cuales no contienen una cantidad apreciable de hule.

Con esta operación disminuye la cantidad de material a manejar, puesto que las hojas en temporada de lluvias alcanza un 20% en peso seco de la planta. En la Tabla III-1 se muestran datos obtenidos en la Planta Piloto en tiempo de secas, para esta operación cuya eficiencia está determinada por la temperatura del baño de agua y por el tiempo de empapado.

- Precortado, Molienda, Tratamiento Cáustico y Desfibrado.- Estas 4 operaciones tienen como objetivo liberar y coagular el látex mediante energía mecánica y química.

El precortado se efectúa con un molino de cuchillas - cuya función es reducir el tamaño del material defoliado. El molino empleado en la Planta Piloto es un modelo comercial usado para la molienda de forrajes, siendo recomendable usar una unidad de carcasa más robusta dado que el Guayule es un material relativamente duro.

El siguiente paso es una molienda en seco en la cual se usa un molino de martillos con una criba que controla el tamaño de partícula. El molino de piedra y el molino de bolas fueron usados por muchos años en

TABLA. III-I PORCENTAJE DE HOJAS EN EL  
ARBUSTO

(TIEMPO DE SECA)

Peso de la Paca (Kg)		Por ciento de humedad		% de Hojas en el Arbusto.	
Antes de empapado.	Despues de defoliado.	Antes de empapado	Despues de defoliado		
66.5	66.0	12.5	20.7	8.8	
67.0	64.0	15.0	22.7	13.1	
61.0	56.6	13.0	23.7	16.7	
70.0	65.4	14.7	24.2	14.5	
72.0	64.4	15.0	26.7	16.6	
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	
$\bar{X}$	68.0	64.4	15.3	25.4	14.2

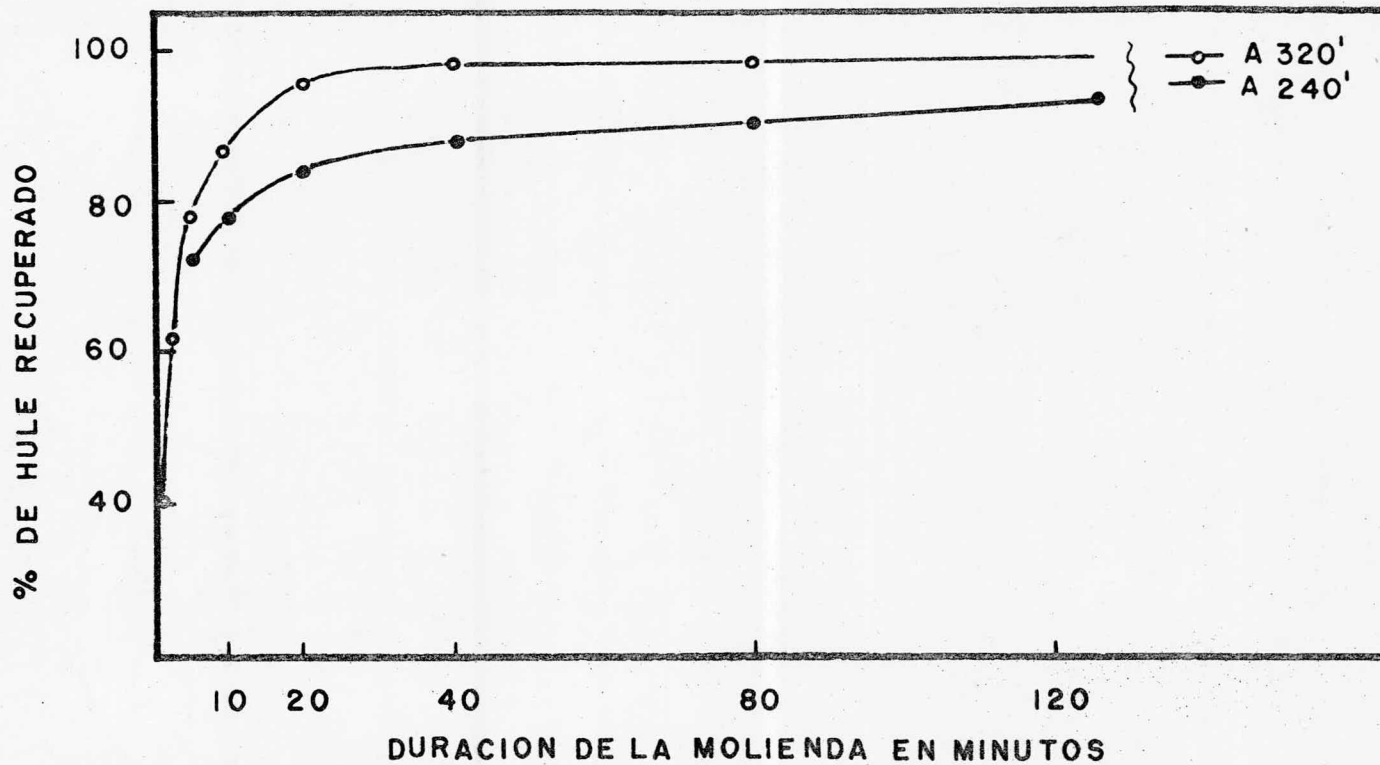
esta operación, pero requieren altos consumos de energía, degradan e incorporan impurezas al hule y trabajan en forma "batch", restándole continuidad al proceso.

Estudios reportados en la literatura revelan la importancia del grado de molienda en la recuperación del hule y todos indican que para obtener el máximo de hule la molienda debe ser exhaustiva. El grado de molienda y la recuperación pueden ser incrementados considerablemente si se le dá al arbusto un tratamiento cáustico.

Nishimura e Hirosawa reportan este tipo de tratamiento muy usado en la industria del papel y llegan a la conclusión que procesando el arbusto sin este tratamiento se pueden obtener altos rendimientos de hule, pero con tiempos de molienda prolongados, los cuales pueden ser disminuidos considerablemente al poner a hervir el Guayule precortado con una solución cáustica. (10).

En la figura III-5 se comparan los tiempos de molienda requeridos para Guayule sin y con tratamiento cáustico.

(10). M.S. Nishimura, F.N. Hirosawa y Robert Emerson,  
Ind. Eng. Chem. 39,1477,11 (1947).



- = Recuperacion de Hule a Partir de Arbusto sin Tratamiento Caustico
- = Recuperacion de Hule a Partir de Arbusto con Tratamiento Caustico

FIG.III-5 EFECTO DEL TIEMPO DE MOLIENDA EN LA RECUPERACION DE HULE



El molino usado para este experimento fué del tipo - Jordan.

El proceso del CIQA utiliza un tratamiento cáustico en frío del arbusto molido en martillos, para preparar la fibra para su posterior desfibrado. La relación usada de solución cáustica/arbusto es la mínima necesaria para que la masa de Guayule sea totalmente cubierta por la solución.

Las ventajas obtenidas por esta operación son : Ablan-damiento de la fibra para su posterior maceración, - coagulación del látex lo que facilita la recuperación del hule en la flotación; el corcho que usualmente - flota en grandes cantidades junto al hule es reducido considerablemente mediante mecanismos no conocidos y el hule que se obtiene es de un color amarillo pálido con muy buena presentación.

Con respecto al efecto de este tratamiento sobre las propiedades del hule, podemos decir que existe una --- tendencia a la disminución del peso molecular conforma aumenta la concentración, sin embargo, los efectos no son lo suficientemente drásticos para cuestionar - esta operación debido a las ventajas mencionadas an--

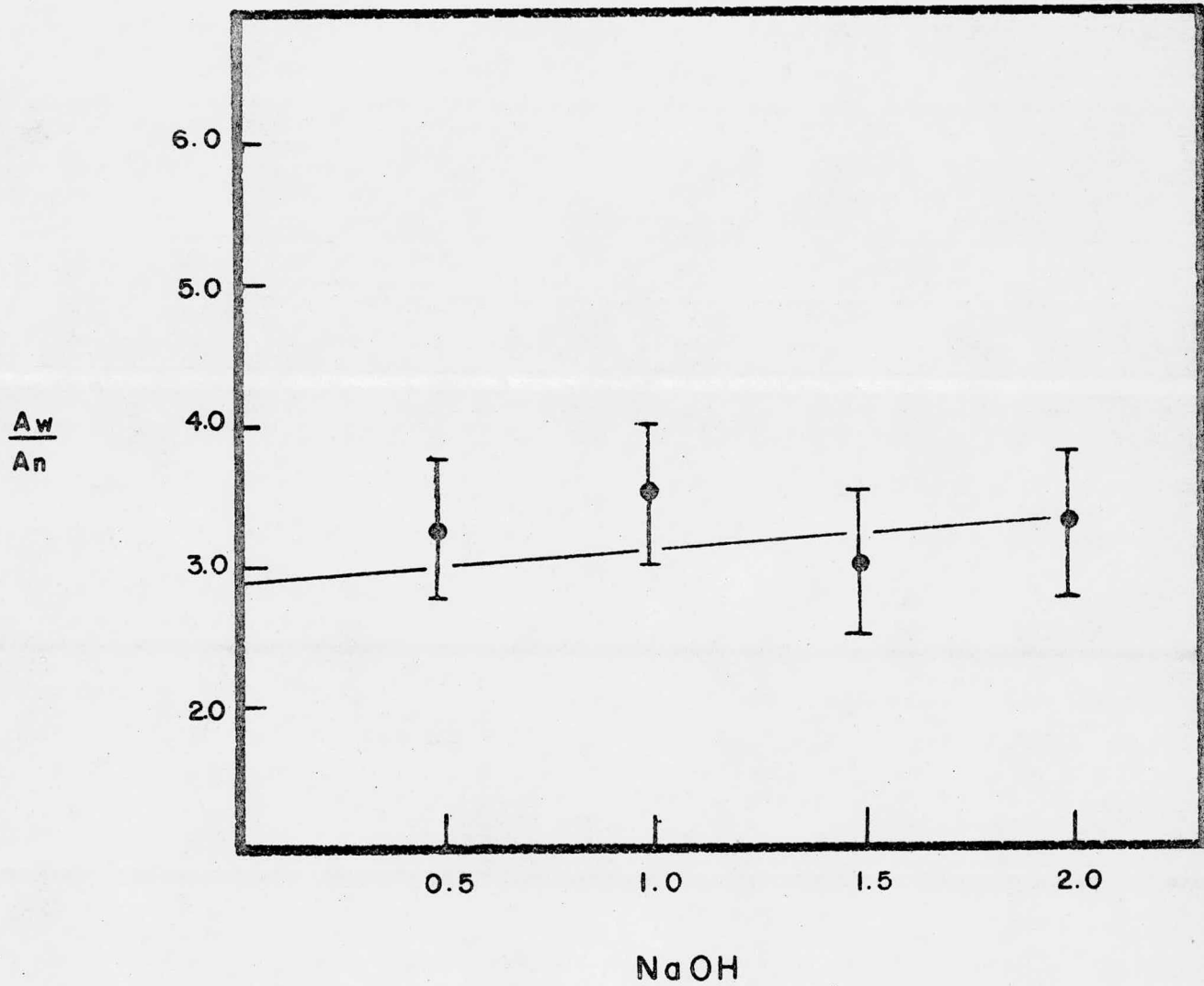


FIG. III-6 EFECTO DE LA CONCENTRACION DE NaOH SOBRE EL HULE

teriormente.

Uno de los mayores problemas en esta etapa surge después de este tratamiento por la necesidad de recuperar el NaOH para su recirculación. Otro problema es la eliminación del exceso de NaOH del material.

El lavado del material se efectuó en la Planta Piloto poniendo el Guayule tratado en canastillas de malla mosquitero haciéndole pasar un flujo de agua, para eliminar la sosa por arrastre. Sin embargo, esta operación requiere de un mayor estudio para proponer un equipo adecuado de lavado y evitar pérdidas del hule ya coagulado y adherido a la superficie del material.

El paso siguiente es el desfibrado con un molino de discos estriados tipo Bauer, en húmedo. El propósito de esta operación es separar el hule coagulado de la fibra celulósica, además de formar una pasta que está lista para su alimentación al tanque de flotación.

- La flotación es la separación del hule coagulado y de la fibra en un medio acuoso, y se debe a la diferencia de densidades de esos materiales con respecto al agua por lo que el hule flota y la fibra sedimenta, aunque en el material flotado siempre quedan pedazos de fi--

bra y en el material sedimentado queda algo de hule -- atrapado. El factor determinante para el éxito de esta operación es el grado de molienda que traiga el material.

En el proceso de CIQA se usa un hidropulper muy usado en la industria del papel y consta de un tanque con un impelente en el fondo para proveer agitación al sistema y de unos deflectores para crear turbulencia. Este tanque principal está comunicado a otro de menor diámetro y de mayor longitud llamado elutriador y es donde se efectúa la separación hule-fibra.

Con este tipo de sistema se puede simular una operación continua, pues se puede recoger hule y fibra del elutriador y estar alimentando material desfibrado al tanque principal.

La relación Guayule molido/agua es muy importante en el porcentaje de recuperación de hule. Existe una relación óptima en esta operación con la cual se pueden obtener recuperaciones muy cercanas al 100%, si aumentamos esta relación tendremos una gran cantidad de fibra en el sistema, la cual atraparé grumos de hule obligándolos a sedimentar junto con ella, ocasionando pérdidas.

En la figura III-7 se muestra el efecto de la relación S/L en la recuperación de hule para una cantidad constante de agua, 2.5 metros cúbicos.

Otro aspecto importante en esta operación es la recuperación de celulosa sedimentada en el elutriador, debido a su posible uso en la fabricación de papel y aglomerados. En la Planta Piloto esta recuperación se efectuaba filtrando el agua de flotación con canastillas -- de malla mosquitero y debido al pequeño tamaño de la -- fibra ésta lograba pasar la tela, ocasionando pérdidas del orden de 40-60% de la fibra original, figura III-7.

Aquí cabe una consideración, para poder ser utilizada la fibra celulósica debe tener un tamaño mínimo determinado, entonces es necesaria una corroboración de si la fibra finamente dividida que pasa a través de la malla puede ser utilizada y justifica un sistema para su recolección.

- Acondicionado.- El material flotado en el hidrapulper trae consigo impurezas, fibra y corcho, además tiende a aglomerarse formando grandes masas de hule muy difíciles de manejar.

El acondicionado consiste en agitar en agua caliente el hule flotado en presencia de un agente tensoactivo,

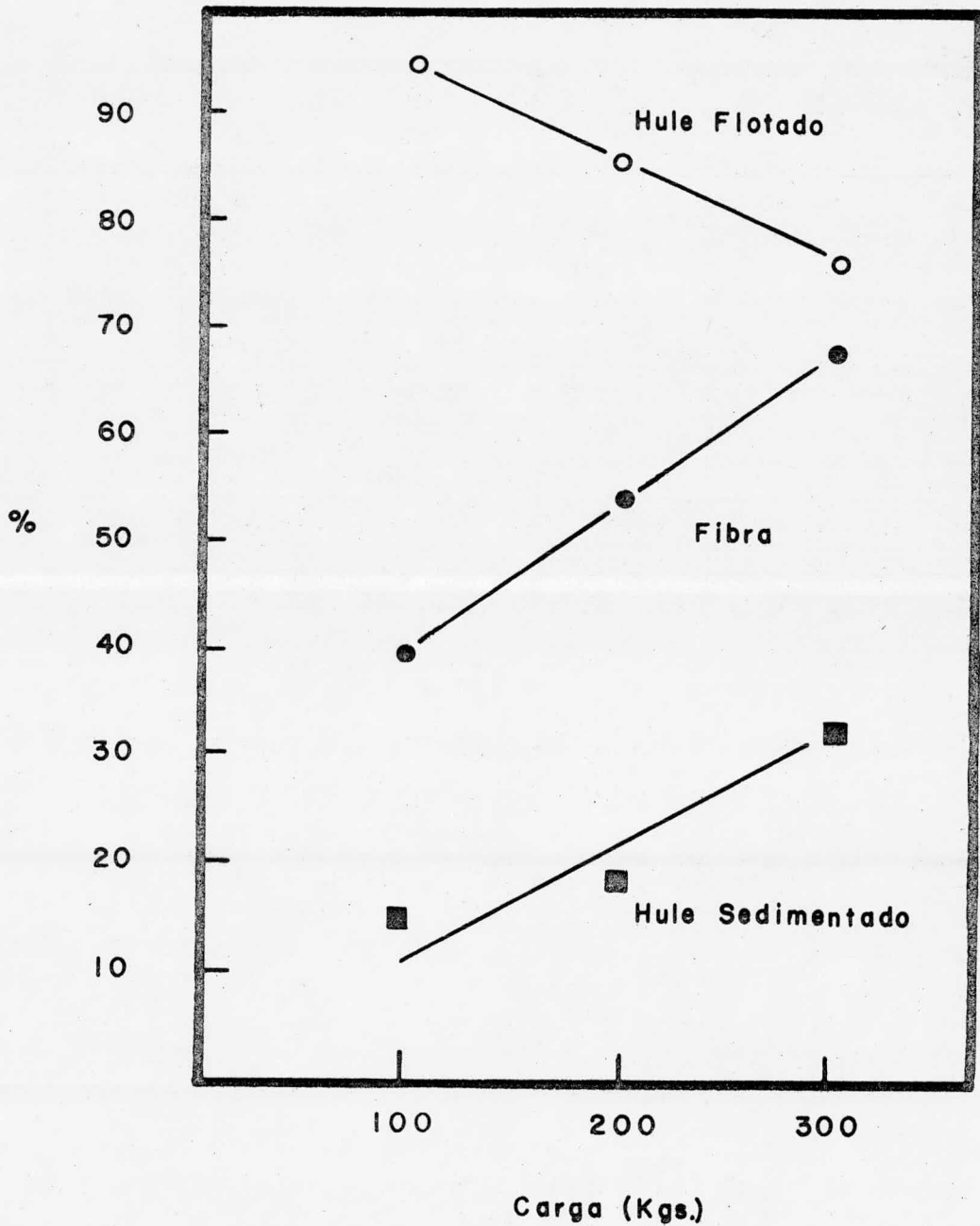


FIG. III-7 EFECTO DE LA RELACION S/L EN LA RECUPERACION DE HULE

resultando hule limpio libre de fibra y corcho, disgregado en pequeños grumos de tamaño homogéneo, sin tendencia a aglomerarse nuevamente y con una gran superficie de contacto lo que ayudará en las etapas subsecuentes.

Esta operación se practicó en un tanque cilíndrico con deflectores, adaptado con un agitador de aspas marinas. Se encontró que la relación sólido/líquido no es crítica ya que la mayor parte del material a tratar es hule.

Hasta este punto del proceso tenemos un producto resinoso relativamente limpio y las etapas subsecuentes están enfocadas a su refinamiento.

### III.2.2.- Desresinación.

Su objetivo es la eliminación de las resinas presentes en el hule de Guayule por medio de una extracción acetónica.

En las referencias existentes en la literatura se encuentran trabajos reportados en los que se describe el proceso para desresinar el hule crudo (12); otro describe la desresinación del arbusto molido (11); se reportan además trabajos de desresinación con diferentes solventes a sus respectivos puntos de ebullición, demostrando que el furfural es el más eficiente sin embargo, se observó que éste es inferior a la acetona en eficiencia con respecto a la velocidad de extracción y la cantidad total de resinas extraídas a temperaturas bajas (13); Nishimura reporta la posibilidad de desresinar el hule con ácido acético glacial (14).

En el año de 1974 se iniciaron en CIQA los experimentos para la desresinación de este hule natural, instalando un equipo semipiloto consistente en una batería de 4 -

(11). Chubb R.L., Taylor E.C., Feustel IC. Rubber World 123,557 (1951).

(12). I.Williams, C.S. Patent 2390860 (1945); A.J. - Gracia, H.V. Powers. U.S. Patent 2410781 (1946).

(13). Hauser E.A., LeBeau D.F., I. Rubber World, 108,37 (1943).

(14). Nishimura M.S., Hirosawa F.N., Emerson R., Ind. Eng. Chem. 39,1482 (1947).



columnas de cristal montadas verticalmente, equipadas - cada una con accesorios para recircular la miscela y -- mantener una cabeza constante de solvente sobre la cama fija de material resinoso y además un drenaje para lo-- grar una operación semi-automática.

Siguiendo el método usado por la compañía French para - la extracción de aceites vegetales, se realizaron algu-- nas pruebas con material resinoso compuesto en gran par-- te por celulosa y corcho, formándose con éste un lecho poroso en las columnas que permitía la recirculación de la miscela durante el tiempo requerido para la extrac-- ción.

La eficiencia de este sistema se evaluó en base al por-- ciento de resinas residuales en el material extraído, - se determinaron además parámetros para diseño de equipo tales como: Porcentaje de retención de solvente, veloci-- dades de flujo, densidades del material, etc.; los re-- sultados obtenidos fueron muy prometedores.

Las nuevas condiciones del proceso de molienda y concen-- tración experimentadas en la planta piloto a partir de marzo de 1975, permitieron obtener el hule resinoso en forma de pequeños grumos con un contenido mínimo de fi-- bra y corcho, con estos grumos se experimentó nuevamente la extracción de resinas en la columnas de cristal; no - se obtuvieron resultados pues sucedió que los grumos comenzaban a aglomerarse al contacto con el solvente, -

hasta formar una masa compacta e impermeable que impedía continuar con la operación y se tuvo que abandonar el sistema de extracción en lecho fijo.

Los experimentos posteriores se realizaron a nivel de laboratorio con la desresinación el lecho fluido con agitación ("Se ha observado de experimentos de desresinación que la eficiencia es mucho mayor cuando existe agitación durante la extracción (15) "). Para obtener la información necesaria para las pruebas de planta piloto que se iniciarán el año próximo.

Se estudió el efecto de diferentes relaciones sólido/Líquido, de la temperatura y del número de etapas en la extracción de las resinas. Primeramente se experimentó la desresinación de los grumos de hule variando la relación hule/solvente en lotes de 4 etapas a temperatura ambiente y con agitación constante, determinándose el % de resinas residuales en el hule después de cada etapa, los resultados se resumen en la Tabla III-2.

Para estudiar el efecto de la temperatura se siguió el procedimiento del experimento anterior, únicamente variando la temperatura de la acetona para las extracciones, obteniéndose los resultados mostrados en la Tabla III-3.

Con el objetivo de visualizar claramente el efecto de los factores mencionados sobre la extracción, en las figu--

TABLA No. III-2

EXTRACCION MULTIPLE POR LOTES, CON CUATRO ETAPAS A TEMPERATURA AMBIENTE ( 23°C )

Relacion S/L	Material despues de la etapa No.	% de resinas residuales.	% del total - de resinas - extraidas.
1:5	original	15.1	0
	1	9.2	39.1
	2	5.9	60.9
	3	4.5	70.2
	4	2.0	80.8
1:7.5	original	17.6	0
	1	10.3	41.6
	2	4.6	74.0
	3	2.4	86.3
	4	1.5	91.7
1:10	original	18.3	0
	1	10.1	32.0
	2	4.2	67.9
	3	2.3	79.7
	4	1.8	94.4

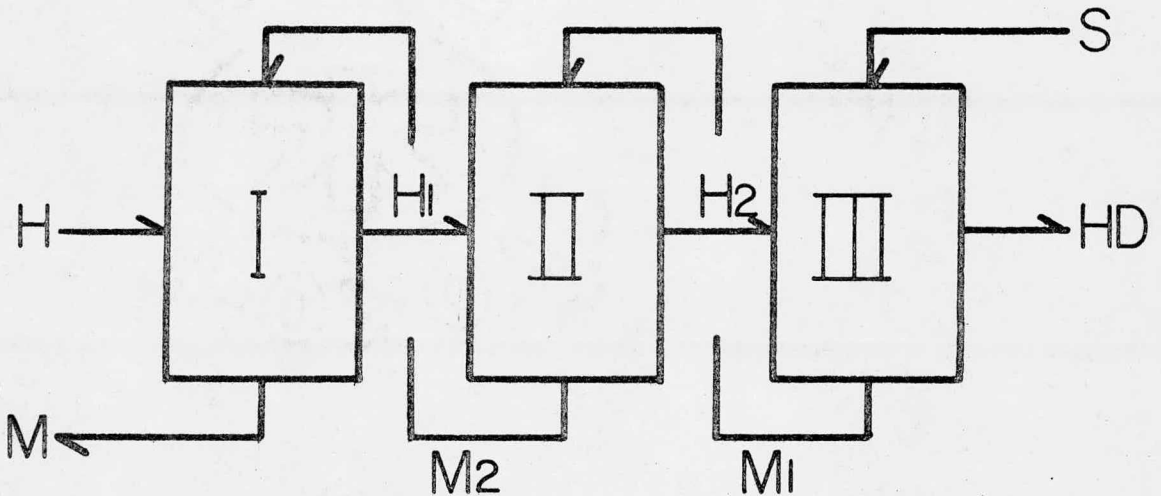
TABLA No III-3

EXTRACCION MULTIPLE, POR LOTES, CON CUATRO ETAPAS A TEMPERATURA ELEVADA (45°C).

Relacion S/L	Material des- pues de la -- etapa.	% de resinas residuales.	% del total de -- resinas extra- idas.
1:5	Original	19.4	0
	1	13.8	28.9
	2	6.8	64.8
	3	3.9	79.8
	4	2.6	86.5
1:7.5	Original	18.6	0
	1	12.6	32.0
	2	5.9	67.9
	3	3.8	79.7
	4	1.04	94.4
1:10	Original	19.5	0
	1	6.9	64.6
	2	3.3	83.3
	3	1.5	92.3
	4	0.9	95.4

ras III-8 y III-9 se grafican las curvas de resinas residuales como porcentaje del paso del hule seco contra el número de etapas. Para apreciar más fácilmente el efecto de la temperatura y la relación S/L, se construyeron las figuras III-10 y III-11 donde se vaciaron los mismos datos que en las dos figuras anteriores, pero que se presentan como eficiencia de la operación de extracción referida al contenido original de resinas.

De acuerdo a los resultados anteriores se planeó un experimento simulando un sistema de extracción a contracorriente de 3 etapas como se esquematiza en el diagrama siguiente:



M, M1, M2	—	MISCELA
H, H1, H2	—	HULE RESINOSO
S	—	SOLVENTE
HD	—	HULE DESRESINADO



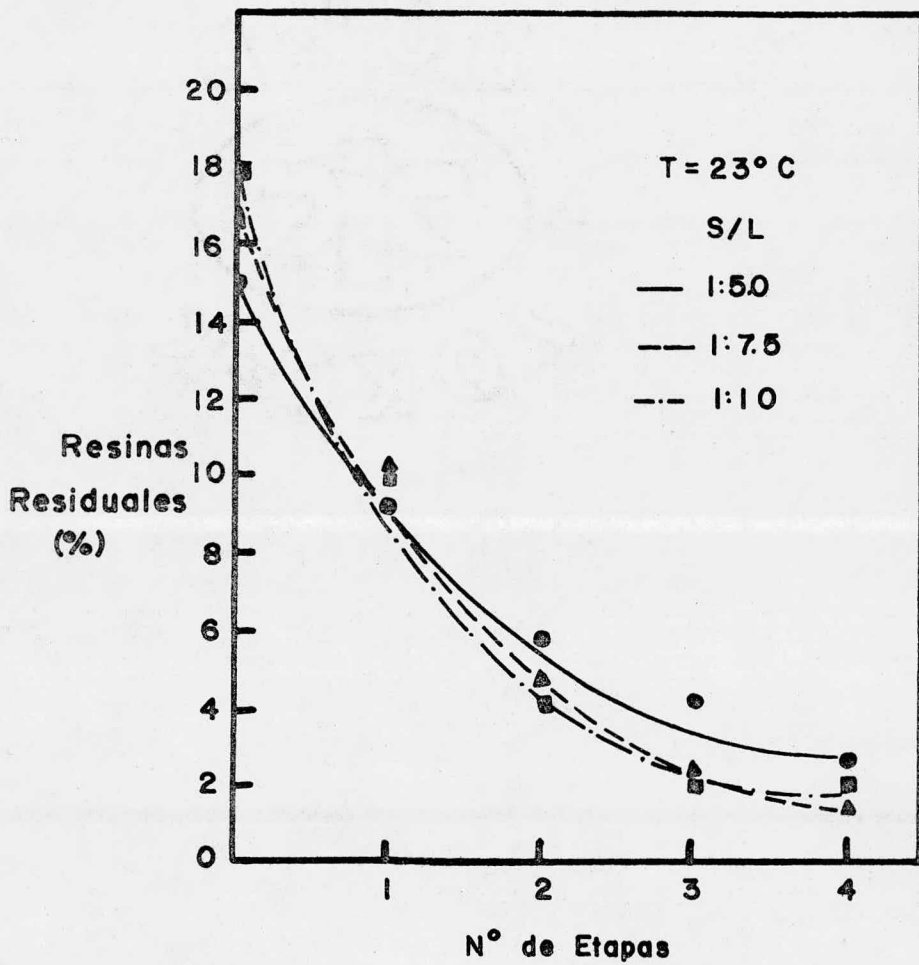
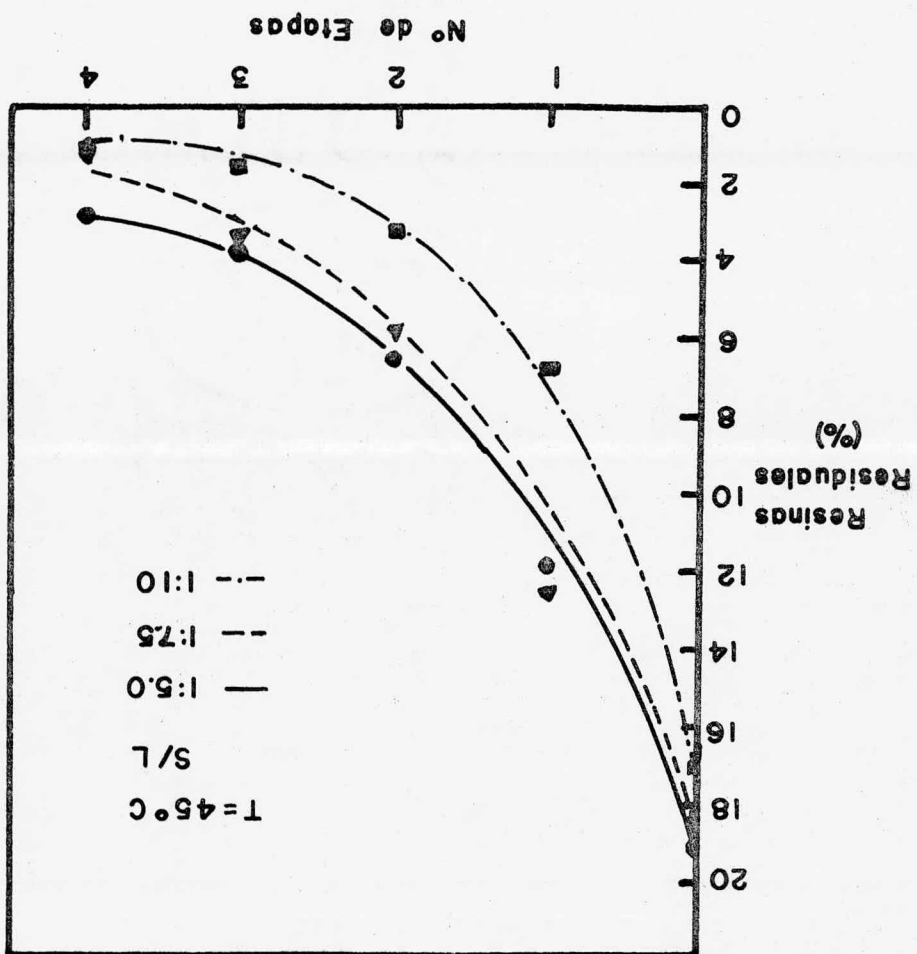


Figura N°. III-8

Contenido de resinas vs numero de etapas  
 Temperatura ambiente

Contenido de resinas vs numero de etapas  
Temperatura elevada.

Figura No. III-9



T=45°C  
S/L  
— 1:5.0  
--- 1:7.5  
... 1:1.0

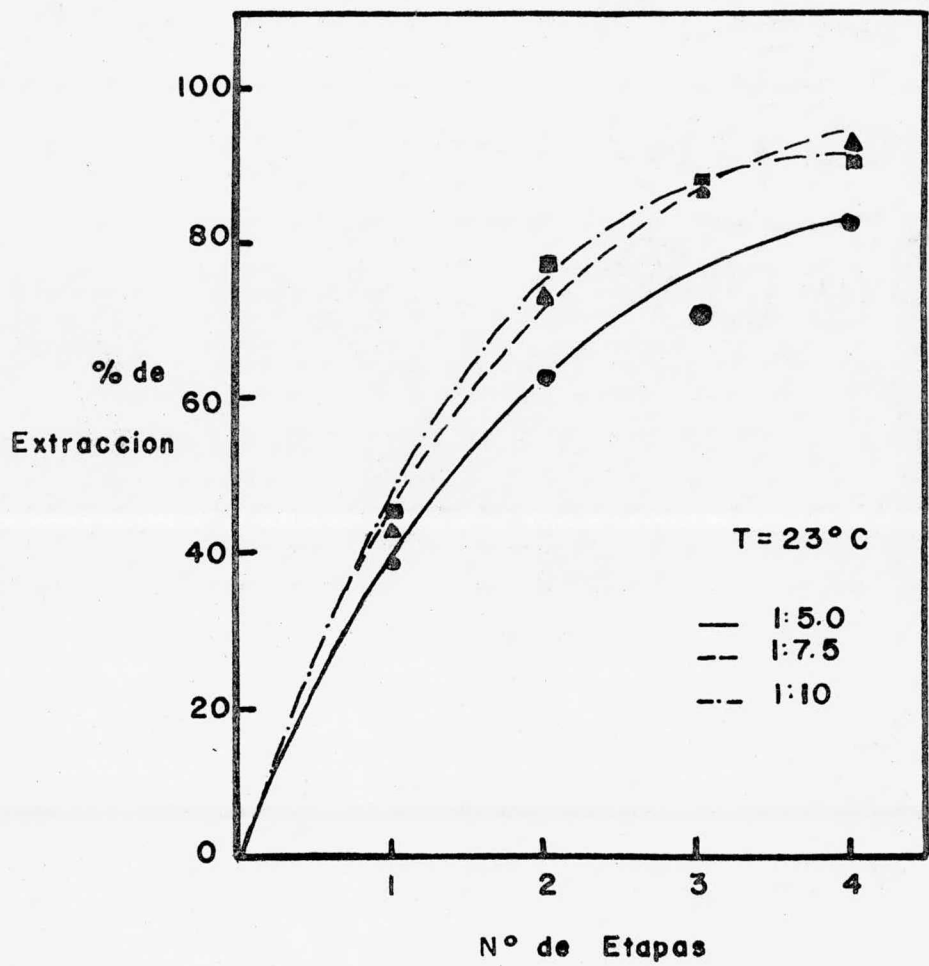


Figura No. III-10

Porcentaje de extraccion vs. numero de etapas  
 Temperatura ambiente.



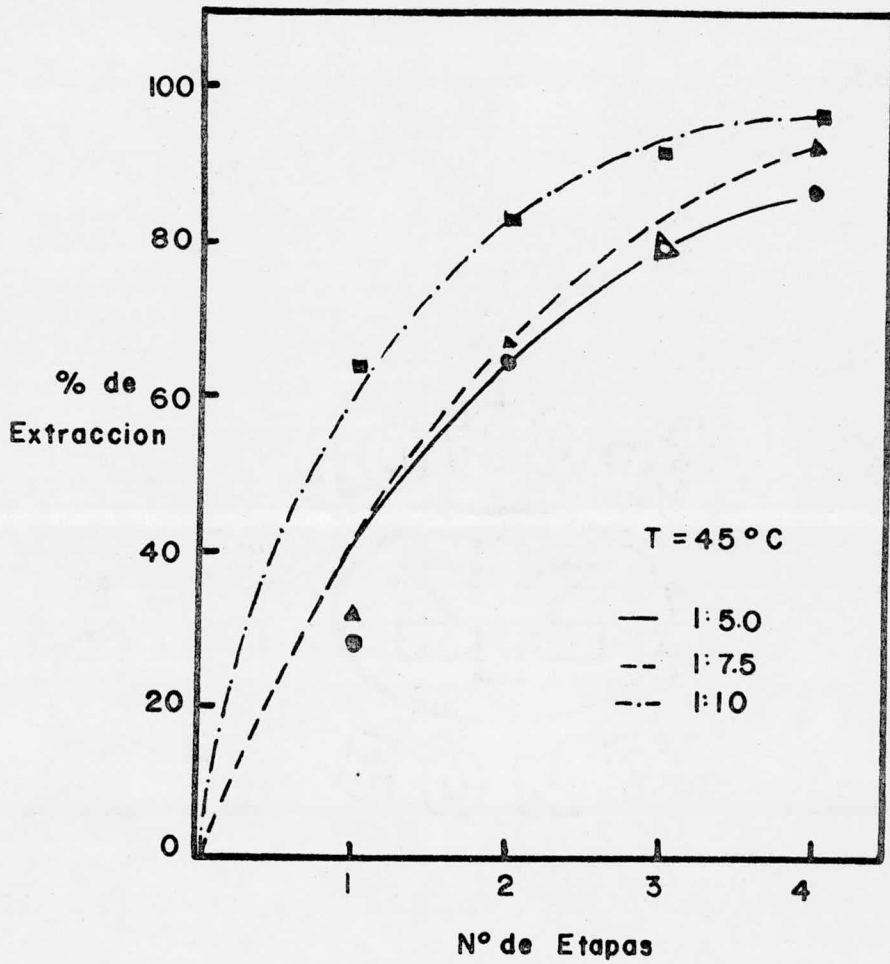


Figura No. III-II

Porcentaje de extraccion vs. numero de etapas  
 Temperatura elevada.

La temperatura de extracción fué a 45°C, el tiempo de -  
agitación que se dió a cada lote fué de 10 minutos y el  
contenido original de resinas de 19.5%. En la figura -  
III-12 se puede observar la variación de las resinas re-  
siduales con el número de etapas a contracorriente. Las  
curvas inferiores de la misma figura representan solamen-  
te los pasos intermedios para obtener miscela representa-  
tiva para el paso 3, que se acerca más a las condiciones  
reales de una desresinación a esta estable. El aparen-  
te aumento en el contenido resinoso del hule en la prime-  
ra etapa del paso 3 se debe a que la miscela en este pun-  
to ya está concentrada y la retención de la miscela en -  
el hule produce un aumento en la determinación analítica  
de resinas en el hule.

Con la relación S/L moderada de 1/7.5 y con sólo 3 eta-  
pas de extracción a contracorriente se logra obtener el  
hule con sólo 6.9% de resinas residuales.

Las curvas obtenidas de esta experimentación proporcionan  
datos valiosos para obtener hule con diferentes conteni-  
dos resinosos. Experiencias anteriores han demostrado -  
que llevando el contenido residual de resinas a un 2-4%,  
se obtiene un hule que se compara inclusive ventajosamente  
con el hule de Hevea para usos donde éste ha acapara-  
do tradicionalmente el mercado. No obstante queda por -  
determinarse el óptimo comercial que se obtendrá al efec-

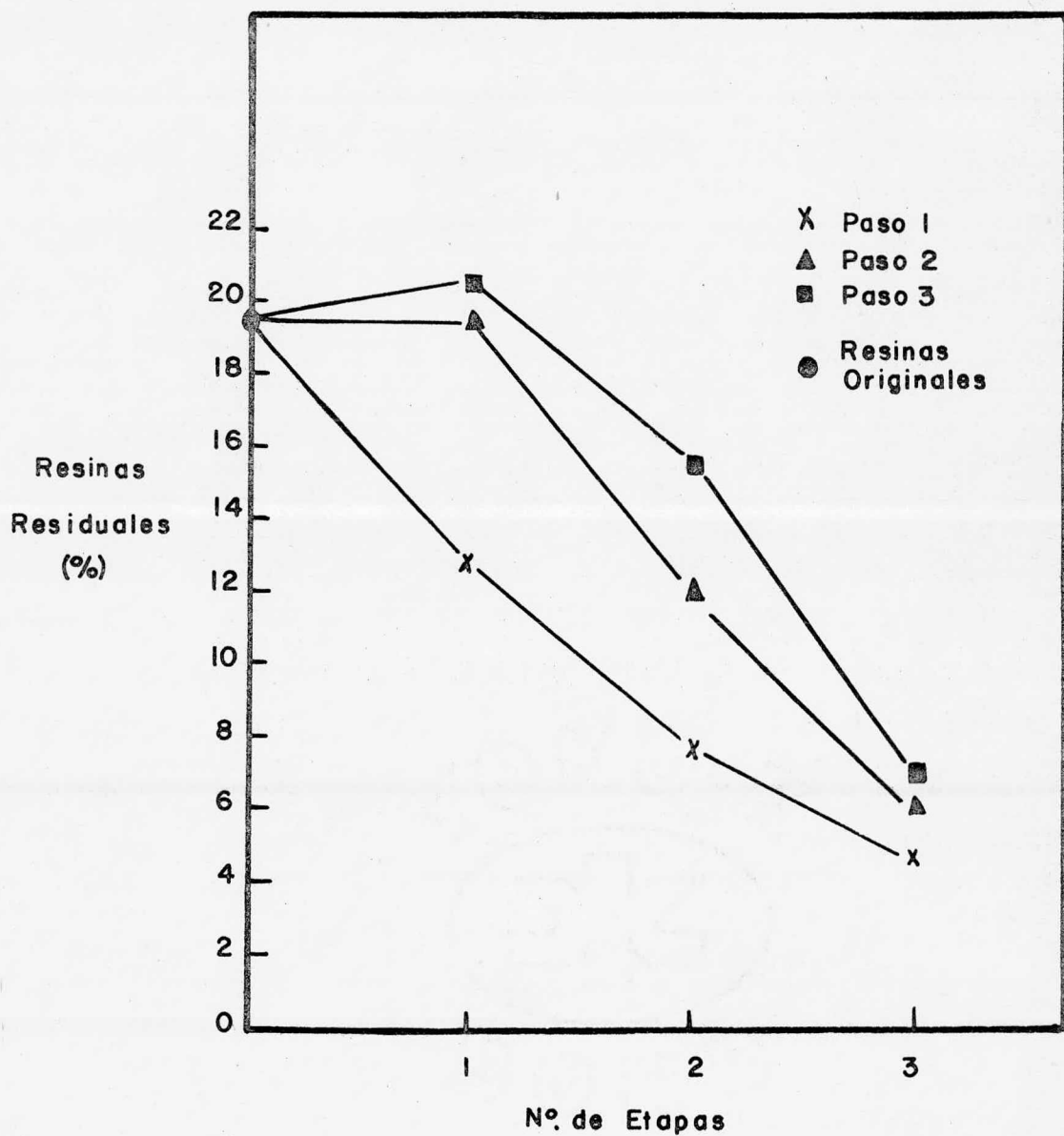


Fig. III-12 DESRESINACION A CONTRACORRIENTE Y A 45 °C

tuar estudios de propiedades físico-mecánicas del hule formulado, conteniendo diferentes porcentajes de resinas. Es importante considerar la recuperación de las resinas a partir de la miscela debido a su posible comercialización.

### III.2.3.- Disolución y Coagulación.

Estas dos operaciones representan una innovación al proceso mecánico tradicional usado comúnmente para la recuperación del hule de Guayule y tienen como propósito eliminar el material insoluble que persiste hasta esta altura del proceso.

Esta fase del proceso todavía no ha sido practicada a --escala piloto, sin embargo, se simuló en el laboratorio con éxito y se basa en la forma de recuperar hules sin--téticos preparados en solución.

Industrialmente un hule sintético se puede producir por emulsión ó solución. La primera forma consiste en emulsionar el monómero (s) junto con el generador de radicales libres por la acción de un agente tensoactivo, el --medio de reacción es agua y el polímero resultante forma una dispersión fina (látex) (16). La segunda forma consiste en disolver el monómero (s) y el indicador de reacción en un solvente orgánico; la reacción se efectúa en presencia de un catalizador Ziegler y Natta ó del tipo -organometálico, dando como resultado un polímero con una determinada estructura química (16). Cuando el polímero (16). Maurice Morton, Rubber Technology (1973) Van Nostrand Reinhold Co.

obtenido es soluble en el medio de reacción, el solvente orgánico usualmente se elimina al poner en contacto la solución de hule con vapor, en presencia de un agente tensoactivo que ocasiona la formación de pequeños -- grumos de hule.

La etapa de disolución y coagulación está esquematizada en la figura III-13 y se planea llevar a cabo después de las etapas de concentración y desresinación. Al disolver el hule las impurezas pueden ser eliminadas por medio de una filtración y el hule se recupera por coagulación.

La solución de hule se prepara en un recipiente cerrado con agitación y un sistema de deflectores, usando como disolvente hexano ó benceno, el tiempo necesario dependerá del tamaño de partícula.

Las soluciones que se obtendrán tendrán una concentración entre el 5-10% (masa/volumen), concentraciones mayores implicarían viscosidades más altas y surgirían -- problemas en el transporte y filtración de la solución.

La recuperación de hule se logrará al poner en contacto la solución de hule filtrada con vapor y agua caliente

# DISOLUCION Y COAGULACION

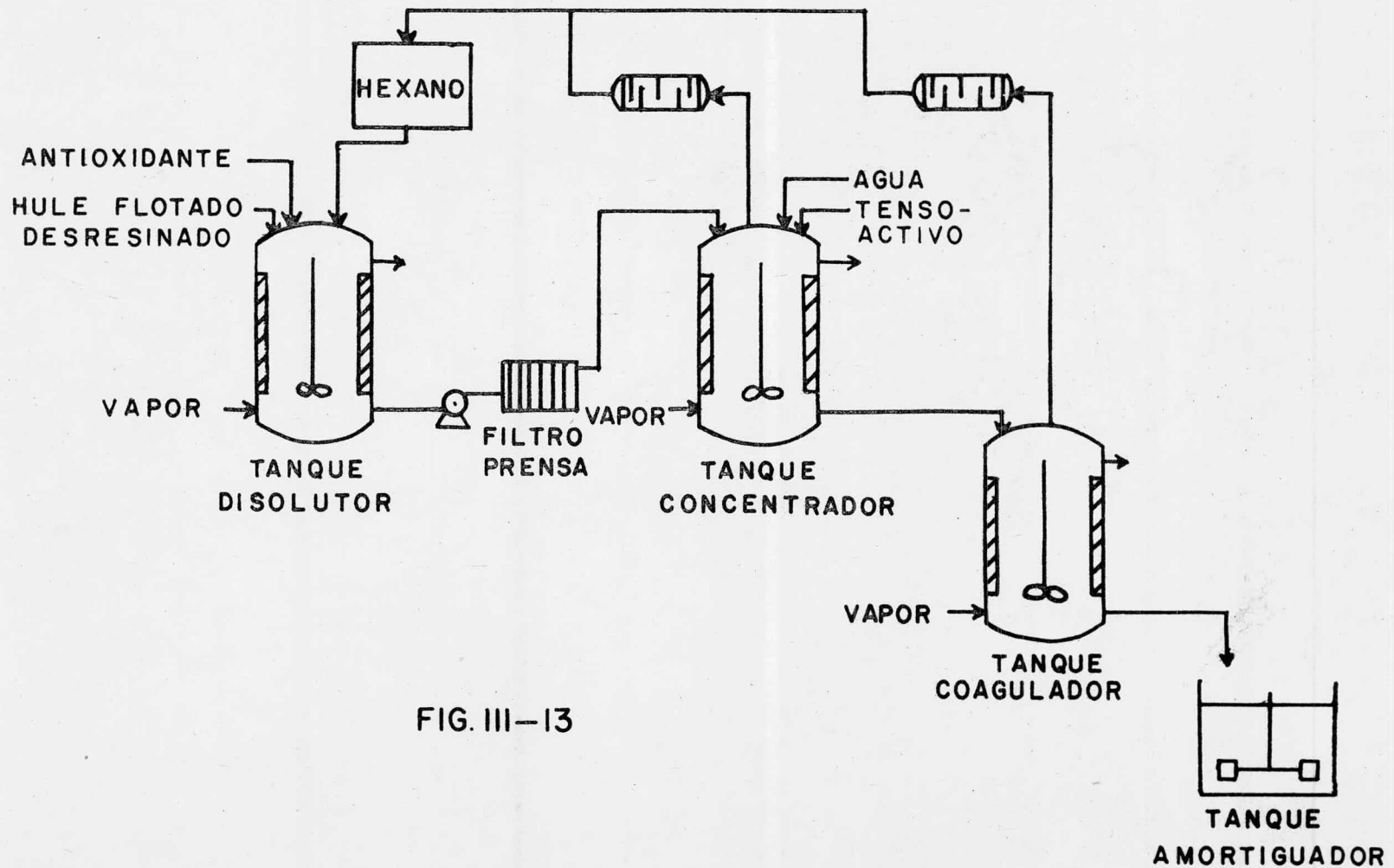


FIG. III-13

en un equipo similar usado para la recuperación de poli-  
butadieno sintético preparado en solución (17). El di-  
seño de este tipo de equipo permite un tiempo de contac-  
to pronlogado entre la solución de hule y el medio eva--  
porante lo que asegurará la completa eliminación del ---  
solvente.

La figura III-14 muestra los tanques coaguladores que -  
tienen la misma construcción y su tamaño depende del --  
tiempo de residencia en cada paso.

La posibilidad de que esta etapa se practique a nivel -  
industrial depende principalmente de la eficiencia en -  
las operaciones de flotado y acondicionado; si en estas  
operaciones se logra obtener un hule lo suficientemente  
limpio la disolución y coagulación no serán necesarias.

Sin embargo, el equipo piloto para esta etapa antes --  
descrito puede servir además para desarrollar derivados  
del hule de Guayule tal como el hule clorado además de  
hules modificados del tipo "graft".

(17). Marshall Sittig, Stereo Rubber and Other Elasto--  
mer Rocesses, 1967 Noyes Development Corporation.



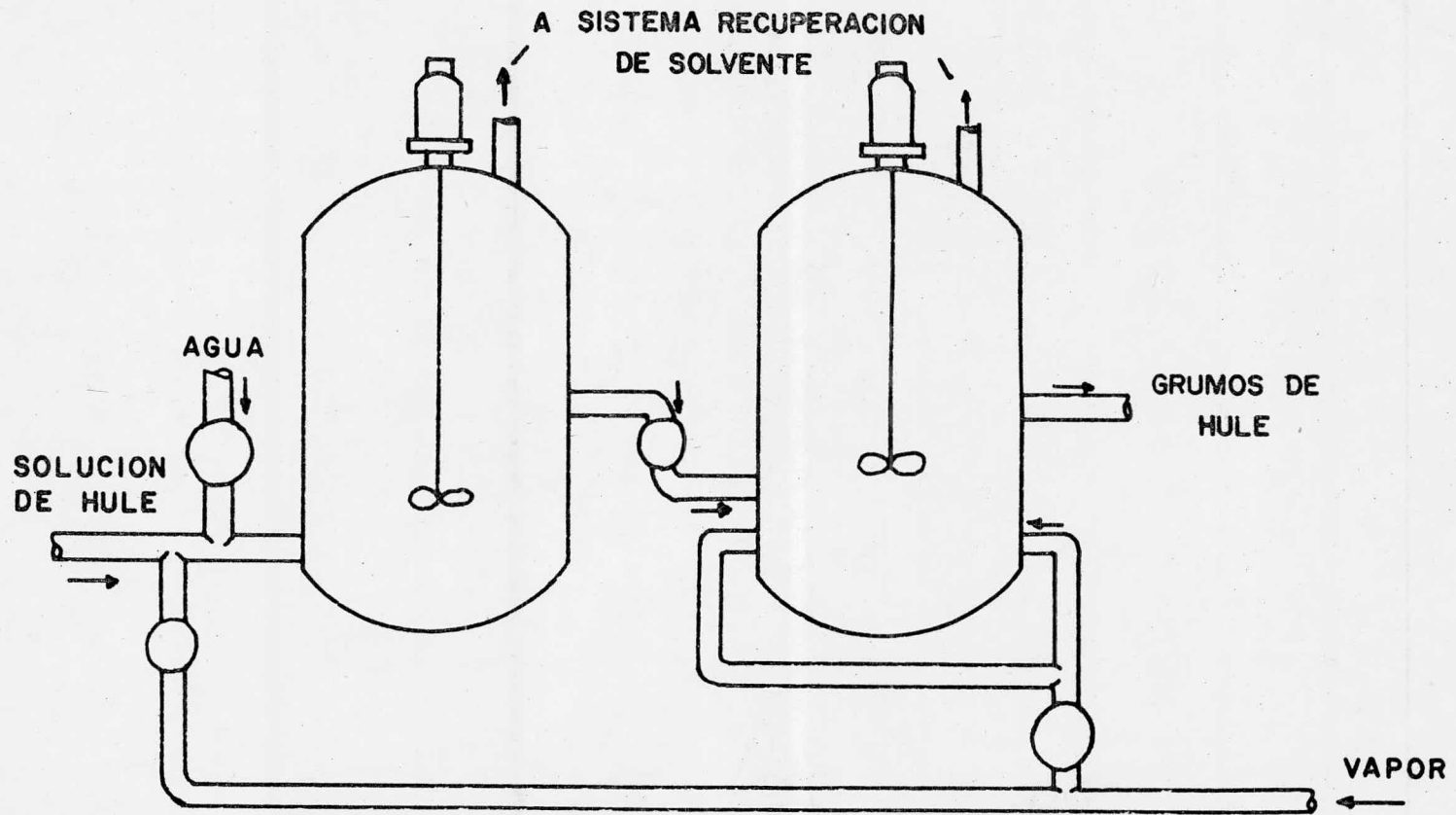


FIG. III-14 TANQUES COAGULADORES

### III.2.4.- Secado.

Independientemente de la alternativa seleccionada, es necesario la etapa final de secado, considerándose conveniente el sistema mecánico utilizado actualmente en el secado de los hule sintéticos.

En el curso de este año, se efectuaron 2 series de pruebas piloto en la Compañía Anderson IBEC en los Estados Unidos, el comportamiento de este elastómero natural durante estas pruebas fué satisfactorio y en base a esto se aprobó la incorporación de equipo piloto de secado en la Planta Piloto.

Este equipo está compuesto por dos máquinas principalmente: una prensa para exprimir ó expeller y el secador ó expandir; diseñados para permitir una operación continua de secado.

El material húmedo (50-60%) es alimentado al expeller -- que consta de una cámara provista de ranuras para drenar el agua eliminada por la acción mecánica de un tornillo interno, al final se tiene una placa con orificios de área variable para controlar el flujo del material y la presión interna de operación, además de un juego de cuchillas que dividen el material exprimido al tamaño adecuado para alimentarse al secador.

La operación de secado en el expander se efectúa a una presión de 1500 psi y a una temperatura de 350°F, el calor y la presión requeridas para el proceso se genera por el trabajo mecánico del tornillo sobre el material a lo largo de la cámara interna; pudiéndosele proporcionar -- energía extra con un enchaquetado externo con vapor.

Al descargarse el material aún húmedo a la atmósfera a través de un plato multiperforado, la caída de presión -- provoca una evaporación instantánea del agua causando además una expansión explosiva del elastómero, obteniéndose al final un producto seco y poroso.

Los perfiles de temperatura y humedad para este sistema -- se muestran en la figura III-14. Como se aprecia, el -- tiempo de residencia del material en los 2 equipos es mí nimo, por lo que el hule no es afectado en sus propiedades debido a las condiciones de temperatura y presión al tas a que se somete.

En las pruebas de secado realizadas en Estados Unidos se observó el comportamiento del hule resinoso y del hule -- desresinado obtenidos por el proceso del CIQA. Los re-- sultados obtenidos para cada tipo de hule fueron diferen tes, encontrándose mejor comportamiento del hule desresi

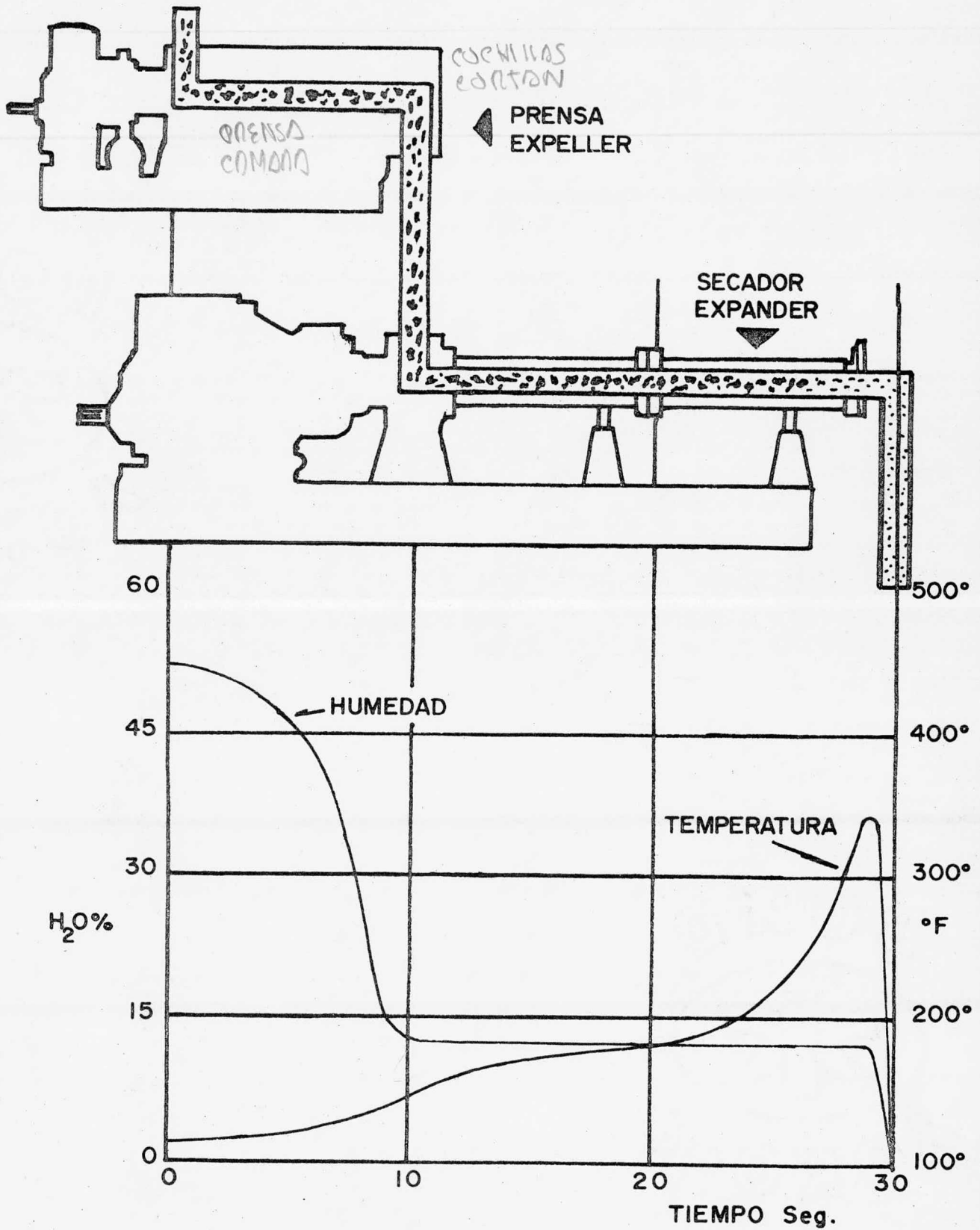


FIG. III-15 PERFILES DE TEMPERATURA Y HUMEDAD

nado, quizá debido a que las resinas actúan como lubricante.

Con las etapas anteriores se pueden establecer las 4 alternativas mostradas en la figura III-3, cuya selección depende de los datos arrojados por la experimentación a nivel piloto y su evaluación económica. Cada una de estas alternativas producirá un hule con diferente grado de pureza.

- Alternativa 1.4.- El material obtenido presentará los más altos niveles de impurezas tanto en resinas como en corcho, sin embargo, los costos son notablemente reducidos.
- Alternativa 1.2.4.- El hule obtenido está libre de materia insoluble, su presentación es bastante homogénea, sin embargo, presenta altos contenidos de resinas (15-20%), esta alternativa resulta ser la menos prometedora.
- Alternativa 1.3.4.- El material presenta contenidos de resinas alrededor del 3% y material insoluble alrededor del 1%. Este hule tendrá un rango de aplicaciones bastante elevado principalmente por la ausencia de resinas. Esta alternativa es la más prometedora, según los estudios económicos realizados por CONACYT.

- Alternativa 1.3.2.4.- Esta ruta nos producirá el mejor hule obtenido del Guayule, libre de material insoluble y de resinas (3%), sin embargo, es el más costoso.

Los trabajos realizados acerca de este proceso desde el punto de vista de investigación y desarrollo como de -- evaluación económica han permitido establecer viables -- las alternativas 1.4 y 1.3.4.

### III.3.- Consideraciones Generales Sobre el Efecto del manejo de Materiales en el Hule de Guayule.

A lo largo del proceso de recuperación del hule de Guayule intervienen una serie de factores que de alguna forma afectan sus propiedades físico-químicas y/o mecánicas. Estos efectos se manifiestan desde el momento del corte del arbusto hasta la última operación del proceso, y su minimización depende de las condiciones de operación y de la eficiencia de los equipos.

Se ha observado que el hule sufre cierta degradación por la acción de microorganismos que atacan a la planta una vez realizado el corte del arbusto; la intensidad de esta degradación microbiológica va de acuerdo con la cantidad de humedad y el tiempo de almacenamiento del arbusto.

Se han considerado como posibles soluciones: a) la creación de centros de procesamiento de Guayule en lugares estratégicos donde el corte del arbusto esté a poca distancia procurando con esto el procesamiento inmediato de la planta y la no generación de microorganismos; b) la implementación de un sistema adecuado de almacenamiento en donde pueda aprovecharse la acción microbiológica para -

incrementar la calidad del hule antes de procesar el --  
arbusto (18).

En la operación de las etapas de Disolución, Coagulación  
y Desresinación el material manejado es en su mayor par-  
te hule, por lo que la oxidación por efecto del fierro -  
se evitará con la implementación de equipo de acero - -  
inoxidable.

Una vez que el hule sea desresinado es muy importante -  
su estabilización mediante algún antioxidante para la -  
protección del mismo. Las condiciones de operación en  
el equipo de secado son lo suficientemente drásticas pa  
ra afectar al hule, sin embargo, como se vió anterior--  
mente el tiempo de secado es mínimo dando como resulta-  
do que las propiedades del hule no se alteren considera  
blemente.

(18). Paul J. Allen y Ralph Emerson, Ind. Eng. Chem. 41  
346-65 (1949).



#### III.4.- Consideraciones Económicas.

El establecimiento de una ó varias plantas para la industrialización del Guayule debe ser contemplado como una importante posibilidad de desarrollo socio-económico de las zonas áridas. Su relevancia radica no solamente en el desarrollo de una tecnología nacional sino que además, por la naturaleza misma del recurso natural, presenta características que la convertirían en una industria intensiva en mano de obra, generando nuevas alternativas para la industrialización de estas regiones. Existe además, el antecedente de la situación nacional en cuanto al suministro de hule natural, que en las condiciones actuales plantea al país la necesidad de buscar su autosuficiencia de este importante material.

Atendiendo exclusivamente a los aspectos técnicos-económicos, los siguientes constituyen los principales elementos para determinar la capacidad de la planta industrializadora:

- Mercado y comercialización del hule natural en México.
- Disponibilidad y localización de la materia prima.
- Características Técnicas y económicas del proceso.

A través de este proyecto se han realizado varios estu-

dios de prefactibilidad, que han permitido continuar en su desarrollo; una vez que se establecieron las instalaciones piloto, se inició la elaboración por parte del CONACYT el estudio de preinversión, el cual resultó positivo desde el punto de vista de rentabilidad, sin embargo, las cifras no se analizan en este trabajo por -- considerarse demasiada prematura su difusión. El estudio incluye un capítulo destinado a la sensibilidad del mercado nacional de hule natural así como los aspectos relacionados con la disponibilidad del recurso, aspectos económicos del proceso en base a su ingeniería básica y por último se propone llevar a cabo una explotación escalonada por medio de unidades procesadoras de pequeña capacidad (5,000 tons/anuales), de esta manera se tendría la posibilidad de generar un mayor número de regiones económicamente autosuficientes y ampliar aún -- más la oferta de trabajo en el sector rural.

Además de las consideraciones económicas surgidas de la explotación del Guayule para la obtención exclusiva del hule, existe la posibilidad de generar pequeñas industrias periféricas, tomando como base los subproductos así como la elaboración de derivados químicos del hule susceptibles de comercializarse, este hecho le daría aún más solidez al proyecto y generaría un mayor número de empleos.

#### IV.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

##### IV.1.- Conclusiones.

1.- El inicio, desarrollo y proyección de éste programa, obedece a la necesidad de aprovechar integralmente los recursos naturales de las zonas áridas del norte del país así como su integración y participación en el desarrollo industrial y Socio-Económico nacional.

Por lo tanto la conveniencia es el ejercicio de un proyecto de tal magnitud es palpable pues satisface una serie de políticas de desarrollo industrial, tales como la creación de nuevas fuentes de trabajo en el medio rural, descentralización industrial, - creación de una tecnología propia, eliminación de - las importaciones de hule natural etc.

2.- Tomando lo anterior podemos decir de manera general que la sustitución del hule de Hevea en la mayoría de sus usos tradicionales, por el hule de Guayule, es totalmente factible, todo esto en base al hecho de que ambos hules además de poseer la misma estructura química son similares en lo que concierne a - las propiedades físico-químicas y su comportamiento físico-mecánico.

#### IV.2.- Recomendaciones.

Si consideramos como punto de partida de ésta Agro-Industria el establecimiento de centros regionales de -- procesamiento, será necesaria la creación de un organismo que además de dirigir y coordinar el funcionamiento de dicha células industriales, cumpla con las siguientes funciones primordiales.

- Respaldar permanentemente a todo el programa con cuadros científicos y técnicos e investigación aplicada.
- Elaborar y participar en estudios e investigaciones en colaboración con las Secretaría y Dependencias de Gobierno más vinculadas al desarrollo del programa. De estos estudios e investigaciones se pueden nombrar como los más relevantes, a los siguientes:

Un estudio muy completo que comprenda el aspecto agrónómico de la planta de Guayule, investigar las posibles modificaciones químicas en el hule y las resinas recuperadas, estudios que determinen la rentabilidad del proceso para industrializar los subproductos, estudios tendientes a la comercialización de cada uno de los productos obtenidos, estudio e investigación de las diferentes formulaciones usadas en la fabricación del hule para llantas, donde pueda funcionar el hule de Guayule, es-

tudios ecológicos y socio-económicos de aquellas zonas donde se lleve a cabo la explotación de este recurso.

-Canalizar los beneficios que se generen, hacia un --  
mejoramiento cualitativo de las condiciones socio--  
económicas de los núcleos de población donde se esta  
blezcan los centros de procesamiento.

V.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- B.L. Hammond y L.G. Palhamus. Research on Guayule - (Parthenium argentatum Gray), 1942-1959. Agricultural Research Service U.S. Department of Agriculture, Washington 1965.
- 2.- L.E. Baird, Guayule. The Viable Second Source of Natural Rubber. Rubber World 171, (1975).
- 3.- X.A. Domínguez. Industrialización Racional de las - Plantas Nativas de Zonas Áridas. ITESM, Monterrey, - N.L.
- 4.- I.M. de Navarrete. Bienestar Campesino y Desarrollo Económico. Fondo de Cultura Económica, México (1968).
- 5.- R. Ortiz. Planeación Rural en los Países en Desarrollo. Fondo de Cultura Económica, México (1969).
- 6.- J.A.A. Villanueva. Viabilidad Técnico Económica para la Explotación y Aprovechamiento del Guayule UNAM, México (1974).
- 7.- A. Tager. Physical Chemistry of Polymers. MIR Publishers, Moscú (1972).
- 8.- A. Strepkheyer, V. Derevitskaya y G. Slonimsky. MIR Publishers, Moscú (1971).

- 9.- C.M. Blow. Rubber Technology and Manufacture. Institution of the Rubber Industry. London (1971).
- 10- M. Morton. Rubber Technology. Van Nostrand Reinhold Co. (1973).
- 11- M. Sittig. Stereo Rubber and Other Elastomer Processes. NDC. (1967).