

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ingeniería Química



**FORMULACIÓN Y CURADO DE RESINAS
FENOL-FORMALDEHÍDO TIPO “RESOL” CON
SUSTITUCIÓN PARCIAL DEL FENOL POR
LIGNOSULFONATOS MODIFICADOS**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

María Virginia Alonso Rubio

Bajo la dirección de los doctores

Francisco Rodríguez Somolinos

Mercedes Oliet Palá

Madrid, 2002

ISBN: 84-669-1813-2

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química



FORMULACIÓN Y CURADO DE RESINAS FENOL-FORMALDEHÍDO
TIPO “RESOL” CON SUSTITUCIÓN PARCIAL
DEL FENOL POR LIGNOSULFONATOS MODIFICADOS

MEMORIA
que para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas
presenta
M^a VIRGINIA ALONSO RUBIO

MADRID, 2002

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química



FORMULACIÓN Y CURADO DE RESINAS FENOL-FORMALDEHÍDO
TIPO “RESOL” CON SUSTITUCIÓN PARCIAL
DEL FENOL POR LIGNOSULFONATOS MODIFICADOS

MEMORIA
que para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas
presenta
M^a VIRGINIA ALONSO RUBIO

Directores:

FRANCISCO RODRÍGUEZ SOMOLINOS MERCEDES OLIET PALÁ

MADRID, 2002

El presente trabajo de investigación ha sido realizado en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección de los profesores D^a. Mercedes Oliet Palá y D. Francisco Rodríguez Somolinos, a quienes deseo expresar mi agradecimiento por su aportación científica y apoyo personal.

La investigación desarrollada se ha financiado a través de los proyectos 2FD97-0538 y PPQ2001-1999, de ahí mi agradecimiento a los organismos en los que se enmarcan dichos proyectos: CICYT y Ministerio de Ciencia y Tecnología.

Quiero también expresar mi gratitud a Bakelite Ibérica, S.A., en especial a D. Juan María Echeverría, a D^a. Pilar Pedrosa y a D. Gonzalo Aistarloa por su incondicional colaboración, y a BASF Curtex, S.A., representada en este trabajo por D. Juan Muro Perea, por su aportación técnica.

Tampoco me puedo olvidar de la colaboración y ayuda prestada por D. Miguel Ángel Gilarranz Redondo. Asimismo agradezco a D^a. Julia M^a Rodríguez Sanz y D^a. Raquel Ortiz Gómez su colaboración en la parte experimental del trabajo. Incluyo en este capítulo de agradecimientos a los compañeros del Departamento que me han ayudado durante estos años, en especial a D. Julián García González y a D. Fernando Mirada Coronel.

Mención aparte merece D^a. Gloria Alonso Rubio, por su incondicional apoyo. Asimismo, quiero dar las gracias a D^a. Celia Jiménez, D^a. Patricia Arévalo, D^a. Marieta Fernández, D^a. Beatriz Cuesta y D^a. María Asensio, por su apoyo durante todos estos años.

Finalmente, quiero agradecer a D. Pedro Yustos Cuesta su continua ayuda, apoyo y cariño.

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. RESINAS LIGNO-FENÓLICAS.....	7
2.1. Resinas fenólicas.....	8
2.1.1. Materias primas.....	10
2.1.1.1. Fenol.....	11
2.1.1.2. Formaldehído.....	13
2.1.2. Formulación.....	14
2.1.2.1. Resinas resoles.....	14
2.1.2.2. Resinas novolacas.....	18
2.1.3. Aplicaciones.....	20
2.1.3.1. Resol.....	23
2.1.3.2. Novolaca.....	25
2.2. Lignina.....	26
2.2.1. Tipos y características.....	31
2.2.1.1. Lignina Kraft.....	32
2.2.1.2. Lignosulfonatos.....	34
2.2.1.3. Lignina organosolv.....	40
2.2.2. Posibilidades de aprovechamiento.....	43

2.2.2.1. Copolímero de resinas fenólicas.....	44
2.2.2.2. Otras aplicaciones.....	45
2.2.3. Selección de la lignina como copolímero de resinas ligno-fenol-formaldehído.....	48
2.2.4. Modificación estructural.....	49
2.2.4.1. Hidroximetilación.....	49
2.2.4.2. Fenolación.....	52
2.2.4.3. Desmetilación.....	54
2.2.4.4. Fraccionamiento.....	54
2.2.4.5. Selección.....	56
2.3. Resinas ligno-fenol-formaldehído.....	57
2.3.1. Formulación de resoles.....	57
2.3.2. Formulación de novolacas.....	61
2.4. Curado de las resinas.....	62
2.4.1. Descripción del proceso.....	64
2.4.1.1. Reacción de entrecruzamiento de resol.....	67
2.4.1.2. Reacción de entrecruzamiento de novolaca con HMTA.....	69
2.4.1.3. Reacción de entrecruzamiento de la resina ligno-fenol-formaldehído.....	70
2.4.2. Análisis térmico del proceso.....	71
2.4.3. Cinética del proceso.....	76
2.4.3.1. Método isoterma.....	76
2.4.3.2. Métodos dinámicos.....	77
2.5. Aplicación de las resinas como adhesivo en la fabricación de tableros.....	85
2.5.1. Tipos de tableros.....	86
2.5.1.1. Tableros contrachapados.....	87
2.5.1.2. Tableros aglomerados.....	90
2.5.1.3. Tableros de fibras.....	91
2.5.2. Ensayos mecánicos.....	92
2.5.3. Selección de la aplicación estudiada.....	99
3. CARACTERIZACIÓN Y MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LIGNOSULFONATOS.....	100
3.1. Caracterización de lignosulfonatos sin modificar.....	101

3.1.1. Técnicas analíticas.....	104
3.1.1.1. Determinación de la humedad.....	104
3.1.1.2. Contenido en cenizas.....	105
3.1.1.3. Contenido de lignosulfonatos.....	105
3.1.1.4. Contenido de grupos hidroxilo fenólicos.....	106
3.1.1.5. Contenido de grupos carbonilo.....	107
3.1.1.6. Cambios estructurales (¹ H RMN).....	109
3.1.1.7. Cambios estructurales (FTIR).....	110
3.1.1.8. Distribución de pesos moleculares.....	112
3.1.2. Reactivos empleados.....	115
3.1.3. Resultados experimentales y discusión.....	115
3.2. Hidroximetilación.....	119
3.2.1. Planteamiento experimental.....	119
3.2.2. Instalación experimental.....	121
3.2.3. Procedimiento de operación.....	122
3.2.4. Técnicas analíticas.....	123
3.2.4.1. Formaldehído libre.....	123
3.2.5. Reactivos empleados.....	124
3.2.6. Resultados experimentales y discusión.....	125
3.2.6.1. pH del medio de reacción.....	125
3.2.6.2. Formaldehído.....	127
3.2.6.3. Cambios estructurales (¹ H RMN).....	131
3.2.6.4. Cambios estructurales (FTIR).....	134
3.2.6.5. Distribución de pesos moleculares por GPC.....	136
3.2.6.6. Condiciones óptimas.....	137
4. FORMULACIÓN DE RESINAS RESOL LIGNO-FENOL-FORMALDEHÍDO.....	138
4.1. Planteamiento experimental.....	140
4.2. Instalación experimental.....	141
4.3. Procedimiento operativo.....	142
4.4. Técnicas analíticas.....	144
4.4.1. Determinación del fenol libre.....	144
4.4.2. Determinación del formaldehído libre.....	145
4.4.3. Determinación de la viscosidad.....	145

4.4.4. Determinación del tiempo de gelificación.....	146
4.4.5. Determinación del contenido en sólidos.....	146
4.4.6. Determinación del pH.....	146
4.4.7. Determinación del número alcalino.....	147
4.4.8. Estructura molecular.....	147
4.5. Reactivos empleados	150
4.6. Resultados experimentales y discusión	150
4.6.1. Fenol libre.....	152
4.6.2. pH.....	156
4.6.3. Número alcalino.....	161
4.6.4. Tiempo de gelificación.....	165
4.6.5. Formaldehído libre.....	172
4.6.6. Viscosidad.....	174
4.6.7. Contenido en sólidos.....	176
4.6.8. Estructura molecular.....	177
4.6.9. Condiciones óptimas de formulación.....	180
5. ESTUDIO DEL CURADO DE RESINAS LIGNO-FENOL-FORMALDEHÍDO POR MÉTODOS CINÉTICOS	185
5.1. Cinética del proceso	186
5.1.1. Planteamiento de la experimentación	187
5.1.2. Procedimiento operativo y técnicas analíticas	189
5.1.3. Modelos cinéticos dinámicos	194
5.1.3.1. Modelo de Borchardt-Daniels.....	197
5.1.3.2. Modelo de Ozawa.....	203
5.1.3.3. Modelo de Kissinger.....	205
5.1.3.4. Comprobación del fenómeno de isoconversión.....	207
5.1.3.5. Modelos de isoconversión.....	209
5.1.4. Modelos cinéticos isoterms	219
5.1.4.1. Modelo cinético isoterms de datos de DSC dinámicos.....	219
5.1.4.2. Curado mecánico.....	223
5.1.5. Discusión de resultados	225
5.2. Influencia del tiempo y de la temperatura de almacenamiento de las resinas	227
5.2.1. Procedimiento operativo	228

5.2.2. Resultados y discusión.....	228
5.3. Viabilidad de la aplicación estudiada.....	230
6. CONCLUSIONES.....	233
7. NOMENCLATURA.....	238
8. BIBLIOGRAFÍA.....	244
APÉNDICE I.....	261
APÉNDICE II.....	283
APÉNDICE III.....	288

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Las resinas fenol-formaldehído constituyen un tipo de polímero sintético termoestable con una amplia variedad de aplicaciones. Su mercado más importante se centra en polvos de moldeo, materiales de aislamiento térmico y adhesivos en la fabricación de tableros aglomerados y contrachapados. Esto supone un consumo de un 75 % del total de las resinas fenólicas producidas. El 32 % de las mismas se destina exclusivamente a la fabricación de adhesivos para la industria de tableros (Gardziella y col., 2000). El consumo mundial de estos polímeros en el año 2001 alcanzó los 2,9 millones de toneladas métricas, lo que da idea de la importancia de este sector productivo (Greiner, 2002).

Las resinas fenol-formaldehído pueden ser sintetizadas en condiciones ácidas o alcalinas. Las primeras, denominadas “novolacas”, poseen una relación molar fenol/formaldehído superior a la unidad y todas sus cadenas finalizan en una molécula de fenol; antes de comenzar la etapa de curado se comportan como un polímero termoplástico. Un “resol” es una resina catalizada en condiciones alcalinas, en la que su relación molar fenol/formaldehído es inferior a la unidad y donde la etapa de curado se desarrolla por sí misma, sin necesidad de añadir un agente endurecedor.

En todos estos procesos de síntesis, la fabricación de la resina base, ya sea “resol” o “novolaca”, representa un coste muy importante, circunstancia que, unida al hecho de que todos los productos derivados del petróleo están sujetos a grandes fluctuaciones de precio, hace que se busquen nuevas materias primas alternativas. El 30 % de la demanda mundial de fenol en el 2001 se destinó a la producción de resinas fenol-formaldehído. Las previsiones de la demanda de fenol en el período comprendido entre el 2001 y el 2006 suponen un crecimiento anual de entre un 0,4 y un 2 % para los principales mercados: Estados Unidos, Europa Occidental y Japón. En contraste, el crecimiento anual esperado para ese mismo periodo en el suroeste y centro de Asia y en el este de Europa es de un 3,3 % y un 5,7 %, respectivamente (Petru, 2001; McCurdy, 2002). Las resinas fenólicas son sin duda el primer consumidor de fenol y su mercado se encuentra en clara expansión.

En el caso español, el mercado de las resinas fenólicas está muy condicionado por las vicisitudes por las que atraviesa la producción y consumo de fenol. Ertisa (Grupo Cepsa) es el único fabricante de este producto y ha doblado su producción, a través de la puesta en marcha de una planta gemela a la existente, sita también en sus instalaciones de Huelva, con el fin de satisfacer la demanda de General Electric para su fábrica de policarbonatos en Cartagena. La situación global es tal que Ertisa ya tiene comprometidas sus ventas a corto y medio plazo. En suma, es claro que, a nivel nacional, la demanda del fenol es superior a su oferta, lo que se traduce en una fuerte tasa de importación y en una clara tendencia al alza del precio de este producto.

En este sentido, la sustitución parcial del fenol por lignina se ha presentado como la alternativa más atractiva, debido a la similitud estructural existente entre este polímero natural de carácter fenólico y las resinas fenol-formaldehído (Forss y Fuhrmann, 1979). Por otro lado, la lignina es el principal subproducto de los procesos de obtención de pastas celulósicas químicas y representa una materia prima relativamente barata y abundante. Para el productor de este tipo de pastas celulósicas, el desarrollo de una nueva aplicación para la lignina ayudaría a diversificar su mercado, a reducir la coloración y la DQO de sus efluentes y a rebajar los costes del proceso al revalorizarse su subproducto principal. En suma, la innovación expuesta supone, en términos generales, un doble beneficio: por una parte, de índole económico y logístico, de disponibilidad y, por otra, de carácter medioambiental.

La elección del tipo de lignina se basa en su precio y disponibilidad. Si se tiene en cuenta que los procesos organosolv todavía están en fase de desarrollo y que el proceso Kraft emplea dicha lignina como combustible en el proceso de recuperación de reactivos, los *lignosulfonatos* serían los únicos disponibles en gran cantidad y a un precio capaz de hacer atractiva la posibilidad de incorporarlos parcialmente como sustitutos del fenol en la síntesis de las resinas fenol-formaldehído.

Las resinas ligno-fenol-formaldehído, cuya aplicación más interesante se centra como constituyente de colas o adhesivos en la fabricación de tableros, pueden competir con las fenol-formaldehído en resistencia al calor, hidrólisis y resistencia al ataque de microorganismos (Deka y col., 2002). La sustitución parcial del fenol por la lignina supondría una reducción sustancial en el coste del adhesivo, dado que, salvo excepciones coyunturales, es más barata que el fenol y éste no siempre está disponible en las cantidades requeridas. La lignina es una materia prima ajena a las oscilaciones de los precios de los derivados del crudo de petróleo. La aplicación propuesta para los lignosulfonatos supondría, también, dar una salida alternativa de gran alcance a este subproducto de la fabricación de pastas al bisulfito.

En el presente trabajo de investigación se estudia la obtención de resinas fenol-formaldehído tipo resol con sustitución parcial del fenol por lignosulfonatos modificados mediante hidroximetilación. Los lignosulfonatos que se han empleado en este trabajo fueron suministrados por BASF Curtex, que representa en España a Borregaard LignoTech, primer proveedor mundial de derivados lignínicos. En la primera parte de la memoria, teórica, se ha incluido una revisión bibliográfica de las características de las materias primas empleadas en la formulación de las resinas fenol-formaldehído. Se describen asimismo las posibilidades de aprovechamiento de la lignina y los diferentes procedimientos desarrollados para modificar su estructura con objeto de incrementar su reactividad hacia el formaldehído. A continuación, se pasa a la descripción de las resinas ligno-fenol-formaldehído (resoles y novolacas). El capítulo termina con el análisis del curado de las resinas fenólicas, con o sin incorporación de lignina, y su aplicación como adhesivo en la fabricación de tableros.

La parte experimental de este trabajo se desglosa en tres capítulos: caracterización y modificación estructural de los lignosulfonatos, formulación de resinas ligno-fenol-

formaldehído y estudio de su curado. La caracterización de seis lignosulfonatos de partida permite seleccionar el material con mayor predisposición hacia la reacción de hidroximetilación, a saber: el lignosulfonato amónico de madera de coníferas. A continuación, se estudia la influencia de las diferentes variables del proceso de hidroximetilación sobre las características finales del lignosulfonato modificado. Estas variables son la relación molar formaldehído/lignosulfonato (F/L), la relación molar hidróxido sódico/lignosulfonato (S/L) y la temperatura. Las mejores condiciones de hidroximetilación del lignosulfonato amónico de coníferas son: una relación F/L de 1,0, una relación S/L de 0,8, una temperatura de 45 °C y un tiempo de 3 h.

Seguidamente, se procede a describir el estudio de variables de la formulación de resinas fenol-formaldehído (tipo resol), en las que el fenol ha sido parcialmente sustituido por lignosulfonato amónico de madera de coníferas. Se pretende con ello fijar las condiciones más favorables de operación del proceso. Para el estudio de estas variables se ha recurrido a un diseño factorial de experimentos a dos niveles, que permite el desarrollo de modelos matemáticos capaces de predecir las propiedades de la resina obtenida en cada caso. La resina fenol-formaldehído utilizada como referencia para poder comparar sus propiedades con las de las resinas ligno-resol sintetizadas fue suministrada por Bakelite Ibérica, S.A., que pertenece al grupo Rütgers AG, primer productor de resinas fenólicas en Europa. La resina ligno-resol con propiedades más parecidas a las de la resina comercial es aquella que se formuló con una relación formaldehído/fenol-lignosulfonato (F/PL) de 2,5, una relación hidróxido sódico/fenol-lignosulfonato (S/PL) de 0,6 y una sustitución de fenol de un 35 % en peso.

En el siguiente capítulo se estudia el curado de este tipo de resinas mediante dos técnicas de análisis térmico, la calorimetría de barrido diferencial (DSC) y el análisis termomecánico (TMA). Estas herramientas, habituales en el estudio de resinas epoxi y poliésteres insaturados, se emplean bastante poco en el campo de las resinas fenol-formaldehído y aún menos, por no decir nada, en el de las resinas ligno-fenol-formaldehído. El estudio del fenómeno de isoconversión mediante TMA en este tipo de resinas, planteado en el presente trabajo, es totalmente novedoso, ya que hasta la fecha sólo se ha llevado a cabo con resinas tipo epoxi.

Para estudiar la cinética del curado de las resinas fenol-formaldehído (comercial) y ligno-fenol-formaldehído (sintetizada en el laboratorio) mediante análisis térmico se aplican diversos modelos al efecto. Se compara la vida útil de las resinas ensayadas, almacenadas a temperatura ambiente y en cámaras frigoríficas, con vistas a determinar el tiempo de conservación de estos materiales. Para terminar el capítulo, se incluyen los datos correspondientes a la viabilidad de la resina ligno-resol obtenida.

En resumen, el objetivo del trabajo se centra en la obtención de una resina ligno-fenol-formaldehído con similares propiedades a las que presentan las resinas fenol-formaldehído comerciales. Se trata de sintetizar un polímero termoestable, más barato, que tenga como aplicación final su empleo como adhesivo en la industria de tableros contrachapados, objetivo, que de acuerdo con los resultados obtenidos, parece cumplirse.

2. RESINAS LIGNO-FENÓLICAS

2. RESINAS LIGNO-FENÓLICAS

En el presente capítulo se describe la formulación de resinas fenólicas en sus distintas variantes y sus aplicaciones industriales. A continuación, se estudian las características de la lignina, sus propiedades, así como los diferentes métodos de modificación estructural de la misma con vistas a sustituir parte del fenol en la síntesis de resinas fenol-formaldehído. También, se trata la formulación de las resinas fenol-formaldehído con la incorporación de lignina y sus aplicaciones. Finalmente, se describe el mecanismo de su curado y los diferentes métodos que modelizan dicho proceso.

2.1. RESINAS FENÓLICAS

Los polímeros se pueden agrupar en tres categorías según su grado de reticulación, es decir, atendiendo al entrecruzamiento entre sus cadenas poliméricas. Los polímeros termoplásticos están formados por cadenas independientes que tienen poco o ningún grado de reticulación, se disuelven en disolventes y funden fácilmente. Los elastómeros están formados por cadenas ligeramente ligadas entre ellas, característica que les da propiedades elásticas. El tercer grupo incluye a los polímeros termoestables, que presentan un

entrecruzamiento total entre sus cadenas, lo que se conoce como “curado”. A este tipo de polímeros se les denomina habitualmente “resinas”.

La primera resina sintética fenólica fue producida por von Baeyer en 1872. La reacción consistía en la policondensación de fenol con aldehídos. Blumer, en 1902, fue el primero en proponer la reacción de condensación de resinas tipo fenol para la producción de “novolacas” (resinas fenol-formaldehído ácidas) a nivel industrial. Dicha resina sirvió como sustituto del “shellac”, que es un polímero natural de origen animal.

Baekeland fabricó su primer plástico termoestable a escala industrial en 1910. Llevó a cabo la policondensación de fenol y formaldehído en varias etapas para producir una resina termoestable dirigida a la producción de plásticos y a la sustitución de resinas de origen natural, las cuales se empleaban a gran escala para barnices. Berend, en 1910, realizó la policondensación de fenol, formaldehído y “rosin” (polímero natural de origen vegetal) para la fabricación de las resinas fenólicas.

Entre los años 1928 y 1931 las resinas fenólicas ganan más importancia a través de los tratamientos de las “resoles” con ácidos grasos para la obtención de barnices. Un problema que presentaban era su incompatibilidad con las materias primas del barniz, lo que se resolvió utilizando alquilfenoles o mediante la eterificación de los grupos hidroximetilo con alcoholes monohidratados.

La principal área de aplicación hasta los años 30 de estos barnices y de las resinas fenólicas termoestables fue como aislante eléctrico. A partir de entonces creció el mercado de los polímeros. Autores como von Euler, Hultsch, Megson y Ziegler, entre otros, estudiaron el mecanismo de reacción de las resinas fenólicas con el fin de desarrollar nuevas áreas de aplicación.

Desde su introducción en 1910, las resinas fenólicas han jugado un papel vital en los sectores de la construcción, del automóvil, eléctrico, etc. La industria de las resinas fenólicas ha seguido en continuo desarrollo hasta nuestros días. En la Tabla 2.1 se han recopilado los acontecimientos más relevantes relacionados con los polímeros termoestables desde su aparición hasta la actualidad.

Tabla 2.1. Cronología de los polímeros termoestables.

AÑO	ACONTECIMIENTO
1872	Adolph von Baeyer realizó el primer experimento para la producción de fenol-formaldehído condensado.
1902	Primera resina sintética desarrollada, llamada “Laccain”, la cual sustituyó al “shellac”.
1907	L.H. Baekeland patentó “calor y presión” en el curado de resinas fenólicas.
1910	Se funda en Berlín la Compañía Bakelite. Fabricación de componentes de moldeo y resinas a nivel industrial.
1910	L. Berend desarrolló la primera resina sintética de pinturas solubles en aceite.
1922	Primera patente para la producción de resinas urea-formaldehído solubles en disolventes orgánicos (BASF).
1934	Desarrollo de las resinas epoxi por Pierre Castan.
1935	Desarrollo de las resinas de melanina-formaldehído.
1936	C. Ellis descubre el curado de poliéster insaturado en presencia de poliestireno.
1948	Primera patente para la producción de resinas termoestables solubles en agua por H. Hönel.
1960	Introducción de resinas furano en la industria de la fundición.
1964	Desarrollo de componentes de moldeo por inyección.
1970-1975	Resinas furano y fenólicas para la producción de materiales resistentes al calor en la industria aeroespacial (USA).
1982	Resinas fenólicas enlazadas a componentes FRP (polímeros reforzadores de fibra, plástico) en la ingeniería del automóvil y aeronáutica.
1990	Uso de resina epoxi-fenólica para “composites” en la industria del transporte.
1993	Empleo de taninos modificados en resinas para la producción de adhesivos para la madera.
1995	Introducción de resinas fenólicas para la producción de FRP por extrusión.

Fte: Gardziella y col., 2000.

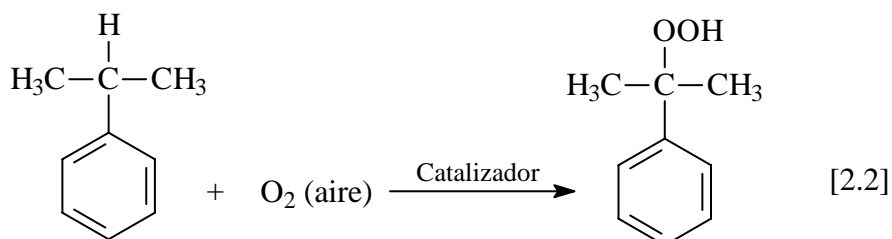
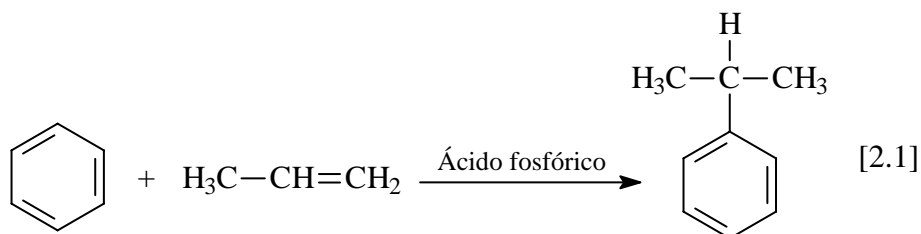
2.1.1. Materias primas

Las resinas fenólicas son producidas por la reacción entre compuestos con carácter fenólico y aldehídos. Las representaciones más importantes de estos compuestos son el fenol y el formaldehído. A continuación se van a describir sus propiedades y sus procesos de obtención.

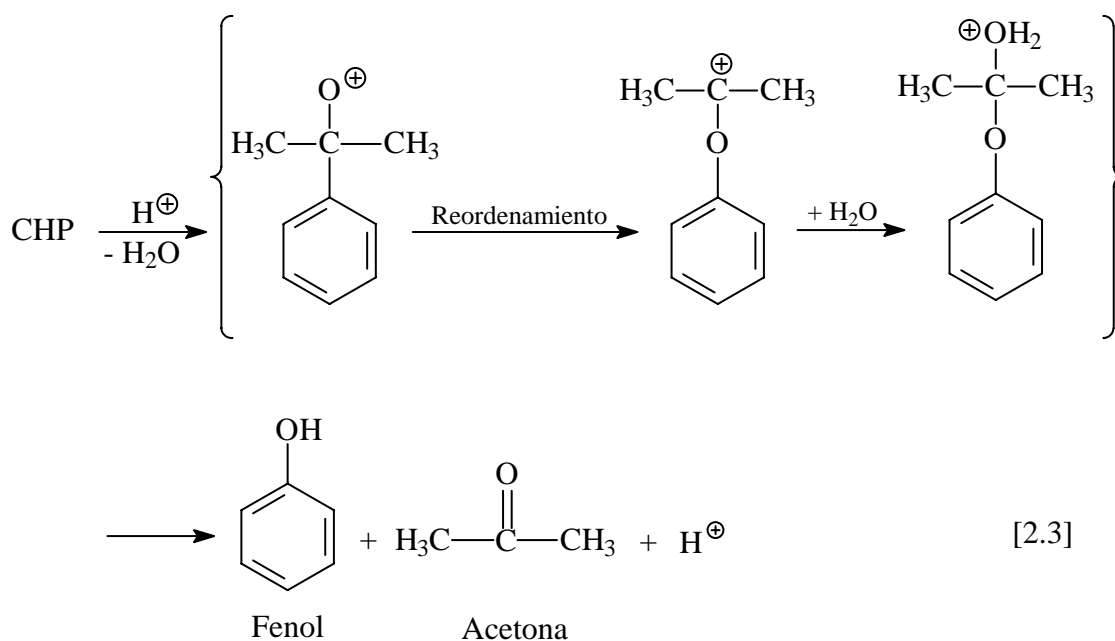
2.1.1.1. Fenol

El fenol pertenece a la familia de los compuestos aromáticos con un grupo hidroxilo unido directamente al anillo aromático. Difiere de los alcoholes porque tiene un comportamiento de ácido débil y se disuelve bien en hidróxido sódico, aunque es insoluble en disoluciones de carbonato sódico. El fenol a temperatura ambiente es un sólido incoloro, pero si se expone al aire desarrolla un color rosáceo, especialmente cuando contiene trazas de hierro y cobre.

El proceso sintético más importante en la producción de fenol se basa en la oxidación del cumeno o isopropilbenceno (proceso Hock), el cual se obtiene a partir de la reacción de alquilación del benceno con propileno en presencia de ácido fosfórico como catalizador [2.1]. Seguidamente, el cumeno, en fase líquida, se oxida con una corriente de aire para formar el hidroperóxido de cumeno (HPC), de acuerdo con el mecanismo que se presenta en la ecuación [2.2]:

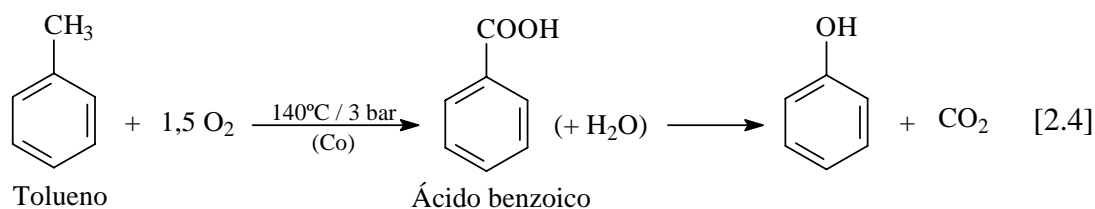


Finalmente, el HPC se descompone de forma rápida, en medio ácido y a elevada temperatura, dando fenol y acetona según propuso Seubold y Vaugham en 1953 [2.3].



Otro proceso para la obtención de fenol con menor producción a nivel mundial es la oxidación de tolueno. Se obtiene alrededor de un 4 % del total, frente al método anteriormente comentado, que produce sobre el 95 %. El 1 % restante obedece al fenol de origen carboquímico, sobre el que se vuelve más adelante.

El proceso de oxidación de tolueno desarrollado por Dow Chemical consta de dos etapas. En la primera, el tolueno se oxida en fase líquida en presencia de un catalizador de cobalto obteniendo ácido benzoico y varios subproductos. En la siguiente etapa, el ácido benzoico se descarboxila en presencia de aire y de un catalizador de cobre para producir fenol, tal y como se muestra en la ecuación [2.4].



Aunque la producción mayoritaria del fenol provenga de la industria del petróleo, en momentos deficitarios o de precios elevados se obtiene a partir del carbón. La primera fuente carboquímica del fenol es el producto de cabeza de la destilación del alquitrán de hulla procedente de la coquización del carbón. Esta corriente tiene hasta un 25 % en peso de fenol, el cual se extrae con hidróxido sódico. La purificación final se lleva a cabo por

extracción con diisopropil éter. La otra posible fuente carboquímica de fenol es la gasificación del carbón en lecho fijo (proceso Lurgi), que proporciona entre 3 y 10 kg de este compuesto por tonelada de carbón procesado. El aislamiento y purificación del fenol del corte en que se encuentra es similar al ya descrito.

2.1.1.2. Formaldehído

El formaldehído es el único compuesto carbonilo que se emplea para la síntesis de resinas fenólicas. Hay ciertas resinas especiales que se formulan con otros aldehídos, como por ejemplo acetaldehído, furfural, glioxal, pero que no tienen tanto interés a nivel comercial. El formaldehído es un líquido incoloro. Se presenta en fase acuosa estabilizado con metanol formando hemiformales. En fase gaseosa es altamente irritante.

El proceso de obtención del formaldehído consiste en la deshidrogenación del metanol en presencia de un catalizador de óxido de hierro/molibdeno o de plata. La reacción parte de una mezcla de metanol y aire, el cual actúa como oxidante en presencia del catalizador. El efluente del reactor pasa por una columna de absorción donde el formaldehído y otros condensables se recuperan. A continuación, el formaldehído se purifica, eliminando el metanol sin reaccionar. En los tanques de almacenamiento se adicionan inhibidores para retardar la formación de paraformaldehído.

El proceso BASF de obtención del formaldehído se basa en la deshidrogenación del metanol en presencia de un catalizador de plata que opera en el intervalo de temperatura comprendido entre 330 y 450 °C. La conversión del proceso es de aproximadamente un 90 %. El producto que se obtiene contiene un 55 % de formaldehído y menos de un 1,5 % de metanol.

El otro proceso de obtención de formaldehído es el Formox, que se lleva a cabo con una mezcla de óxido de hierro y óxido de molibdeno como catalizador y es el más empleado en la industria actualmente. En la Figura 2.1 se muestra un diagrama de flujo de dicho proceso, que opera a una temperatura comprendida entre 250 y 400 °C y con un rendimiento del 99 %. El producto final tiene un 55 % de formaldehído y menos del 1 % en metanol.

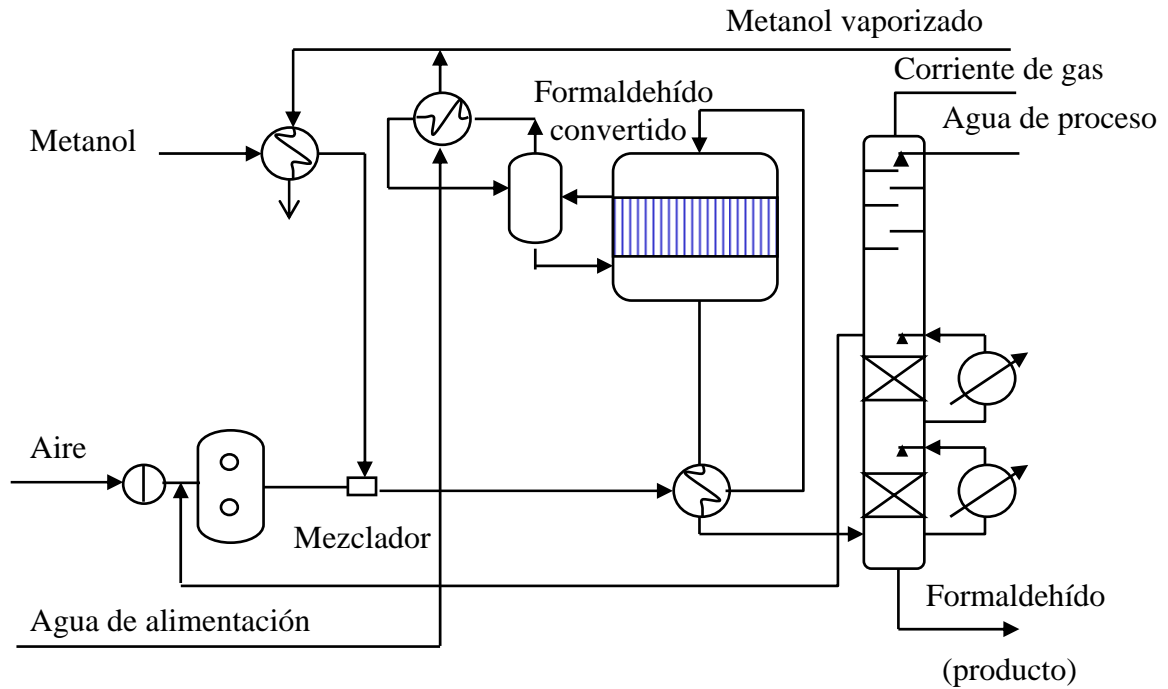


Figura 2.1. Diagrama del proceso Formox.

Actualmente, se siguen investigando nuevos métodos para la obtención de formaldehído. Cabe destacar el proceso de oxidación directa del metano con aire a 450 °C y 10-20 bar de presión en presencia de fosfato de aluminio como catalizador.

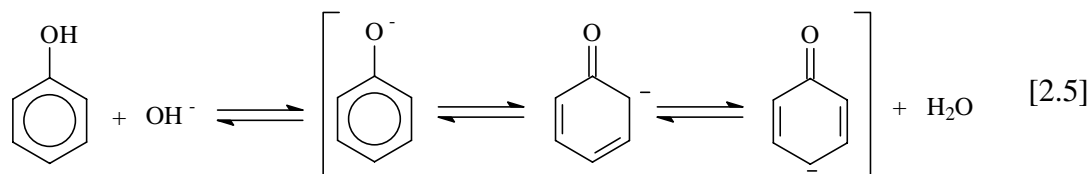
2.1.2. Formulación

La formulación de resinas fenólicas está influida por varios factores, cuales son la relación molar fenol/formaldehído, el catalizador (ácido, básico, sales metálicas o enzimas) y el tipo de resina, termoplástica o termoestable. A continuación, se describen el mecanismo de reacción y las variables de operación de mayor influencia sobre la formulación de resinas fenólicas, tanto resoles como novolacas.

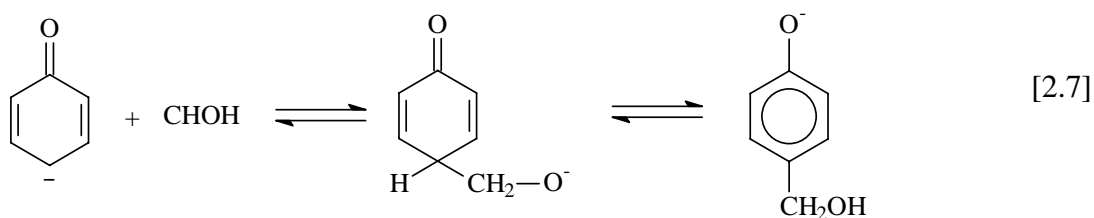
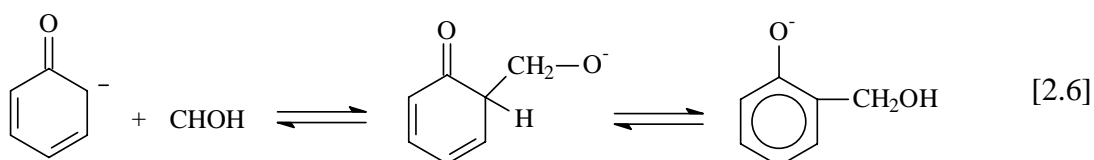
2.1.2.1. Resinas resoles

Las resinas fenólicas denominadas “resol” se generan por reacción entre formaldehído y fenol, en medio básico y con un exceso del primero respecto al segundo. Esta reacción fue observada por primera vez por Lederer y Manasse (1894), nombre por la

que es conocida en general. En primer lugar se produce la etapa de adición y posteriormente la etapa de condensación o formación del prepolímero. Durante la etapa de adición, el fenol reacciona rápidamente con el álcali para formar el ión fenóxido, de acuerdo con la ecuación [2.5].



La reacción de alquilación en posición *orto* y *para* del fenol se produce durante la adición de formaldehído. El estado intermedio del grupo quinoide se estabiliza por el cambio del protón, como se muestra en las ecuaciones [2.6] y [2.7]:



En la Figura 2.2 se muestran los distintos compuestos hidroxifenólicos mono y polinucleares (HMP) formados en la etapa de adición de la reacción de formaldehído con fenol, estables a temperatura ambiente.

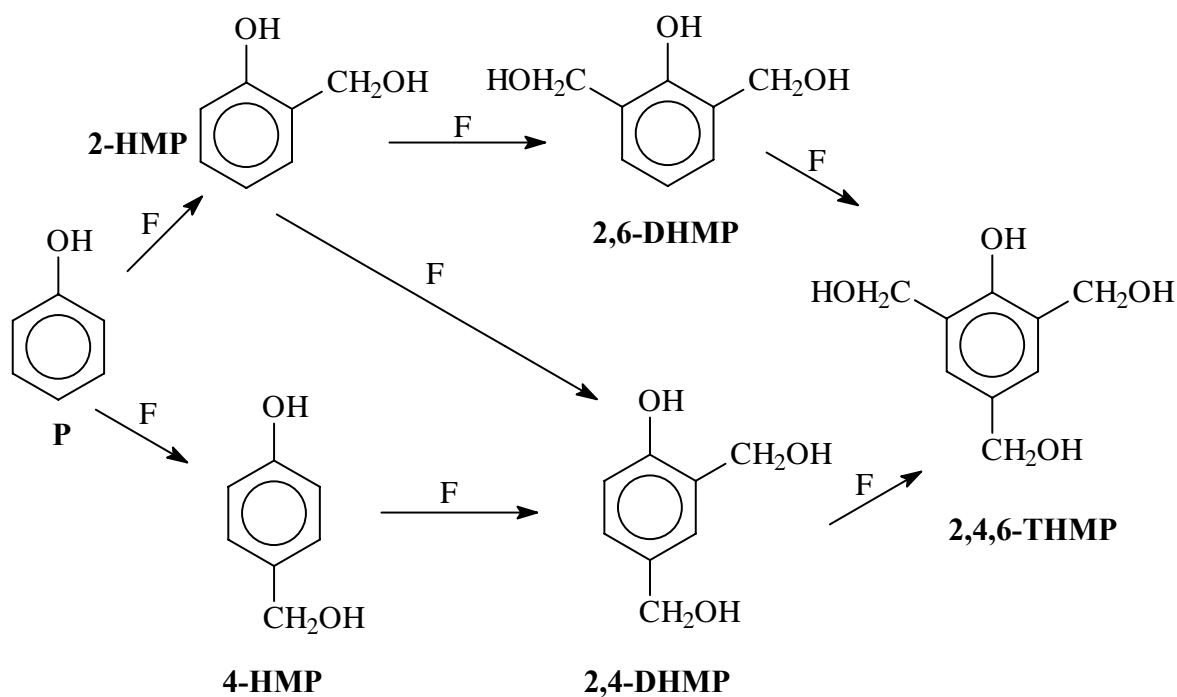


Figura 2.2. Etapa de adición del formaldehído sobre el fenol en una resina resol.

Una vez se han formado los compuestos hidroxifenólicos o compuestos fenólicos hidroximetilados, éstos pueden condensar consigo mismo o con el fenol directamente para dar el prepolímero. Estas alternativas se detallan en la Figura 2.3. La formación del prepolímero requiere una temperatura de reacción comprendida entre 60 y 100 °C y un pH elevado (Astarloa y col., 2000b; Gardziella y col., 2000). La cinética de la condensación se ve desfavorecida a temperaturas inferiores a 60 °C. Por encima de 100 °C el entrecruzamiento es deficiente, lo que perjudica las propiedades finales de la resina. Si el pH es inferior a 9-10, el grado de entrecruzamiento también se resiente. Cuando se opera con un pH de 12-13, la resina sintetizada resulta muy higroscópica y de rápido envejecimiento.

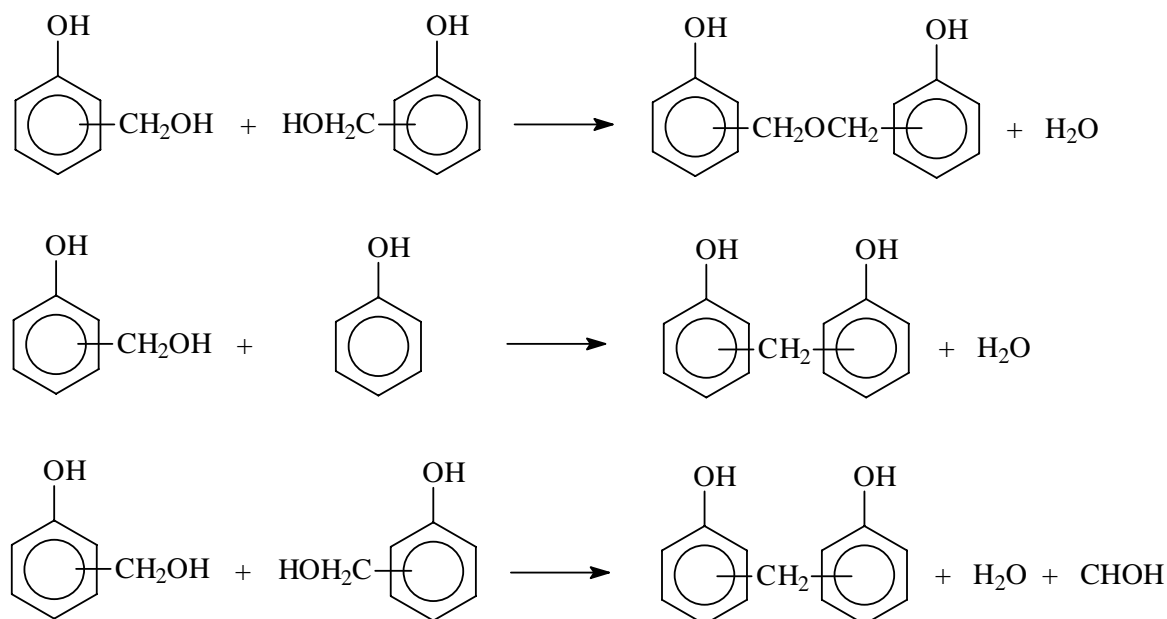


Figura 2.3. Reacciones en la etapa de condensación de una resina resol.

La reacción de condensación entre dos HMP se produce más rápidamente que entre el HPM y el fenol (Yeddanapalli y Francies, 1962). Este hecho se debe a que en el primer caso los grupos hidroximetilo activan la reacción de condensación, la cual puede liberar agua sólo o agua y formaldehído, según se forme un enlace dimetil éter o metilénico, respectivamente.

Las resinas resoles son polímeros termoestables que se caracterizan porque su síntesis se lleva a cabo generalmente en medio básico en condiciones muy diversas. Las relaciones molares formaldehído-fenol van de 1:1 a 3:1. Las variables que influyen sobre la formulación de la resina son la temperatura, la relación molar formaldehído-fenol, la concentración y el tipo de catalizador. Esta última variable tiene una gran influencia sobre la estructura molecular de la resina fenólica. Los catalizadores más empleados son el hidróxido sódico, el carbonato sódico, óxidos e hidróxidos de tierras alcalinas, amonio, hexametilentetramina (HMTA) y aminas terciarias. El criterio de selección del catalizador es función de la resina que se pretende sintetizar.

En general, las resinas resol líquidas con alto contenido en posiciones *orto* se formulan con catalizadores de sales metálicas divalentes. Las relaciones molares fenol-formaldehído empleadas en este tipo de resinas están en el intervalo 1:1,5-1:1,8. La

reacción es más lenta que la de las resinas catalizadas con bases fuertes. Además, durante su síntesis se forman grupos hemiformales debido a la reacción del formaldehído con grupos hidroxilo fenólicos e hidroximetilos.

Aunque las resinas resol líquidas son las más extendidas, recientemente se han desarrollado otros procedimientos para preparar nuevas resinas PF en dispersión y en partículas discretas (resinas resol sólidas). La producción de resoles solubles en medios de dispersión de fenol con formaldehído requieren el uso de, por ejemplo, polisacáridos que protejan al coloide, con una base como catalizador. La reacción consiste en la condensación del fenol y formaldehído para la obtención de una distribución de pesos moleculares específica, seguida por una transformación de la disolución acuosa fenólica en una dispersión de los componentes fenólicos en agua. El coloide “protector” se adiciona durante la fase de transformación para conseguir la estabilización de las partículas fenólicas sin aglomeración. Finalmente, la reacción se detiene en el tiempo de gelificación deseado. Estas resinas se caracterizan por tener un contenido en sólidos de 40-50 % y un intervalo de viscosidades comprendido entre 5.000 y 8.000 cP.

El otro tipo de resinas resol, sólidas, se formula a partir de la reacción de fenol y formaldehído en presencia de hexametilentetramina. Además, se adiciona un coloide “protector” que permite una rápida sedimentación de la resina en forma de partículas discretas, esféricas y uniformes. A estas partículas se las conoce por el nombre de “termoesferas fenólicas” o PTS. Las resinas resol sólidas se caracterizan por un tamaño de partícula medio de 10 μm , lo que permite, en relación con las resinas convencionales, una más fácil filtración, una menor capacidad higroscópica y una mayor temperatura de transición vítrea.

2.1.2.2. Resinas novolacas

Las novolacas se obtienen por reacción del formaldehído con exceso de fenol en medio ácido. En la primera etapa de reacción se protona el metilenglicol (formaldehído hidratado) para formar el ión hidroximetilencarbonio, que actúa como agente hidroxialquilante reaccionando con el fenol en posiciones *orto* y *para*. Se produce un

intermedio de transición, el ión carbonio, que se transforma en una mezcla de isómeros del dihidroxidifenilmetano del tipo: *o-p'*, *p-p'* y *o-o'*, como se muestra en la Figura 2.4.

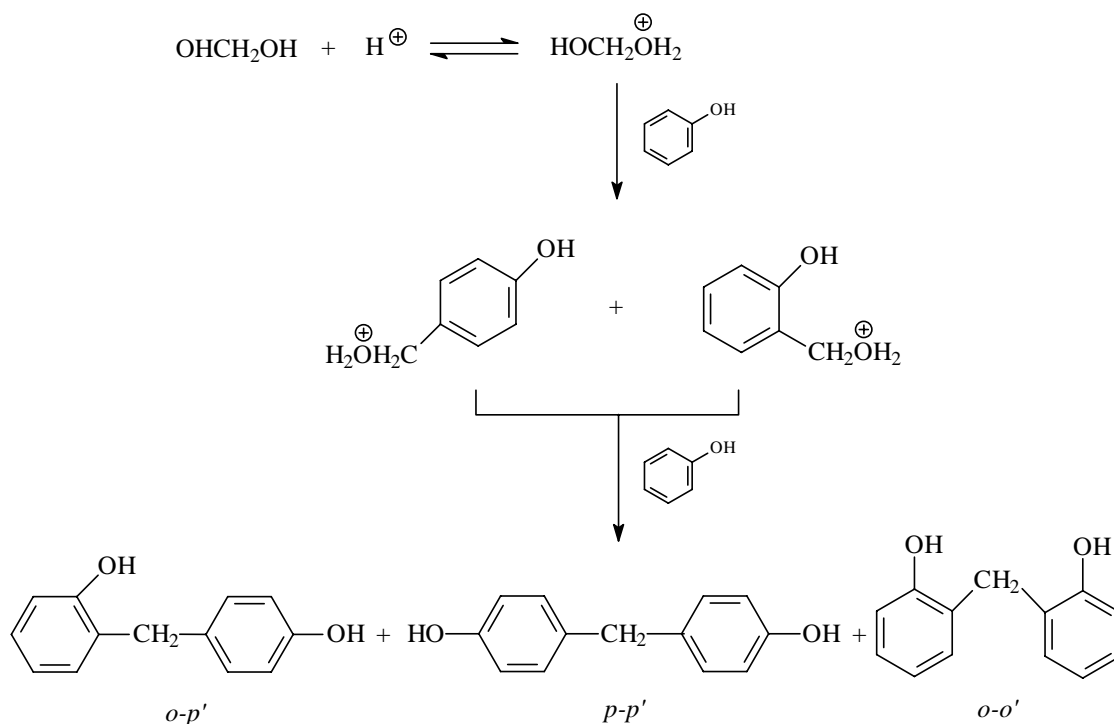


Figura 2.4. Mecanismo de formación del prepolímero de una novolaca.

En la siguiente etapa se adiciona un agente de curado (HMTA) para que el prepolímero policondense y forme una resina termoestable. Las resinas novolacas convencionales se caracterizan por ser sintetizadas en medio ácido y con una relación molar formaldehído-fenol en el intervalo 0,75:1-0,85:1. Los catalizadores más empleados en la actualidad son el ácido oxálico, el ácido sulfúrico y el ácido p-tolueno sulfónico. Históricamente se empleaba el ácido clorhídrico debido a su bajo coste, pero generaba compuestos intermedios cancerígenos como el 1,1-diclorodimetil-éter.

Un factor de importancia en las resinas novolacas es su contenido final de agua, que tiene una gran influencia sobre su plasticidad. Así, por ejemplo, la modificación en sólo un 1 % del contenido de agua de una resina con un peso molecular medio entre 450 y 700 Daltons puede reducir su temperatura de fusión en unos 3-4 °C (Knop y col., 1985).

Otras resinas novolacas son las formuladas con una alta proporción de enlaces *orto-orto* en el intervalo de pH 4-7. Estas resinas se caracterizan fundamentalmente por tener una alta velocidad de curado con hexametilentetramina y un interesante comportamiento reológico. Ambas características les confieren un gran atractivo en aplicaciones como la fundición y los materiales de moldeo.

Finalmente, las resinas novolacas “híbridas” se formulan en dos etapas. En la primera se emplean pH bajos (intervalo de pH de 5-6) y se adiciona el fenol y el formaldehído en presencia de un catalizador constituido por una sal de Mn, Mg, Cd o Co. En la segunda, en la que se eliminan los volátiles (agua y fenol), se obtiene una resina sólida híbrida, intermedia entre una novolaca convencional y una resina con una alta proporción de enlaces *orto* (Tabla 2.2).

Tabla 2.2. Relación de isómeros en las resinas novolacas.

	<i>o-o'</i> (%)	<i>p-p'</i> (%)	<i>o-p'</i> (%)
Novolaca convencional	10	45	45
Híbrido	33	25	42
Predominio de enlaces -orto	60-67	-	33-40

2.1.3. Aplicaciones

El campo de aplicación de las resinas fenólicas -tanto resoles como novolacas- es muy amplio y diverso. En la Tabla 2.3, que muestra una serie de aplicaciones de las mismas y sus correspondientes consumos, se ponen de manifiesto las diferencias existentes entre los mercados de Europa y de los Estados Unidos. En el caso de este último, el volumen de resinas fenólicas empleadas en los sectores de materiales de madera y productos de aislamiento (productos de la construcción) supone alrededor del 72-75 % del total. En el caso de Alemania, situación que es extensible a Europa Occidental, sólo se emplea un volumen de un 45-47 % en el área de la construcción. El porcentaje de resinas fenólicas destinadas a compuestos de moldeo es mayor en Alemania (15 %) que en USA (6 %).

Tabla 2.3. Distribución del consumo de resinas fenólicas entre sus diversas aplicaciones.

Aplicación	Consumo (%)		Resina en el material (%) [*]	Principal tipo de resina
	USA	Alemania		
Materiales de madera	55	27	10	Resol acuosa.
Materiales aislantes	17,5	19	2-3	Resol acuosa alcalina.
Fibras inorgánicas			30	Novolaca en polvo.
Fibras orgánicas				
Compuestos de moldeo	6	12	40	Novolaca sólida o resol.
Láminas	6	10	30-50	Resol (acuosa).
Pinturas, adhesivos	2,5	7	50	Resol o novolaca en disolución.
Fundición, refractarios	4,5	10	2	Novolacas sólidas, resol acuosas y novolaca/HMTA en polvo.
Abrasivos	1,5	3	12	Resol acuosa y novolaca/HMTA en polvo modificación o no.
Fricción	2	4	10	Resol acuosa y novolaca/HMTA en polvo modificación o no.
Misceláneo	5	8	5-50	Todo tipo de resinas.

Fte: Gardziella y col., 2000.

* El porcentaje es aproximado.

En la Figura 2.5 se muestra la distribución por sectores en Francia del consumo de resinas fenólicas entre 1988 y 1989. Se observa que los sectores con mayor consumo de resinas fenólicas son: aislamientos (18 %), tableros (16,5 %) e impregnación (16,5 %). Destacar que la industria de los tableros, englobada en el sector de la construcción, es uno de los sectores que mayor necesidad tiene de este tipo de polímeros.

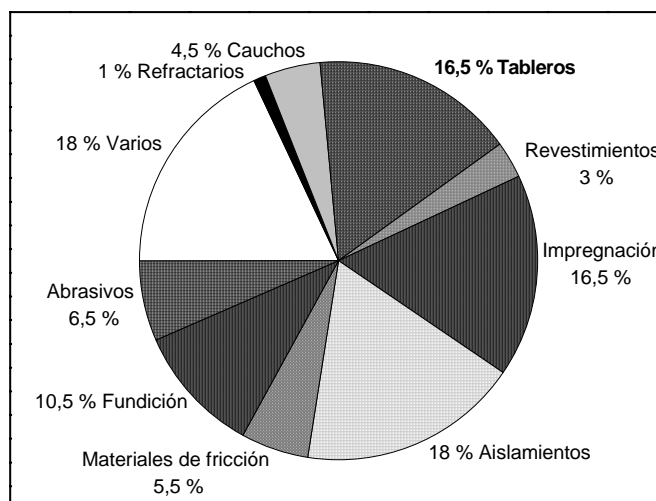


Figura 2.5. Distribución del consumo de resinas fenólicas por sectores de aplicación en Francia (Chevalier, 1991).

La producción mundial de resinas fenólicas fue de 2,9 millones de toneladas métricas durante el 2001. En la mayoría de los países, el consumo de resinas importadas es inferior al 10 % de la demanda, debido al coste tan elevado que supone el transporte de las mismas. Se estima que el consumo mundial de resinas fenólicas se incremente anualmente en un 2,5 % hasta el 2006 (Greiner, 2002). En los Estados Unidos, el mayor consumo de resinas fenol-formaldehído se produce en el sector de productos de la madera. Las previsiones del mercado de las resinas fenólicas en ese país arroja un crecimiento anual de 1,6 % hasta el 2006.

El consumo de resinas fenólicas en Europa Occidental se destina mayoritariamente a adhesivos para madera, materiales de aislamiento y láminas. El mercado para materiales abrasivos y de fricción se mantuvo relativamente estable desde 1997 hasta el 2001. Se estima que el crecimiento de la demanda de resinas termoestables será del 1,8 % anual hasta el 2006. En Japón, la demanda de resinas fenólicas está dirigida a la fabricación de compuestos de moldeo y láminas. Estos compuestos son empleados en la industria del automóvil y en aplicaciones eléctricas. El segundo sector en importancia es el de la madera. En el 2001, el consumo de resinas fenólicas en Japón fue de 228.000 toneladas métricas. No se espera un incremento de este mercado durante los próximos años.

2.1.3.1. Resol

Seguidamente, se van a describir las distintas aplicaciones de las resinas resoles, las cuales van a depender de su solubilidad, es decir, de si se trata de resinas solubles en agua, en disolventes orgánicos o en alquiflenoles. Nótese, el caso especial de las resinas resol sólidas, cuyas aplicaciones se centran en la producción de compuestos de moldeo.

Solubles en agua

➤ *Adhesivos para tableros.* Los productos de condensación del fenol y el formaldehído se emplean principalmente como adhesivos de la madera o de las astillas de madera. En la fabricación de contrachapados, aglomerados y tableros de fibras se usaban hace unos años resinas de urea-formaldehído. Las ventajas de este tipo de resinas eran su bajo coste, escasa coloración y reducido tiempo de curado. Sin embargo, el encolado no era resistente al agua y las emisiones de formaldehído eran cuantiosas. Las resinas PF son caras pero presentan alta resistencia al agua y no tienen los inconvenientes de las resinas urea-formol, al menos en esta aplicación.

➤ *Adhesivos de construcción.* Se utilizan resinas resorcinol-formaldehído como pegamento. El resorcinol reacciona con una cantidad estequiométrica de formaldehído en medio alcalino y la disolución, estable, se trata con paraformaldehído inmediatamente antes de su empleo. La ventaja que presenta es que la policondensación con resorcinol es muy rápida, incluso a temperatura ambiente. Se caracterizan estos pegamentos por ser mecánicamente estables y muy resistentes al agua.

➤ *Laminados (o recubrimientos).* Los recubrimientos de alta calidad para equipos eléctricos se obtienen por impregnación de papel con la resina fenólica y posterior tratamiento térmico (curado). Estos materiales se emplean habitualmente como aislantes y en la construcción en general.

➤ *Enlace con fibras.* Las fibras orgánicas o inorgánicas por impregnación o dispersión en resinas acuosas se utilizan para la fabricación de aislantes térmicos de similares características a las de las espumas termoplásticas. Además, no son inflamables y presentan buenas propiedades como aislantes acústicos.

➤ *Espumas plásticas.* Las resinas resol solubles en agua se deben neutralizar antes de su empleo como espumas plásticas. La ventaja de estos adhesivos reside en su baja inflamabilidad. Sin embargo, el efecto corrosivo de los ácidos fuertes, empleados como endurecedores, limitan su uso en general.

➤ *Abrasivos.* Las resinas solubles en agua se emplean también para producir materiales abrasivos como el papel de lija y las ruedas de molienda. Estas resinas son las más adecuadas para la fabricación de estos materiales, ya que son muy reactivas, ignífugas y tienen alta resistencia al calor.

Solubles en disolventes orgánicos

Las resinas resol sintetizadas en medio básico se disuelven en disolventes orgánicos después de la neutralización del catalizador. Se emplean principalmente en la formulación de resinas epoxi y en la de resinas mezcladas con grasa, con las que se logra aumentar la ductilidad y estabilidad de los barnices.

Alquilfenoles

Este tipo de resoles, formados a partir de unidades de p-alkilfenol, son solubles en disolventes no polares. La solubilidad aumenta con el tamaño de los grupos alquílicos. Esta variedad de resinas resol se diferencia de las resoles convencionales por su bifuncionalidad hacia el formaldehído. Así, las resoles de p-alkilfenol no pueden entrecruzarse consigo misma, pero se emplean como agente entrecruzante de otras sustancias polifuncionales. Sus aplicaciones principales son:

- Como agente de la vulcanización de elastómeros.
- Como resinas adhesivas. Se emplean para aumentar la untuosidad y estabilidad de otros adhesivos como el policloropreno.

2.1.3.2. Novolaca

A continuación, se describen diferentes aplicaciones de las resinas novolacas, atendiendo en este caso, al empleo o no de agentes entrecruzantes en su formulación, entre los que destaca la HMTA.

Novolaca entrecruzada

Las resinas novolacas se emplean añadiendo un agente de curado (normalmente HMTA), que permite obtener un polímero termoestable. Algunas veces incluso se usan resinas resol para curar este tipo de prepolímero. Cuando a la novolaca se le añade un agente endurecedor, rellenos y aditivos, se obtiene un material de moldeo con buenas propiedades de fluidez y con rápido curado. Las aplicaciones más habituales de estos materiales termoestables son:

Ruedas de molienda. Estas ruedas se obtienen impregnando los materiales de molienda (corindón) con una resina resol; a la mezcla se le añade tierra y se pulveriza con novolaca-hexametilentetramina.

Revestimientos de fricción. Las pastillas de frenos y los discos de embrague se fabrican a partir de resinas fenólicas reforzadas con termoplásticos. Se suelen incorporar filamentos de cobre para una mejor disipación del calor. También se añaden alquifenoles para ajustar las propiedades de dureza y lubricación de los materiales.

Reforzadoras de elastómeros. La incorporación de una mezcla de novolaca-hexametilentetramina incrementa la dureza del elastómero. El efecto reforzante se debe a la fuerza intermolecular entre la resina curada y el elastómero vulcanizado. Este endurecedor es capaz de producir materiales sólidos y resistentes al moldeo.

Novolaca sin entrecruzamiento

El uso de novolacas sin curar está menos extendido que el de las novolacas curadas. Sus aplicaciones más relevantes, basadas en las propiedades de solubilidad y compatibilidad que presentan, son las siguientes:

- *Barnices.* A pesar de ser una de las aplicaciones más antiguas de las novolacas, su empleo como barniz ha sido poco desarrollado debido a su propensión hacia la oxidación y coloración.

- *Tecnología de impresión.* Las novolacas se añaden generalmente a las tintas de anilina por su elevada afinidad hacia estos colorantes.

- *Materia prima para las resinas epoxi.* La reacción de la epiclorhidrina con una novolaca da lugar a la formación de resinas epoxis polifuncionales, caracterizadas, una vez se han curado, por soportar altas temperaturas.

- *Espesante para elastómeros.* La mezcla de los elastómeros sin vulcanizar no tiene la suficiente viscosidad como para que adhiera. Por este motivo, se emplean como espesantes novolacas sintéticas, aceites minerales y naturales, así como novolacas de alquilfenol, que amén de aumentar la viscosidad de la mezcla, mejoran las propiedades adhesivas de la misma.

2.2. LIGNINA

La lignina es una macromolécula fenólica y ramificada que forma parte de los materiales lignocelulósicos, caso de la madera, las plantas anuales o los residuos agrícolas. Como componente estructural de las plantas, la lignina es uno de los productos renovables más abundantes en la naturaleza. En relación a su estructura y composición química, es el polímero natural más complejo. Generalmente, la lignina se considera como un polímero amorfo tridimensional, dispuesto al azar, compuesto por unidades fenil-propano, aunque hay una porción que se puede considerar formada por estructuras bidimensionales ordenadas. Cabe señalar que las ligninas de especies maderables distintas presentan diferencias entre sí, aun cuando su estructura y composición respondan siempre a un esqueleto de unidades de fenil-propano. Un problema importante del estudio de la lignina deriva de la práctica imposibilidad, hasta el momento, de extraerla de la madera sin alterar su estructura; incluso empleando el mismo procedimiento resulta difícil aislar muestras idénticas (García y col., 1984).

La lignina se forma en los vegetales por polimerización deshidrogenativa de tres monómeros fenil-propánicos:

- i) 3-(4-hidroxifenil)-2-propen-1-ol.
- ii) 3-(3-metoxi-4-hidroxifenil)-2-propen-1-ol.
- iii) 3-(3,5-dimetoxi-4-hidroxifenil)-2-propen-1-ol.

denominados alcohol p-cumárico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico, respectivamente.

Dentro del esquema general de las ligninas, basado en un polímero constituido por unidades fenilpropánicas, se han encontrado diferencias estructurales sustanciales entre las de maderas de coníferas (blandas) y las de especies frondosas (duras). Las primeras contienen preferentemente unidades con esqueleto de guayacilpropano, siendo el monómero básico el alcohol coniferílico. En cuanto a las segundas, contienen junto a las unidades de guayacilpropano otras de siringilpropano, en proporciones que varían desde 4:1 hasta 1:2, siendo en este caso los monómeros básicos los alcoholes coniferílico y sinapílico. Otra diferencia destacable es la mayor proporción de unidades con esqueleto de p-hidroxifenilpropano en las ligninas de frondosas. En ambos casos, las cadenas propánicas contienen, además de grupos alcohol, funciones aldehído y cetona en menores proporciones (García y col., 1984). En la Figura 2.6 se representan las unidades y monómeros básicos de la lignina.

La variación de la composición de la lignina es mucho mayor en frondosas que en coníferas. El contenido de grupos metoxilo en ligninas de especies frondosas varía entre 1,20 y 1,52 mol por unidad de fenil-propano (C_9). Las ligninas de especies herbáceas presentan menor contenido de siringilpropano, lo que indica que el porcentaje de grupos metoxilos por unidad C_9 también es menor. Además de la especie vegetal, la composición de la lignina depende de otros factores, como son su edad y su localización en la pared celular.

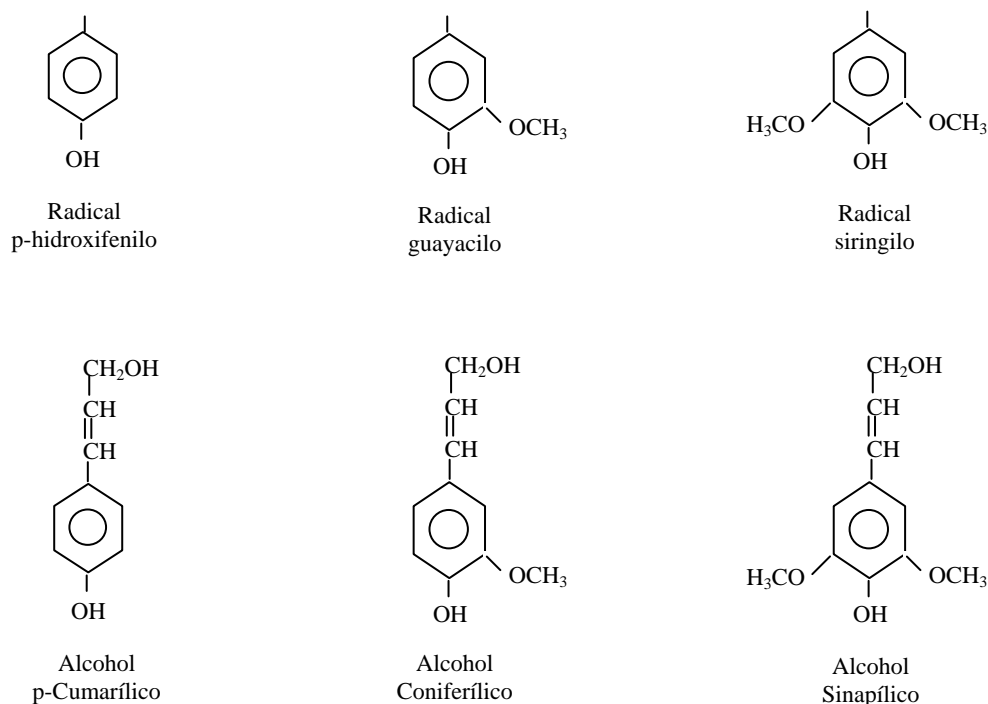


Figura 2.6. Unidades y monómeros básicos de la lignina (García y col., 1984).

Atendiendo a las moléculas básicas predominantes en su estructura, las ligninas se pueden clasificar en guayacil-ligninas, guayacil-siringil-ligninas, 4-hidroxifenil-guayacil-siringil-ligninas y 4-hidroxifenil-guayacil-ligninas. La mayoría de las procedentes de madera pertenecen al tipo guayacilo-siringilo con trazas de unidades de hidroxifenilo. El contenido en siringilo suele encontrarse en torno al 70 % en peso (Sarkanen y Ludwig, 1971). El peso molecular de las ligninas aumenta con la relación de unidades guayacilo/siringilo (Lange y col., 1983). Como se comentó anteriormente, los elementos estructurales predominantes de la lignina de frondosas son las unidades siringilo y guayacilo, mientras que en coníferas prevalece el guayacilo (Ahvazi y Argyropoulos, 1997). Lau y Ramli (1992) demostraron que la lignina de las maderas más resistentes y duraderas tiene menor contenido de grupos guayacilo que la de las más blandas.

La unión entre las unidades básicas se realiza prioritariamente a través de enlaces éter, alquil-arílicos y, en menor proporción, carbono-carbono y alquil-arilo (García y col., 1984). La lignificación supone numerosas reacciones de acoplamiento, que dan lugar a estructuras muy ramificadas.

Con respecto a la ordenación de las unidades estructurales en la macromolécula de lignina, la mayoría de los investigadores viene sosteniendo la idea de una distribución al azar; tal es el caso de la estructura propuesta por Adler (1977) para la lignina tipo de maderas de coníferas, que se reproduce en la Figura 2.7. Sin embargo, otros autores concluyen que se trata de un polímero ordenado constituido por unidades estructurales idénticas, que se repiten (Forss y col., 1966).

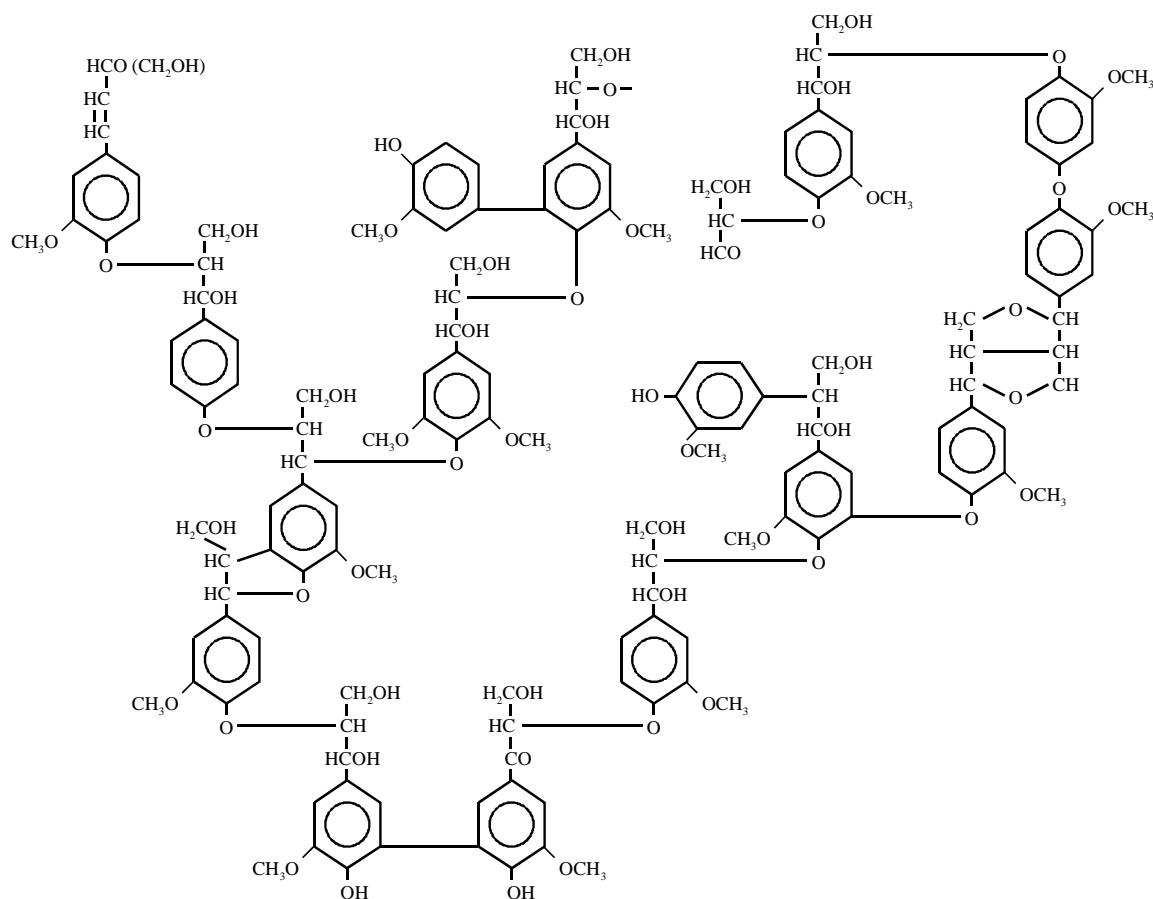


Figura 2.7. Estructura de la lignina tipo de coníferas propuesta por Adler (1977).

Debido a la imposibilidad de aislar la lignina de la madera sin degradarla, no es posible conocer con exactitud su peso molecular, aunque se estima que puede variar entre 1.000 y 20.000 Da. Las ligninas presentan color oscuro y son fácilmente oxidadas debido al alto contenido de compuestos aromáticos fenólicos. Son relativamente estables en medios ácidos minerales acuosos y solubles en bases acuosas y bisulfito caliente.

Además de los enlaces entre monómeros, también existe un amplio abanico de grupos funcionales en la lignina, que influyen igualmente sobre su carácter y propiedades:

- Grupos hidroxilo alifáticos. La lignina de madera tiene un contenido de grupos hidroxilo alifáticos superior en general a 1,1 mol/C₉ (Chen, 1992).
- Grupos hidroxilo fenólicos. La lignina de madera posee un contenido de hidroxilos fenólicos entre 0,2 y 0,4 mol/C₉ (Adler, 1948). Este grupo funcional presenta una gran importancia por su influencia sobre las propiedades físicas y químicas de la lignina (Adler, 1977).
- Grupos etilénicos. En las ligninas están presentes pequeñas cantidades de grupos etilénicos, principalmente como componentes del cinamaldehído libre y grupos finales derivados del alcohol cinámico (Lai y Sarkanen, 1971). También se ha informado acerca de la presencia de grupos etilénicos conjugados con grupos carbonilo (Harkin, 1966).
- Grupos carbonilo. Fue Klason quien en 1922 postuló por primera vez la presencia de grupos carbonilo en la lignina, en particular de grupos carbonilo conjugados. Los primeros en confirmarlo fueron Adler y Ellmer (1948). El contenido en α -carbonilo aumenta con la molienda de la madera, lo que indica que algunos grupos α -carbonilo, e incluso β -carbonilo, se originan posteriormente por la formación de enlaces homolíticos éter α - y β -arilo durante el procesado y manipulación de la lignina.
- Grupos carboxilo. Se han detectado, aunque en cantidades muy pequeñas, en lignina natural de madera molida (Ekman y Lindberg, 1960). Cuando la lignina natural se somete a tratamientos biológicos o químicos, como la cocción o el blanqueo, se identifican cantidades significativas de este grupo funcional. Este efecto es particularmente pronunciado en tratamientos oxidativos, donde la ruptura de anillos fenólicos de lignina da lugar a unidades con grupos carboxilo. La medida de grupos carboxilo permite obtener información sobre el grado en que se ha

degradado la lignina por tratamientos biológicos o químicos, así como acerca de su solubilidad.

- Otros grupos funcionales. Destacan los grupos metoxilo, cuyo contenido es mayor en maderas duras que en plantas herbáceas, y los grupos sulfonatos, característicos únicamente de los lignosulfonatos.

2.2.1. Tipos y características

La principal fuente industrial de lignina proviene de los procesos químicos de fabricación de pastas celulósicas. En la actualidad, la materia prima predominante es la madera de coníferas o de frondosas. La producción de pastas de celulosa se lleva a cabo por descortezamiento y astillado de la madera, tratamiento, solubilización de la lignina y separación de las fibras celulósicas. En los denominados procesos químicos, la deslignificación o separación del constituyente fibroso de la madera, la celulosa, del agente cementante, la lignina, se lleva a cabo mediante la acción de reactivos diversos, ácidos o básicos, en digestores que operan a presión y temperatura. En estas condiciones, la mayor parte de la lignina se solubiliza, con lo que las fibras se desagregan entre sí y se liberan en forma de suspensión. La lignina extraída de la madera queda disuelta en las lejías negras resultantes del proceso de cocción. Las maderas frondosas se deslignifican con mayor facilidad que las coníferas porque tienen menor contenido de lignina (Ahvazi y Argyropoulos, 1997).

Existen diferentes métodos de obtención de pastas químicas de celulosa, dependiendo de los agentes químicos empleados en la cocción. Las ligninas aisladas a partir de los distintos procedimientos de cocción presentan diferencias muy acusadas en cuanto a su estructura, propiedades físicas y químicas y posibilidades de aplicación. La Tabla 2.4 muestra un resumen de las características químicas más importantes de distintos tipos de ligninas.

Tabla 2.4. Propiedades químicas de tres tipos de lignina.

	Lignina Kraft	Lignina organosolv	Lignosulfonatos
<i>Composición elemental</i>			
<i>C (%)</i>	66,0	63,0	53,0
<i>H (%)</i>	5,8	5,5	5,4
<i>S (%)</i>	1,6	-	6,5
<i>Contaminantes</i>	Ninguno	Ninguno	Distintos productos de degradación (carbohidratos)
<i>Grupos funcionales</i>			
<i>OH-fenólico (%)</i>	4,0	4,8	1,9
<i>OH-alifático (%)</i>	9,5	5,0	7,5
<i>HSO₃ (%)</i>	-	-	16,0
<i>HS (%)</i>	3,3	-	-
<i>OCH₃ (%)</i>	14,0	19,0	12,5
<i>Solubilidad</i>	Medio básico/ disolventes orgánicos	Disolventes orgánicos	Agua en general
<i>Masa molecular (Da)</i>	2.000 (M _N)*	700 (M _N)	400-150.000
<i>Enlace predominante entre unidades</i>	Enlaces C-C (tipo poliestireno) con cadenas laterales y anillos aromáticos y dialquil-éteres	Enlaces C-C entre cadenas laterales y anillos aromáticos y diaril-éteres	Aril-alkil Éteres (β-O-4)

Fte: Glasser, 1981.

* M_N se refiere al peso molecular predominante, que no el medio.

2.2.1.1. Lignina Kraft

Este tipo de lignina se obtiene en el método al sulfato o Kraft. Se trata del proceso químico más empleado debido principalmente a su versatilidad en el uso de materias primas y a las excelentes propiedades de la pasta resultante, en especial su gran resistencia. Las principales desventajas del proceso se derivan principalmente de su impacto ambiental.

El agente químico de cocción utilizado en el proceso Kraft es una disolución acuosa de hidróxido sódico y sulfuro sódico de pH entre 13 y 14. La presión y el tiempo de

cocción pueden variar de 7 a 10 bar y de 0,5 a 2 h, respectivamente, dependiendo de la temperatura de operación (generalmente en torno a 180 °C) y de la proporción de álcali y de sulfuro sódico.

Tras la cocción, se obtiene una lejía negra de naturaleza alcalina, que contiene la fracción no celulósica de la madera y los reactivos que no han reaccionado. A continuación, esta lejía negra se concentra en evaporadores múltiples y el residuo se quema en un horno que produce la energía necesaria para el proceso y que sirve también para recuperar los reactivos que se reutilizan posteriormente. Existe, además, un aporte de Na_2SO_4 para compensar el reactivo gastado, de ahí el nombre del método.

Como los métodos alcalinos dan bajos rendimientos en pasta, suelen emplearse aditivos que protegen las cadenas de celulosa durante el proceso, evitando así su degradación. Los más utilizados son la antraquinona y sus derivados.

En el proceso Kraft, la deslignificación ocurre a través de la acción del hidróxido sódico y del sulfuro sódico sobre los enlaces éter de la molécula de lignina. La rotura de estos enlaces libera grupos hidroxilo fenólicos, que favorecen la disolución de la lignina en el medio alcalino. La deslignificación es más rápida en este método que en el del sulfito, que se abordará más adelante, y se produce sólo una pequeña degradación de la celulosa. La hemicelulosa es retenida en gran parte, actuando como agente de cohesión, lo que proporciona una fibra de gran resistencia. La lignina Kraft está más degradada y por ello posee un menor peso molecular que la lignina producida en el proceso al sulfito.

Las lejías negras Kraft resultantes de la etapa de cocción contienen un 15-18 % de sólidos disueltos, mayoritariamente lignina, así como productos de degradación de carbohidratos, extractos de madera y productos químicos inorgánicos (García y col., 1984). No obstante, esta composición varía en función del tipo de madera. Existen variaciones en la composición, dependiendo, por ejemplo, de que la madera sea dura o blanda (González y col., 1989). En la Tabla 2.5 se presentan las composiciones típicas de lejías negras del proceso Kraft empleando maderas blandas y duras.

Tabla 2.5. Composición típica de las lejías negras del proceso Kraft.

COMPONENTE	COMPOSICIÓN (% en peso)	
	Maderas Blandas	Maderas Duras
Lignina Kraft	45	38
Ácido xilosisacárico	1	5
Ácido glucoisosacárico	14	4
Hidroxiácidos	7	15
Ácido fórmico	6	6
Ácido acético	4	14
Resina y ácidos grasos	7	6
Trementina	1	-
Otros	15	12

Fte: Lin y Lin, 1990.

Para aislar la lignina Kraft puede acudir a un método de precipitación ácida. El más desarrollado trabaja en dos etapas (García y col., 1984; Northey, 1992). En la primera se emplea CO₂, llegando hasta un pH final de 8-9, con lo que se recupera entre el 75 y el 80 % de la lignina. Previamente, la lejía negra se concentra por evaporación hasta un 25-30 %. El precipitado de esta primera etapa se separa por filtración, operación que ha de llevarse a cabo a 60-80 °C, ya que en caso contrario resulta excesivamente lenta y difícil, dado el carácter coloidal de la lignina. El filtrado se concentra de nuevo por evaporación y se trata con H₂SO₄ hasta un pH final de 2-3, con lo que se recupera un 10 % más de producto (García y col., 1984).

Las ligninas Kraft presentan menor polidispersidad que los lignosulfonatos y son solubles en medio acuoso alcalino (pH > 10,5), dioxano, acetona, dimetil formamida y 2-metoxietanol (Lin y Lin, 1990).

2.2.1.2. Lignosulfonatos

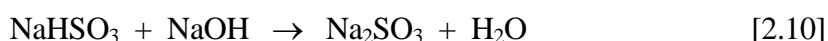
Los lignosulfonatos se obtienen como subproducto del proceso de fabricación de pasta de papel al sulfito. Este método se caracteriza por su elevada flexibilidad, ya que el pH del medio de cocción puede ajustarse en todo el intervalo de valores mediante la

modificación de las proporciones entre los reactivos. De esta forma, admite la producción de pastas de diferentes tipos y calidades para una amplia gama de aplicaciones.

En un principio, el término “proceso al sulfito” se refería únicamente al proceso al bisulfito de calcio al ser éste el ión metálico mayoritario empleado en la lejía, la cual se prepara a partir de dolomita. La insolubilidad de su sulfato (que puede transformarse por oxidación) y de su sulfito (que aparece por descomposición del bisulfito) ha hecho que en algunos casos se sustituya por magnesio, sodio o amonio, que al no precisar valores de pH tan bajos, permiten el tratamiento de maderas resinosas. Así, actualmente el proceso al sulfito se subdivide en los siguientes tipos de cocciones:

- Ácido al bisulfito.
- Bisulfito.
- Neutro al sulfito.
- Alcalino al sulfito.
- Multietapa al sulfito.
- Sulfito catalizado con antraquinona.

En el proceso al sulfito se utiliza una mezcla de ácido sulfuroso e ión bisulfito para degradar y solubilizar la lignina. Además, el mecanismo de ataque químico elimina la lignina en forma de sales de ácido lignosulfónico, permaneciendo la estructura molecular casi intacta. El medio de cocción consiste en una disolución acuosa de dióxido de azufre con cantidades variables de una de las bases anteriormente mencionadas. En el caso de añadir como base hidróxido sódico, se forma, en primer lugar, el bisulfito y, posteriormente, el sulfito:



Suelen emplearse temperaturas de 120-135 °C y tiempos superiores a las 4 h. Este proceso puede llevarse a cabo en un amplio intervalo de pH, determinado por la cantidad de base añadida. “Sulfito ácido” indica una cocción con un exceso de ácido sulfuroso libre (pH

1-2), mientras que las cocciones al bisulfito se realizan bajo condiciones menos ácidas (pH 3-5). Las disoluciones empleadas para la digestión contienen un 1 % en peso de SO_2 combinado y un 4-6 % libre. En la Figura 2.8 se representa un diagrama de bloques del proceso al sulfito.

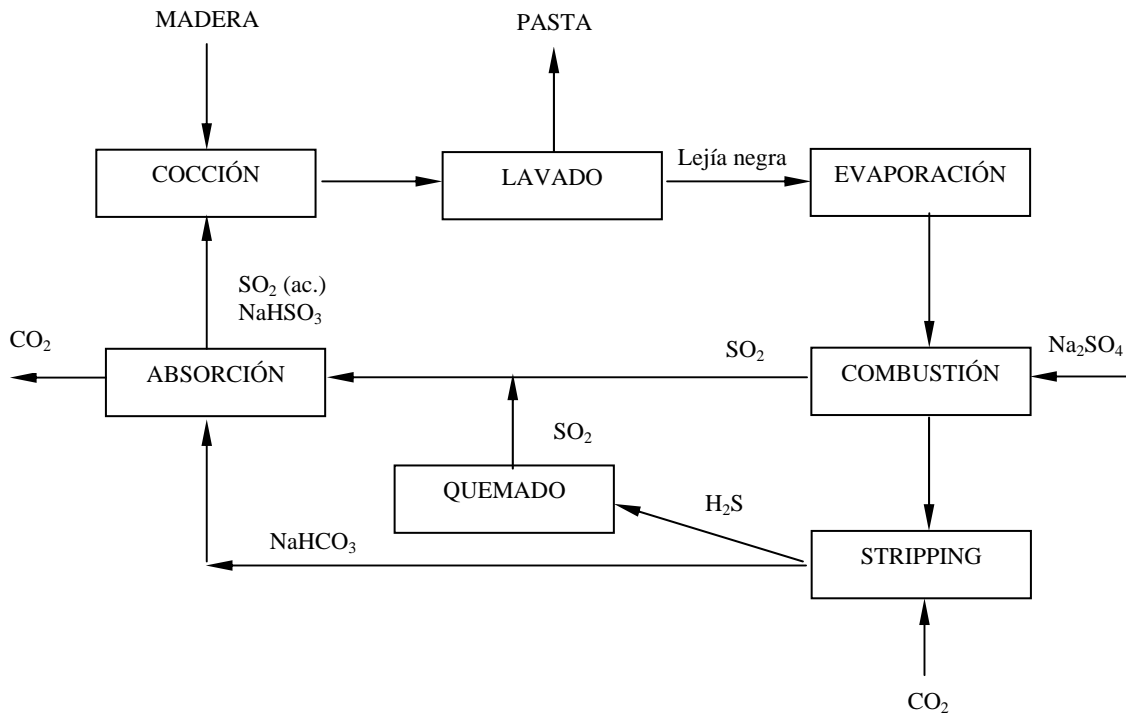


Figura 2.8. Diagrama de bloques del proceso al sulfito (Sjöström, 1981).

La utilización de otras bases más solubles que la de calcio, como las de magnesio, sodio o amonio, permite operar en condiciones menos ácidas y que el ataque pueda extenderse a especies de madera que no son aptas para el proceso clásico al bisulfito ácido de calcio. Estos procedimientos de cocción más recientes producen además pastas de alto rendimiento y con mejores propiedades. No obstante, el gasto de reactivos es superior al tratarse de bases más caras que la de calcio, por lo que se han tenido que desarrollar sistemas más eficaces para recuperarlos, al tiempo que se limita así la contaminación asociada a esta industria. En la Tabla 2.6 se recogen las características, condiciones de operación y aplicaciones más importantes de las diferentes variantes del proceso al sulfito.

Además de las ventajas que supone la flexibilidad de operación de este proceso, las pastas presentan una buena aptitud hacia el blanqueo. Entre los inconvenientes más destacados cabría mencionar que está limitado a la utilización de ciertas materias primas: por

ejemplo, el empleo de coníferas no es aconsejable para la operación en medio ácido y los rendimientos en pasta son bajos cuando se utiliza madera de frondosas. Además, las propiedades mecánicas de la pasta obtenida son sensiblemente inferiores a las de la pasta al sulfato, en la mayoría de los casos. Este proceso, en su conjunto, llegar a ser más contaminante que el Kraft.

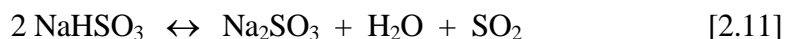
Tabla 2.6. Procesos de cocción al sulfito.

PROCESO	pH	BASE EMPLEADA	AGENTE ACTIVO	T (°C)	t (min)	Rendimiento R_{pasta} (%)	APLICACIONES
Bisulfito ácido	1-2	Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+	$SO_2 \cdot H_2O$, H^+ , HSO_3^-	125-143	180-420	40-50	Pasta para disolver, papel seda, papel para impresión.
Bisulfito	3-5	Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+	HSO_3^- , H^+	150-170	60-180	50-65	Papel para impresión.
Sulfito neutro	5-7	Na^+ , NH_4^+	HSO_3^- , SO_3^{2-}	160-180	25-180	75-90	Cartón corrugado.
Sulfito alcalino	9-13,5	Na^+	SO_3^{2-} , OH^-	160-180	180-300	45-60	Pasta tipo Kraft.
Sulfito en dos etapas							
“Stora”							
1ª etapa	6-8	Na^+	HSO_3^- , SO_3^{2-}	135-145	126-360	50-60	Papel resistente a la grasa.
2ª etapa	1-2		$SO_2 \cdot H_2O$, H^+ , HSO_3^-	125-140	120-240		
“Sivola”							
1ª etapa	3-4	Na^+	HSO_3^- , H^+	140-150	60-180	35-45	Pasta para disolver.
2ª etapa	7-10		SO_3^{2-}	160-180			
Sulfito-AQ	9-13	Na^+	SO_3^{2-} , OH^- , AHQ^-	170-175	150-240	55-65	Pasta tipo Kraft.

Fte: Lin y Lin, 1990.

La deslignificación en los procesos al sulfito se produce en cierta medida por la rotura de enlaces, pero principalmente se dan reacciones de sulfonación que solubilizan la molécula de lignina (Northey, 1992). La sulfonación tiene lugar en los alcoholes bencílicos, en los éteres bencil-arílicos y en los éteres bencil-alquílicos unidos con la cadena lateral de las unidades fenil-propánicas. La lignina se solubiliza cuando el grado de sulfonación llega a ser de un grupo sulfónico por cada dos grupos metoxilo. La acción

solubilizante se debe al SO_2 *utilizable*, que es tanto el que se encuentra en estado libre como el combinado, pero entendiendo que éste se libera por sucesivos desplazamientos del equilibrio. Por ejemplo, en el caso de utilizar la base de sodio (Vian, 1996):



Por tanto, el grado de sulfonación y de rotura de enlaces depende en gran parte del pH de la lejía de cocción. En el método al sulfito ácido tienen lugar, además, reacciones de condensación que originan nuevos enlaces carbono-carbono.

En condiciones ácidas, los enlaces glicosídicos de los polisacáridos se rompen fácilmente, lo que provoca una extensa degradación de la hemicelulosa. En condiciones bisulfíticas y neutras sulfíticas se producen menos divisiones, lo que da lugar a fragmentos de polisacáridos en disolución de cadena más larga. La rotura de enlaces glicosídicos en la celulosa también ocurre pero en menor extensión.

Generalmente, en el método al sulfito es necesario utilizar maderas con bajo contenido en extractos para evitar las reacciones de entrecruzamiento, que retardan la deslignificación. Los extractos solubles en agua se liberan en los primeros momentos del proceso y pueden experimentar reacciones posteriores tales como la deshidrogenación y la sulfonación. Los compuestos ácidos insolubles, como son las resinas ácidas, los ácidos grasos y sus ésteres, ceras, esteroides, y alcoholes grasos, se polimerizan parcialmente y se depositan sobre las fibras de la pasta.

La lejía negra obtenida en la fabricación de pasta al bisulfito presenta alta concentración de solutos, entre los que predominan los de naturaleza lignínica, así como hexosas, pentosas, ácidos orgánicos y otras materias orgánicas complejas. Los primeros, que constituyen normalmente más del 50 % en peso de materia disuelta, se encuentran en forma de lignosulfonatos del catión de la base empleada (García y col., 1984). En la Tabla 2.7 se presentan las composiciones típicas de lejías negras del proceso al sulfito partiendo de maderas blandas y duras. Aunque las impurezas presentes en los lignosulfonatos y en las ligninas Kraft representan una pequeña fracción del total de la mezcla, su presencia puede influir en la eficacia de sus aplicaciones, así como afectar a las propiedades del producto final (Northey, 1992).

La composición y las propiedades físicas de los lignosulfonatos dependen no sólo del tipo de madera empleada y de las condiciones de cocción, sino también de los procedimientos llevados a cabo para su aislamiento, purificación y modificación (Northey, 1992). El líquido sulfítico residual o lejía negra obtenida en el proceso al sulfito puede ser sometido a una destilación por arrastre con vapor, a concentración, a fermentación, a ultrafiltración, a cambio de base, así como a varias reacciones de modificación.

Tabla 2.7. Composición de las lejías negras del proceso al sulfito.

COMPONENTES	COMPOSICIÓN (% en peso)	
	Maderas Blandas	Maderas Duras
Lignosulfonato	55	42
Hexosas	14	5
Pentosas	6	20
Carbohidratos no celulósicos	8	11
Ácidos acético y fórmico	4	9
Resina y extractos	2	1
Ceniza	10	10

Fte: Lin y Lin, 1990.

El carácter tensoactivo de los lignosulfonatos, que forman espumas, su acidez y su elevada DQO son las principales causas por las que la recuperación de las lejías procedentes del proceso al sulfito es hoy en día obligada.

El primer paso en la purificación de los líquidos sulfíticos residuales consiste en una destilación por arrastre con vapor para eliminar el dióxido de azufre. Este proceso también elimina una porción de compuestos volátiles existentes en la lejía, como son el metanol, el ácido acético, el ácido fórmico y el furfural. Normalmente, el siguiente paso es la concentración de la lejía en una etapa de evaporación para aumentar su contenido en sólidos. Casi todos los materiales volátiles restantes se eliminan en este proceso. En las lejías obtenidas en los procesos al bisulfito y al sulfito neutro, la etapa de evaporación elimina la mayor parte de volátiles pero el dióxido de azufre permanece en forma de bisulfito o sulfito de sodio, magnesio o amonio. Cuando el material lignínico se seca y pulveriza se consigue una eliminación adicional de volátiles (Northey, 1992).

Frecuentemente es conveniente eliminar los azúcares de los lignosulfonatos mediante fermentación o ultrafiltración. Mediante esta segunda técnica también se consiguen eliminar otros compuestos de bajo peso molecular, como son los ácidos de azúcares y los extractos. Sin embargo, el empleo de dicha operación aumenta de manera importante el coste del producto final.

El cambio de catión de los lignosulfonatos de sodio, de magnesio o de amonio se lleva a cabo a través de resinas de intercambio catiónico; en el caso de los lignosulfonatos de calcio se consigue mediante la adición del sulfato o carbonato soluble del catión preferido, seguido de la eliminación de la sal insoluble de calcio resultante (Northey, 1992).

Las reacciones de modificación de los lignosulfonatos a menudo son necesarias para mejorar o aumentar las propiedades requeridas en las aplicaciones finales. También pueden servir para eliminar impurezas. Otras reacciones para modificar los lignosulfonatos son la oxidación, la sulfonación, la condensación, la sulfometilación, la desmetilación, la alcoxilación, la fenolación y la hidroximetilación. Esta última es la empleada en el presente trabajo para aumentar la reactividad de la lignina hacia el formaldehído en la formulación de resinas ligno-fenol-formaldehído. Todas estas operaciones pueden aumentar de forma sustancial el coste del producto lignínico.

2.2.1.3. Lignina organosolv

Este tipo de lignina se obtiene como subproducto de los procesos que genéricamente se conocen como “organosolv” y que se caracterizan por utilizar como medio de cocción disolventes orgánicos, normalmente asociados con agua, y a veces un catalizador, ácido o básico. La volatilidad del disolvente empleado facilita la recuperación de los reactivos por rectificación de las lejías negras. La sencillez del sistema de recuperación es la razón del menor impacto ambiental de estos procesos respecto a los convencionales. Otras ventajas importantes son los altos rendimientos en pasta y la poca degradación que sufre la lignina, así como la mayor facilidad de blanqueo de la pasta cruda (Goyal y col., 1992; Pan y col., 1992). Con estos disolventes se reducen también las reacciones de condensación y se favorece la difusión de la lejía en las astillas, así como la solubilidad de la lignina (Lindner y Wegener, 1990).

Se han utilizado numerosos disolventes como medios de cocción: alcoholes, ácidos orgánicos, aminas, ésteres, etc (Rodríguez y col., 1998). Destaca la atención puesta en el etanol y el metanol (Katzen, 1980; Paszner y col., 1987). El interés de estos alcoholes se justifica por las buenas características de las pastas resultantes, por sus bajos costes y por sus elevadas volatilidades, que propician su recuperación por rectificación de sus lejías. Sin embargo, el mayor inconveniente es la considerable presión a la que dan lugar y su inflamabilidad. El etanol ha sido más utilizado que el metanol debido a su menor toxicidad y volatilidad.

Los tres procesos organosolv más desarrollados y que han llegado a operar a escala de planta piloto o mayor son el Alcell, el Organocell y el ASAM. El proceso Alcell es un método autocatalizado (sin aditivos) ácido que utiliza como disolvente etanol en disolución acuosa al 50 % en peso. La temperatura de cocción varía entre 190 y 200 °C (Lora y Aziz, 1985; Williamson, 1987; Petty, 1989; Harrison, 1991; Pye y Lora, 1991; Lora y col., 1992). En estas condiciones se pueden conseguir pastas con rendimientos superiores a los de los procesos convencionales y con viscosidades aceptables. El disolvente se recupera por rectificación de las lejías negras, previa precipitación (por dilución con agua) de la lignina, que se obtiene como subproducto. Otros subproductos de la rectificación son el furfural y una disolución rica en azúcares.

El proceso Organocell es el que ha logrado mayor grado de desarrollo. Se comenzó en 1979 con una pequeña planta piloto, donde se verificó la idoneidad del medio de cocción, que se amplió en 1982 (Dahlmann y Schroeter, 1990). En la actualidad, esta planta, que ha pasado por una serie de vicisitudes, incluida una explosión, se encuentra cerrada por problemas financieros. El proceso se lleva a cabo en dos etapas: la primera, en la que se disuelve el 20 % de lignina, merced a una cocción con metanol al 50 % en volumen y a 180 °C, y la segunda, que consiste en una cocción a 165 °C con metanol al 30 % en volumen, al que se añade hidróxido sódico y antraquinona para mejorar la deslignificación (Feckl y Edel, 1987; Young, 1992). En una fase posterior, este proceso evolucionó hacia una única etapa, la segunda. El sistema de recuperación del álcali pasó a realizarse por combustión del residuo de la rectificación del metanol, en lugar de por electrodiálisis, que implicaba la precipitación simultánea de la lignina.

El proceso ASAM es una variante del proceso al sulfito alcalino con antraquinona, potenciado mediante la adición de metanol a la lejía (30 % en volumen). Opera a temperaturas entre 170 y 180 °C. Presenta un sistema de recuperación bastante complejo y muy poco rentable, a semejanza del circuito de recuperación del método convencional en que se basa. Existe una variante que utiliza etanol en lugar de metanol, con resultados similares (Kirci y col., 1994).

La recuperación de lignina en los procesos organosolv alcalinos no se suele contemplar debido principalmente a la dificultad que presenta su precipitación. Ésta requiere, por una parte, acidular las lejías negras hasta valores de pH en torno a 2, como en otros procesos alcalinos convencionales y, por otra, eliminar simultáneamente parte del disolvente (Gilarranz y col., 1998). Al ser necesaria la neutralización de todo el álcali contenido en las lejías negras, sería considerable el consumo de ácido en la precipitación. Además, la separación de las ligninas originaría una reducción de la cantidad de materia orgánica alimentada a la caldera de recuperación, con el consecuente déficit energético para el proceso.

En los procesos organosolv ácidos, la precipitación de la lignina se consigue por dilución de la lejía negra con agua. La disminución de la proporción de disolvente orgánico en la lejía reduce notablemente la solubilidad de la lignina y origina su precipitación (Sarkanen, 1990; Ni y Hu, 1995). La lignina que precipita corresponde a la fracción de mayor peso molecular. La recuperación de la lignina en un proceso ácido consta de las siguientes etapas (Sarkanen, 1980; Williamson, 1987; Pye y Lora, 1991):

- Precipitación de la fracción de lignina de mayor peso molecular por dilución de la lejía negra con agua y acidulación simultánea con ácido sulfúrico.
- Separación del precipitado por decantación y espesamiento del mismo por centrifugación o filtración.
- Lavado con agua para reducir su contenido de azúcares y de otros compuestos de degradación de la madera.
- Nuevo espesamiento, para eliminar el agua de lavado retenida.
- Secado de la lignina.

La lignina producida por el proceso Alcell es representativa de las características de las ligninas obtenidas en medios de cocción ácidos. Presenta un contenido de cenizas singularmente bajo (0,1-0,2 %), debido a que el medio de cocción está prácticamente exento de sales inorgánicas (Lora y Aziz, 1985). Su distribución de pesos moleculares, estrecha, se encuentra entre 1.500 y 4.000 Daltons (Sellers y col., 1994b). Es soluble en disolventes orgánicos y en disoluciones alcalinas (Aziz y col., 1988; Sellers y col., 1994b). La producción de lignina se puede estimar en torno a 1 T por cada 3 T de pasta (Harrison, 1991).

En la Tabla 2.8 se recogen algunos datos de la caracterización de ligninas obtenidas mediante los procesos Kraft y organosolv. En este último caso el medio de cocción es una mezcla de etanol y agua al 50 % en peso (proceso Alcell):

Tabla 2.8. Comparación de algunas características de las ligninas Alcell y Kraft.

PARÁMETRO	ORGANOSOLV (Alcell)		KRAFT
	Cruda	Purificada	
M_w (Da)	2.227	2.030	2.479
M_n (Da)	906	925	523
M_w/M_n	2,46	2,19	4,32
OCH ₃ (%)	22,04	-	13,70
OH _{fenólicos} ⁽¹⁾	0,60-0,65	-	0,57-0,62
OH _{alifáticos} ⁽¹⁾	0,55-0,60	-	0,70-0,72
H _{Ar} ⁽¹⁾	1,90-1,92	-	2,50-2,55
H _{alifáticos} ⁽¹⁾	3,60-3,70	-	4,25-4,30
H _{hidroxilos} ⁽¹⁾	1,15-1,25	-	1,35-1,40

Fte: Cook y Sellers, 1989.

⁽¹⁾ mol por unidad C₉.

2.2.2. Posibilidades de aprovechamiento

Las aplicaciones de la lignina constituyen un campo de investigación que ha experimentado un espectacular avance en los últimos años. Sus posibilidades de aprovechamiento están basadas en su capacidad química para desempeñar funciones como

dispersante, aglomerante, secuestrante, emulsionante y estabilizador de emulsiones (Rodríguez y col., 1990). Además, la lignina se utiliza para otras aplicaciones específicas y como copolímero de resinas fenólicas. La eficacia de los materiales lignínicos en sus aplicaciones se mejora disminuyendo la presencia de impurezas tales como azúcares, ácidos y extractos (Northey, 1992).

La importancia del aprovechamiento de la lignina viene dada por motivos económicos y medioambientales. Las lejías negras de los procesos de obtención de pastas químicas, a partir de las cuales se va a aislar la lignina como subproducto, presentan una elevada carga medioambiental (González y col., 1989):

- Son efluentes con un alto caudal.
- Presentan un color muy oscuro, aun cuando se encuentran diluidas, lo que impide el paso de la luz solar, con el consiguiente perjuicio para la flora acuática.
- Tienden a formar espumas debido a la presencia de derivados lignínicos, que se comportan como surfactantes no biodegradables.
- Poseen una elevada DBO₅, lo que da lugar a una disminución de la concentración de oxígeno disuelto en el agua, que a su vez origina la desaparición de la fauna existente en el cauce receptor del vertido y la limitación de su capacidad de autodepuración.
- Dan lugar a un desagradable e intenso olor, causado principalmente por la desorción de compuestos de azufre.

A continuación se describen las aplicaciones más relevantes de la lignina.

2.2.2.1. Copolímero de resinas fenólicas

La lignina puede utilizarse como copolímero en la elaboración de materiales compuestos o “composites” y como agente de refuerzo de cauchos de estireno-butadieno. Asimismo, se ha propuesto su empleo en la fabricación de poliésteres, poliimidas, poliamidas y espumas de poliuretano, para lo que se han estudiado los productos de reacción de ligninas hidrolizadas, ligninas Kraft y lignosulfonatos con óxido de propileno.

El campo más novedoso para la utilización de la lignina corresponde a la producción de fenoplastos en general. La lignina puede actuar como copolímero en resinas fenol-formaldehído (PF) y urea-formaldehído (UF) debido a su similitud estructural con dichas resinas. En la Figura 2.9 se muestra las estructuras básicas de la lignina y la resina PF (Forss y Fuhrmann, 1979). La principal aplicación de estas resinas se centra en la industria de tableros aglomerados y contrachapados. No obstante, también se utilizan como aislantes térmicos y acústicos, aislantes eléctricos y como materiales de fricción. En los últimos tiempos, las resinas fenol-formaldehído (PF) han desplazado a las resinas urea-formaldehído (UF) como base de los adhesivos utilizados en la fabricación de tableros, a causa fundamentalmente de que presentan menores emisiones de formaldehído en su aplicación y de que ofrecen una alta resistencia a la humedad, lo que las hace adecuadas para revestimientos, incluso de exteriores.

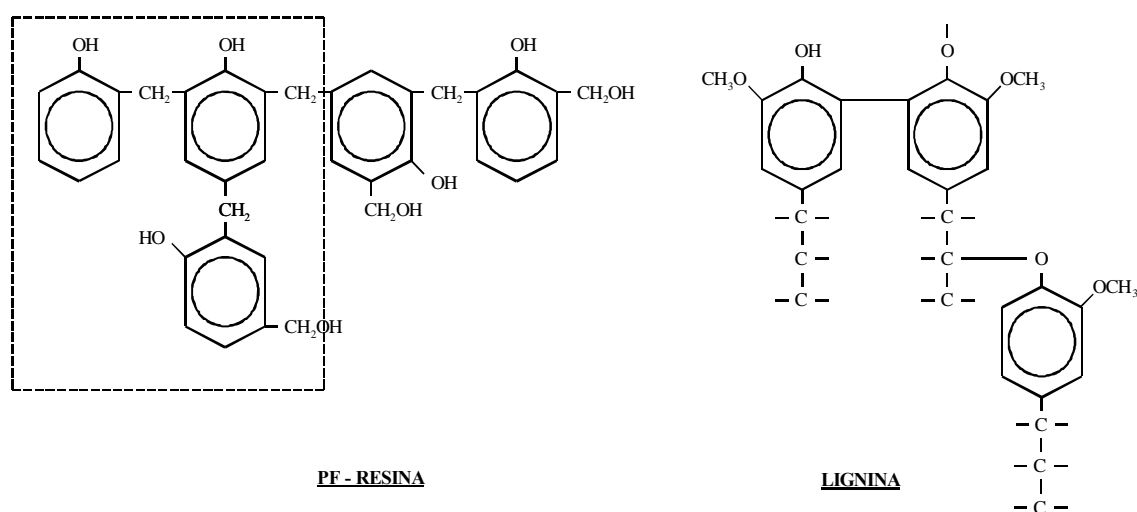


Figura 2.9. Estructuras de la resina PF y de la lignina (Forss y Fuhrmann, 1979).

2.2.2.2. Otras aplicaciones

□ Aglomerante.

La lignina, una vez humedecida, presenta una textura pegajosa, lo que permite su utilización como aglomerante de partículas. Merced a esta propiedad, las lejías negras del proceso al bisulfito se han utilizado en la construcción de caminos y carreteras. En esta línea, ha ido adquiriendo importancia la utilización de dichas lejías en la preparación de

piensos granulados, donde además aportan el valor nutritivo derivado de su contenido en hidratos de carbono y otras sustancias de interés en ese campo. Se ha propuesto, también, el empleo de las lejías negras en la peletización de finos de minerales piríticos. En la industria papelera las ligninas tienen aplicaciones en la formulación de colas y aditivos para cartones y papeles de embalar (García y col., 1984).

□ Dispersante.

Las ligninas resultan de interés por sus propiedades dispersantes en la fabricación de neumáticos, en la industria cerámica, en la preparación de colorantes y pesticidas y en el control de la acumulación de depósitos en circuitos de agua.

Su empleo como aditivo en la industria del cemento permite rebajar sensiblemente la cantidad de agua de amasado, lo que se traduce en una mayor y más rápida resistencia mecánica del producto fraguado que, además, resulta menos permeable. Esta aplicación supone como el 90 % de su mercado. Es sin duda la más importante. Las ligninas empleadas como aditivos de lodos lubricantes para perforaciones petrolíferas mejoran las propiedades reológicas de los mismos y protegen los taladros. Los lignosulfonatos de hierro y cromo parecen especialmente indicados en este caso (García y col., 1984).

□ Emulsionante.

La lignina puede utilizarse como agente emulsionante y como estabilizador de emulsiones (Northey, 1992). Esta propiedad presenta especial interés en su aplicación para la estabilización de emulsiones asfálticas.

Se ha estudiado su empleo, ligado a su carácter tensoactivo, en la fabricación de detergentes y agentes de flotación para el tratamiento de minerales y aguas (García y col., 1984).

□ Secuestrante.

La gran cantidad de grupos funcionales de la lignina permite su empleo en la fabricación de resinas de intercambio iónico, en la inmovilización de micronutrientes de suelos agrícolas y como agentes floculantes.

□ Fertilizante.

La naturaleza orgánica de la lignina permite obtener, después de una primera etapa de oxidación, material húmico. Éste puede ser transformado posteriormente, por amoniación, en un fertilizante húmico nitrogenado o bien, combinado con un fertilizante comercial, en un fertilizante mixto, con un aporte al suelo de materia húmica y nitrógeno.

□ Reforzador y antioxidante.

La lignina puede sustituir al negro de humo como reforzador en la fabricación de cauchos, al tiempo que ejerce una acción antioxidante.

□ Combustible.

La lignina puede ser utilizada como combustible, bien directamente, con un poder calorífico similar al del carbón, bien tras una pirólisis o una hidrogenación, que proporcionan una mezcla de hidrocarburos de mayor poder calorífico. Su gasificación está en una fase todavía menos desarrollada.

□ Obtención de compuestos químicos de bajo peso molecular.

El empleo de lignina como materia prima en la síntesis de monómeros químicos resulta de particular interés en la fabricación de vainillina, sulfuro de dimetilo y compuestos fenólicos (García y col., 1984).

El sulfuro de dimetilo se puede obtener tratando las lejías negras Kraft con azufre en exceso, a temperaturas de 200-250 °C. El sulfuro de dimetilo tiene aplicaciones como agente de metilación en la industria agroquímica para preparar diversos derivados fenólicos. Por otra parte, puede oxidarse a dimetilsulfóxido mediante el empleo de tetróxido de dinitrógeno; este producto es utilizado fundamentalmente como disolvente en la producción de fibras sintéticas y además posee aplicaciones en la industria farmacéutica y en la fabricación de polímeros.

Finalmente, otra de las vías de utilización de la lignina es su conversión en combustibles líquidos y otros compuestos de interés mediante hidrocraqueo catalítico, que consiste en romper térmicamente los enlaces del polímero.

2.2.3. Selección de la lignina como copolímero de resinas ligno-fenol-formaldehído

En la bibliografía se puede encontrar un gran número de ensayos con ligninas procedentes de diversos vegetales superiores, los cuales arrojan resultados muy similares. La aplicación se centra por lo general en tableros aglomerados y contrachapados y la lignina estudiada procede de distintos procesos papeleros. En último término, la elección de la lignina está basada en su precio y disponibilidad. Si tenemos en cuenta que los procesos organosolv todavía están en fase de desarrollo y que el proceso Kraft emplea dicha lignina como combustible en el proceso de recuperación de reactivos, los lignosulfonatos (procedentes del método al bisulfito) son los únicos disponibles en gran cantidad y a un precio capaz de hacer atractiva la posibilidad de sustituir parte del fenol en las resinas fenol-formaldehído. Dentro de éstos, los amónicos se han presentado como los más adecuados por las siguientes razones:

- Parece establecido que las propiedades de las resinas fabricadas con lignosulfonatos amónicos son mejores que las de calcio y sodio (Calvé y col., 1988).
- Autores como Peng (1994) han comprobado que los lignosulfonatos amónicos poseen un mayor número de protones aromáticos frente a la sal sódica, lo que les confiere una mejor predisposición hacia la hidroximetilación.
- Los lignosulfonatos amónicos son más solubles en disolventes orgánicos que sus homólogos de calcio, sodio y magnesio (Allan y col., 1989).

Otros investigadores abogan, sin embargo, por los lignosulfonatos cálcicos, fundamentalmente por cuestiones de precio, ya que es en esta forma en la que suelen obtenerse directamente del efluente de la fabricación de pastas al bisulfito (Lewis y Lantzy, 1989). También se encuentra un buen número de trabajos en relación al empleo de lignosulfonatos sódicos (Ahmad y Akhtar, 1992; Peng y col., 1993; Barry y col., 1993). En este caso, al igual que con los lignosulfonatos amónicos, se ha intercambiado el catión original, normalmente el calcio, por el deseado.

Se han seleccionado como materias primas los lignosulfonatos de Ca, Na y NH₄, tanto procedentes de coníferas (en polvo) como de frondosas (en disolución al 50 % en peso). En principio, las maderas de partida más favorables son las procedentes de coníferas

(blandas), ya que ofrecen una posición reactiva libre, la *orto* respecto al grupo hidroxilo, circunstancia que no se da con las maderas procedentes de frondosas (duras). Todos estos lignosulfonatos se encuentran disponibles comercialmente. En España, el principal suministrador de los mismos es BASF Curtex, que representa a Borregaard LignoTech, primer proveedor mundial de derivados lignínicos. BASF Curtex, como se detalla más adelante, está plenamente implicada -e interesada- en el proyecto que sustenta esta Tesis Doctoral. Su papel se centra en el suministro de los lignosulfonatos de partida y en el asesoramiento de su caracterización y posibles aplicaciones.

2.2.4. Modificación estructural

En las primeras investigaciones en las que se utilizó lignina como copolímero de las resinas fenol-formaldehído su incorporación era directa, tal cual (Falkehag, 1975). Trabajos posteriores justifican las razones por las cuales los resultados obtenidos en este caso no son muy satisfactorios (Dolenko y Clarke, 1978; Forss y Fuhrmann, 1979). Hoy en día, todos los estudios al respecto pasan por modificar la lignina debido a su baja reactividad hacia el formaldehído. Este hecho viene dado por la mayor sustitución del anillo aromático lignínico respecto al del fenol y por los consiguientes impedimentos estéricos (Kuo y col., 1991). De no modificarse, la calidad de la resina disminuiría de forma notable. La modificación de la lignina se puede abordar de distintas formas, entre las que destacan las siguientes:

- Hidroximetilación.
- Fenolación.
- Desmetilación.
- Fraccionamiento.

2.2.4.1. Hidroximetilación

Mediante el proceso de hidroximetilación se introducen grupos hidroximetilo (CH_2OH) en el anillo aromático de la molécula de lignina por reacción de ésta con formaldehído (Dolenko y Clarke, 1978). Con ello, se consigue aumentar la reactividad de

la lignina, ya que dichos grupos son los precursores de los enlaces metilénicos y dimetil-éter a través de los cuales se lleva a cabo el entrecruzamiento de las distintas moléculas de resina entre sí.

La reacción de hidroximetilación de la lignina con formaldehído se lleva a cabo en medio básico a temperaturas moderadas (40-60 °C). Por su parte, el fenol se hidroximetila a 90 °C debido a la mayor energía de activación de esta reacción (Peng, 1994). En las condiciones indicadas anteriormente, las unidades de fenil-propano pueden reaccionar con compuestos electrófilos como el formaldehído (Van der Klashorst y col., 1985) según tres formas diferentes (Wooten y col., 1988):

▫ Reacción de Canizarro

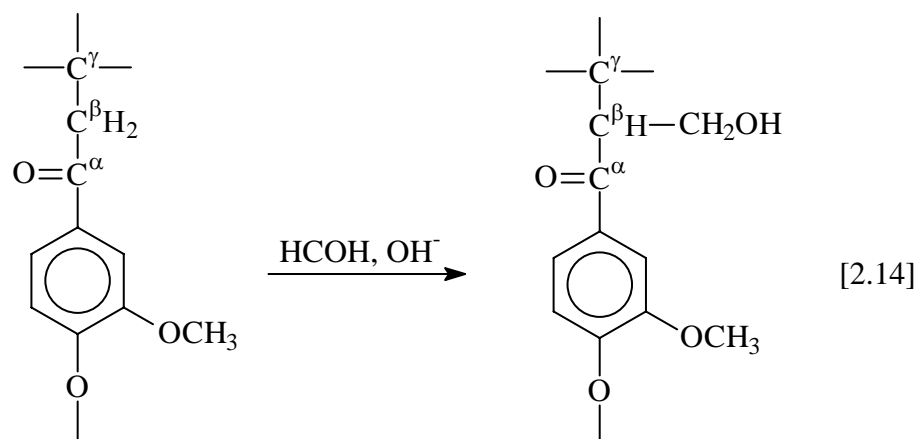
En medio básico y a alta temperatura, el formaldehído reacciona consigo mismo dando ácido fórmico, o la sal correspondiente, y metanol, según las siguientes ecuaciones:



En condiciones severas, esta reacción puede continuar hasta que se agoten el formaldehído libre y los OH⁻ disponibles.

▫ Reacción de Tollens

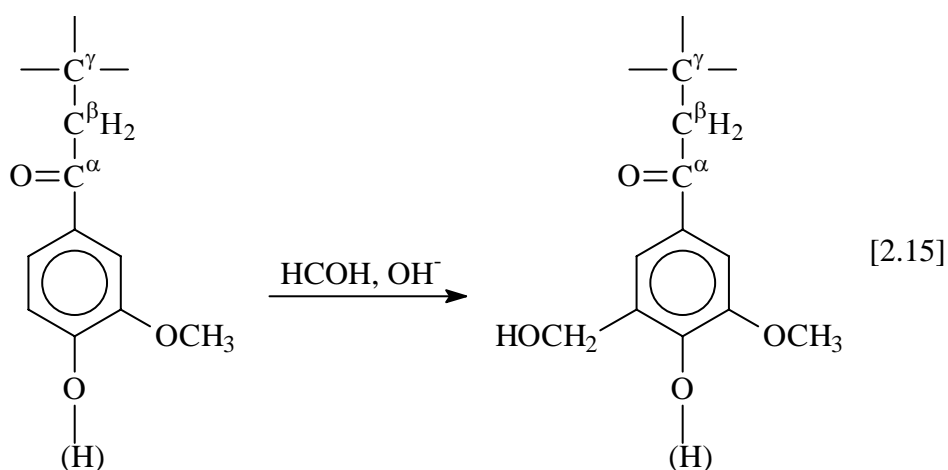
Mediante esta reacción, los grupos hidroximetilo se introducen en la cadena lateral en la posición vecina de los grupos carbonilo o de los dobles enlaces.



Este grupo hidroximetilo no toma parte en la reacción de formación de la resina. Marton y col. (1966) observaron que, trabajando con lignina Kraft, esta reacción secundaria se da en menos de un 10 % respecto a la deseada (reacción de Lederer-Manasse).

▫ Reacción de Lederer-Manasse

A través de esta reacción el formaldehído se incorpora a la lignina en las posiciones activas libres del anillo aromático, esto es, posición *orto* respecto al grupo hidroxilo del anillo aromático. Se trata de una reacción exotérmica.



Esta última reacción es la deseada: permite incorporar los grupos hidroximetilo en los anillos aromáticos de la lignina, aumentando la reactividad de la molécula. Las dos primeras reacciones no favorecen la condensación de la resina fenólica; por tanto, habrá

que minimizar la extensión de las mismas, favoreciéndose así la reacción de Lederer-Manasse.

Los grupos hidroximetilo existentes en el anillo aromático condensan formando puentes metilénicos. La reacción de condensación es endotérmica y puede producirse con protones activos o con grupos hidroximetilo de otros anillos aromáticos. Se ha observado que la primera posibilidad es mucho más lenta que la condensación de dos grupos hidroximetilo fenólicos (Peng, 1994). Por ello, la lignina una vez hidroximetilada presenta mayor reactividad hacia la condensación y la subsiguiente formación de puentes metilénicos, con lo que se favorece el entrecruzamiento de las distintas moléculas de resina entre sí.

2.2.4.2. Fenolación

La reacción de fenolación se lleva a cabo en medio ácido a alta temperatura. La incorporación del fenol se produce a través del grupo hidroxilo del carbono α de la cadena propánica de la lignina, como paso previo a la formación del aducto, tal y como se muestra en la Figura 2.10 (Kraztl y col., 1962; El-Saied y col., 1984; Nada y col., 1987; Ysbrandy y col., 1992a; Vázquez y col., 1997).

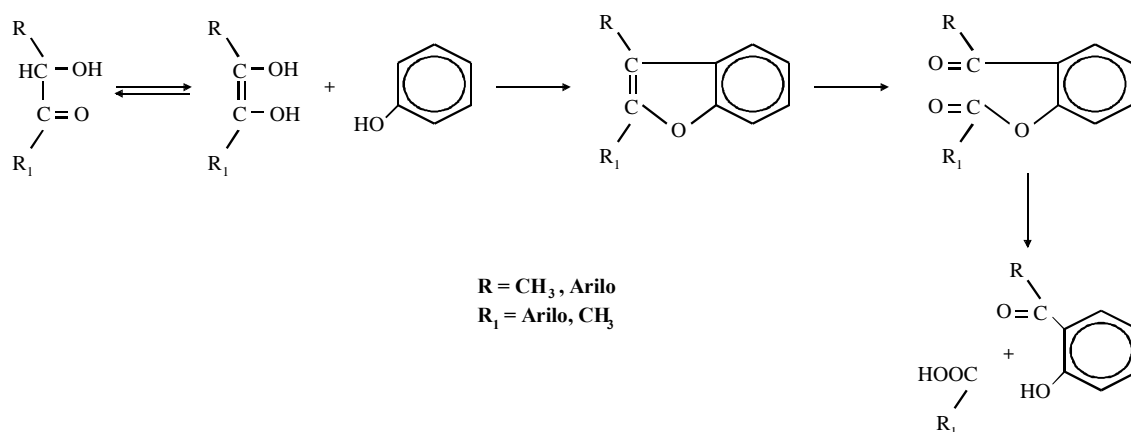


Figura 2.10. Reacción de fenolación. Formación del aducto.

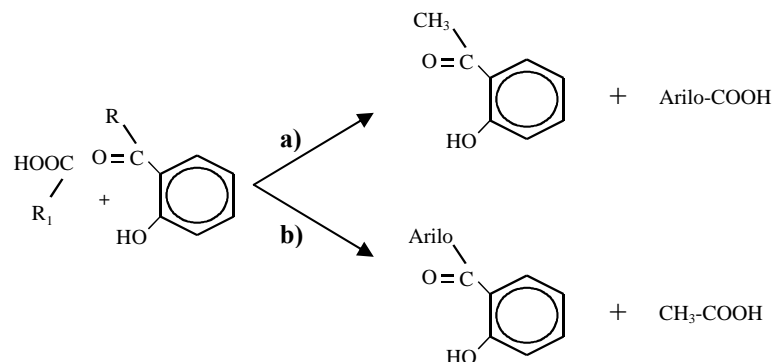


Figura 2.11. Reacción de fenolación. Evolución del aducto.

La reacción entre el fenol y la lignina, tomando siempre como modelo de la misma una unidad C₉, pasa pues por la formación de un aducto, intermedio que se fragmenta. La evolución del aducto depende, tal como se expone en la Figura 2.11, de la naturaleza de los radicales R y R₁, que pueden ser grupos CH₃ o arilos. En el primer caso (R=CH₃) se producen dos moléculas de carácter aromático con sendos grupos hidroxilo fenólicos en sus respectivos anillos. En el segundo caso (R=arilo) se obtiene una molécula con dos anillos aromáticos, ambos con un grupo hidroxilo fenólico. Así pues, la fenolación permite aumentar la reactividad de la lignina original hacia el formaldehído. Nótese que la presencia de un grupo hidroxilo fenólico en un anillo aromático supone la creación de dos posiciones reactivas (*orto* y *para* respecto al referido grupo) con vistas a la incorporación del formaldehído durante la posterior formulación de la resina fenólica. La fenolación de la lignina puede tener una limitación, cual es su condensación consigo mismo (Lindberg y col., 1989).

Por tanto, la fenolación implica una reducción del peso molecular de las estructuras lignínicas, lo que mejora, por compatibilidad de tamaños entre la lignina modificada y el prepolímero, las características finales de la resina, según propone Calvé y col. (1988 y 1991). Esta mejora es especialmente importante en el caso de los lignosulfonatos, ya que estas especies tienen en general mayor peso molecular que el resto de materiales lignínicos.

Por otra parte, en las condiciones en que se lleva a cabo la reacción, los carbohidratos, cuya concentración es del orden del 10-30 % en peso, reaccionan también con el fenol (Dubois y col., 1956; Mudde, 1980; Allan y col., 1989). Es decir, se pueden utilizar lejías negras a pesar de que tengan azúcares en disolución en cantidades importantes. Finalmente, se

ha comprobado que en las condiciones en las que transcurre la fenolación se produce, además, una desmetilación de la lignina, con el consiguiente aumento de grupos hidroxilo fenólicos disponibles (Nada y col., 1987).

2.2.4.3. Desmetilación

La desmetilación es un método de modificación estructural de la lignina que consiste en provocar la rotura de sus grupos metoxilo en medio ácido, generándose nuevos grupos hidroxilo fenólicos en su molécula. Se consigue potenciar así su reactividad frente al formaldehído, pues éste se puede incorporar al anillo aromático en posiciones *orto* y *para* respecto al grupo hidroxilo fenólico.

Este proceso se ha ensayado muy poco al tratarse de un método poco viable por el elevado coste de los reactivos a emplear: dicromato potásico (Hayashi y col., 1967), peryodato sódico (Marton y col., 1963), ácido clorhídrico (Gupta y Sehgal, 1978), cloruros (Enkvist y col., 1962) y etanolamina (Wallis, 1976).

2.2.4.4. Fraccionamiento

El fraccionamiento es un proceso mediante el cual se obtienen “cortes” de lignina de diferentes intervalos de peso molecular. De esta forma se puede seleccionar aquella fracción de lignina de peso molecular más adecuado para su empleo en la preparación de resinas, al tiempo que se consigue aumentar la homogeneidad estructural de la lignina, al menos en cuanto al tamaño molecular. En definitiva, se pueden mejorar las propiedades de la lignina para su incorporación en las resinas ligno-fenol-formaldehído.

La preparación de lignina con una distribución de pesos moleculares definida se puede llevar a cabo mediante los siguientes procesos: ultrafiltración, extracción selectiva con disolventes y precipitación diferencial.

El campo de aplicación de la ultrafiltración se ha incrementado por el desarrollo de membranas capaces de soportar relativas altas temperaturas y disoluciones

extremadamente ácidas o alcalinas. En el caso de la lignina Kraft, Olivares y col. (1988) proponen destinar la fracción de alto peso molecular separada de la lejía negra a la formulación de resinas, mientras que la de bajo peso molecular se aprovecha para la recuperación de sales y como combustible.

Pranda y col. (1991) caracterizaron y estudiaron el comportamiento de las fracciones de lignina Kraft procedente de maderas blandas obtenidas por extracción sólido-líquido empleando como disolvente diclorometano o acetato de etilo. Los extractos obtenidos presentan menor contenido de grupos metoxilo y mayor contenido de azufre, grupos hidroxilo fenólicos y estructuras reactivas hacia el formaldehído. Las fracciones de mayor peso molecular, aunque tienen menor número de posiciones reactivas, actúan como dispersantes activos. Debido a estos aspectos, concluyeron que las fracciones de menor peso molecular presentan peor comportamiento en la formulación de las resinas ligno-fenol-formaldehído. Forss y Furhmann (1976) también defienden la ventaja del empleo de fracciones de lignina de alto peso molecular, purificadas por ultrafiltración, en las resinas fenólicas.

Lange y col. (1983) demostraron que las fracciones de alto peso molecular de ligninas organosolv obtenidas por extracción con disolventes forman adhesivos ligno-fenol-formaldehído con mayor grado de entrecruzamiento y menores tiempos de gelificación. Sin embargo, también hay estudios en los que las fracciones de menor peso molecular son encontradas más apropiadas para las resinas ligno-fenol-formaldehído (Pranda y col., 1991).

En resumen, está comprobado que los cortes de lignina Kraft por encima de un determinado peso molecular (> 10.000 Da) ofrecen mejores resultados que los obtenidos con la misma lignina sin fraccionar (Olivares y col., 1988; Pranda y col., 1991). Por su parte, los cortes de lignosulfonatos de bajo peso molecular ofrecen mejores resultados que los de elevado peso molecular (Calvé y col., 1991).

El proceso de separación de la lignina de las lejías negras por precipitación ácida es, junto con la ultrafiltración, el método más empleado. Esta operación aprovecha la poca solubilidad que tiene la lignina en medio ácido. Para ello, utiliza una corriente de CO_2 , la cual permite rebajar el pH hasta 8 ó 9. En estas condiciones, los rendimientos obtenidos son bajos, alrededor del 60 al 80 % (Alen y col., 1979; Venter y Klashorst, 1987; Loufti y

col., 1991). Además, en la etapa posterior de filtración se producen dificultades en su tratamiento debido a la formación de coloides, de tal forma que, para subsanar este problema, se recurrió a la utilización de ácidos fuertes, obteniéndose unos rendimientos superiores al 95 % (Alen y col., 1979; Kim y col., 1987). Para mejorar aún más el proceso, éste se realizó en dos etapas, en la primera se acidifica el medio de reacción con CO₂ hasta pH 9, mientras que en la segunda se emplea ácido sulfúrico hasta alcanzar un pH de 2-4. De este modo, el rendimiento de la precipitación es bastante superior.

Como epílogo, conviene reseñar que el fraccionamiento ofrece serias limitaciones. Resulta difícil aislar lignina de un determinado intervalo de pesos moleculares. El corte no es limpio; siempre quedará una cierta proporción de lignina de peso molecular no deseado (Woerner y McCarthy, 1984 y 1986). En suma, el sobre coste debido al fraccionamiento restringe su aplicación a escala industrial.

2.2.4.5. Selección

A tenor de lo anteriormente expuesto, la hidroximetilación y la fenolación son los procesos que mayor interés han despertado entre los investigadores con vistas a la síntesis de una resina ligno-fenol-formaldehído, sobre todo el primero de ellos (Wooten y col., 1988; Cook y Sellers, 1989; Jin y col., 1990; Klasnja y Kopitovic, 1992; Peng y col., 1993; Sellers, 1993; Sellers y col., 1994a y 1994b; Oh y col., 1994; Olivares y col., 1995; Piccolo y col., 1997). La fenolación ha sido menos estudiada y su aplicación se enfoca hacia la síntesis de resinas tipo novolaca (El-Saied y col., 1984; Ysbrandy y col., 1992a y 1992b; Alonso y col., 2002). Esto es así porque tanto la fenolación como la posterior síntesis de la resina se llevan a cabo en medio ácido, por lo que no es necesario neutralizar el medio, a diferencia de lo que sucedería si se aplicara a una resina tipo resol (Nada y col., 1987). Del mismo modo, la hidroximetilación se aplica fundamentalmente a la síntesis de resinas tipo resol, ya que ambos procesos se llevan a cabo en medio básico.

2.3. RESINAS LIGNO-FENOL-FORMALDEHÍDO

El empleo de adhesivos basados en recursos naturales por la industria y el público en general es una alternativa que ha requerido el desarrollo de nuevas tecnologías. Los adhesivos con presencia de polisacáridos, sangre, colágeno, leche, pescado y extractos de plantas vienen empleándose, en mayor o menor medida, desde hace muchos años. Recientemente, ha tomado auge el uso de extractos naturales como componente de adhesivos varios, entre los que destacan los materiales lignínicos. Las resinas sintéticas de formaldehído con fenol, resorcinol, melanina o urea, así como los poliésteres insaturados y los polímeros acrílicos y epoxis se llevan empleando a escala industrial desde hace unos 80 años.

A pesar de haberse incrementado el uso de adhesivos sintéticos, los procesos basados en la modificación química de productos naturales -taninos, lignina, carbohidratos y aceites insaturados- ofrecen la oportunidad de producir una nueva generación de productos de alta calidad. Los materiales naturales, que presentan baja toxicidad, biodegradabilidad y disponibilidad, deben ser competitivos en términos técnicos y económicos en relación con los compuestos a los que sustituyen.

La formulación de las resinas ligno-fenólicas depende de las siguientes variables: el tipo de catalizador (bases o ácidos), el porcentaje de fenol sustituido por lignina, la relación molar catalizador/(fenol-lignina) y la relación molar formaldehído/(fenol-lignina). A su vez, el tipo de resina se puede clasificar atendiendo a cómo se incorpora la lignina durante la formulación, es decir, ya sea como relleno o como copolímero (Gardziella y col., 2000).

2.3.1. Formulación de resoles

La lignina ha sido empleada como sustituto del fenol en las resinas resol en distintos porcentajes. Algunos autores emplearon la lignina Kraft y los lignosulfonatos como relleno para formular resinas resol destinadas a la fabricación de contrachapados y aglomerados (Chung-Yun y Qiqing, 1989; Singh y Chawla, 1991; Danielson y Simonson, 1998). La reducción del contenido de fenol por su elevado coste y toxicidad en las resinas fenólicas supuso la incorporación en su lugar de lignina Kraft (Falkehag, 1975; Dolenko y Clarke,

1978; Cook y Sellers, 1989; Pranda y col., 1991; Danielson y Simonson, 1998), lignina organosolv (Nimz y col., 1983; Cook y Sellers, 1989) o lignosulfonato (Singh y Chawla, 1991). Debido a la baja reactividad de la lignina hacia el formaldehído durante la formulación de estas resinas se comenzó a estudiar la incorporación de dicho polímero natural previamente modificado por hidroximetilación o por fenolación. La mayoría de los autores plantean la incorporación de lignina organosolv hidroximetilada en las resinas resol (Frollini y col., 1994; Vázquez y col., 1997; Benar y col., 1999; Gonçalves y col., 2001). Los estudios con lignina Kraft o lignosulfonatos están menos extendidos (Enkvist, 1975; Wennerblom y Karlsson, 1976; Peng, 1994; Olivares y col., 1995; Danielson y Simonson, 1998). La lignina, como componente de la resina, puede reaccionar con el formaldehído y con el fenol. Con el aumento de temperatura, los grupos hidroximetilos reaccionan en las posiciones libres de otras unidades de lignina o de fenol para formar puentes metilénicos.

La síntesis de resinas resol con lignina modificada consta de tres etapas. En la primera se produce la adición de los fragmentos de lignina en posiciones *orto* del anillo aromático para obtener 3- ó 5-hidroximetilfenol derivados. Esta etapa de formación del aducto está seguida por la condensación entre los grupos hidroxilo de la lignina hidroximetilada y otros fragmentos de lignina (etapa de polimerización). A la temperatura de curado se forma un entrecruzado molecular tridimensional que termina por conferirle al material (adhesivo) un estado sólido, rígido.

La primera etapa de mezcla y reacción suele realizarse con agitación constante y a reflujo (Wooten y col., 1988; Astarloa y col., 2000a). A la hora de mezclar los reactivos se suele ajustar el pH de la mezcla inicial a valores de 8 o superiores (Astarloa y col., 2000b). Otros autores se limitan a adicionar la cantidad de catalizador necesaria sin ajustar el pH (Klasnja y Kopitovic, 1992; Manfredi y col., 1999). Esta etapa, donde tiene lugar la formación del aducto, se puede llevar a cabo a una temperatura de 160 °C durante 2 h (Nada y col., 1987), aunque habitualmente se realiza en un intervalo de 40-80 °C y en tiempos de 2 a 4 h (Krzysik y Young, 1986; Olivares y col., 1995; Gardziella y col., 2000).

Las dosificaciones de reactivos varían entre 2:3-1:1 para las relaciones molares lignina/fenol (L/P), 1:1-3:1 para las relaciones molares formaldehído/fenol (F/P) y 0,01:1-1:1 para las relaciones molares hidróxido sódico/fenol (S/P) (Gardziella y col., 2000). Para regular el contenido en sólidos se añade el agua suficiente para obtener un porcentaje de

aquél comprendido entre el 38 y 44,8 %. Con ello se logra además la disolución de todos los reactivos.

Cuando se eleva el porcentaje de lignina sustituido, aumenta la viscosidad de las resinas LPF, al igual que lo hace su solubilidad en disolventes orgánicos. O lo que es lo mismo, se produce un mejor entrecruzamiento entre el grupo fenol-lignina con el formaldehído. Otra de las propiedades que se ve afectada por la incorporación de lignina a la reacción es la resistencia mecánica del adhesivo. Así, la resina modificada tiene peores propiedades en este sentido que la resina sin modificar. Por lo tanto, la resistencia mecánica del adhesivo disminuye con el porcentaje de lignina añadido (Pranda y col., 1991).

Olivares y col. (1988) consiguieron obtener resinas para contrachapados con un grado de sustitución de lignina Kraft del 20 %. Las propiedades mecánicas del contrachapado así obtenido fueron mejores que las de una resina resol convencional. Klasnja y Kopitovic (1992) alcanzaron sustituciones superiores al 50 % con lignina Kraft y lignosulfonatos mientras que otros autores que emplearon lignina organosolv llegaron a sustituciones de entre un 20 y un 40 % (Vázquez y col., 1995). En ambos casos, la aplicación de las resinas sintetizadas se centró en la preparación de adhesivos para tableros contrachapados.

La adición del formaldehído puede realizarse en distintos momentos de la reacción, lo que influye notablemente sobre las propiedades finales del prepolímero. Algunos autores dividen la cantidad de formaldehído a añadir en tres fracciones y las incorporan al principio de la reacción, cuando se alcanzan los 65 °C y a partir de los 80 °C (Pranda y col., 1991; Olivares y col., 1995; Sarkar y Adhikari, 2000). La adición del catalizador también se puede realizar por etapas en función de las temperaturas de reacción (Pranda y col., 1991; Olivares y col., 1995; Benar y col., 1999).

En la segunda etapa de la síntesis de la resina tiene lugar la formación de la red polimérica, de ahí su nombre: polimerización. Las temperaturas de reacción suelen ser de 85-95 °C y los tiempos oscilan entre 2 y 7 h (Olivares y col., 1995). Algunos autores realizan al final de la reacción de polimerización una destilación a vacío a 75-80 °C, previa

neutralización de la resina con ácido bórico hasta pH 6,8-7 (Nada y col., 1987; Manfredi y col., 1999).

Las resinas así obtenidas presentan viscosidades, medidas a 20 °C, comprendidas entre 150 y 450 cP (Nada y col., 1987; Vázquez y col., 1995; Benar y col., 1999). En algunos casos, se superan los 500 cP (Klasnja y Kopitovic, 1992; Vázquez y col., 1997; Danielson y Simonson, 1998). El contenido en sólidos oscila entre un 38 y un 55 % (Chung-Yung y Qiqing, 1989; Lorenz y Christiansen, 1995; Olivares y col., 1995; Vázquez y col., 1997). Por otra parte, el contenido de fenol libre es inferior al 0,5 % (Gardziella y col., 2000) y el del formaldehído libre menor de un 1 % (Wang y col., 1995). Finalmente, el tiempo de gelificación suele estar entre 17 y 30 min a 100 °C. En la Tabla 2.9 se recoge la caracterización de varias resinas ligno-fenólicas formuladas con distintos tipos de lignina en sustitución del fenol.

Tabla 2.9. Caracterización de resinas ligno-fenólicas.

Tipo de lignosulfonato en la resina LPF	SS ¹ (%)	Alcalinidad (%)	pH	F _L ² (%)	t _{gel} (min)
Lignosulfonato sódico (Borresperse) [®]	43,6	4,9	11,0	0,09	19,0 (125 °C)
Lignosulfonato sódico (Reebax) [®]	44,1	5,3	10,6	0,11	5,6 (121 °C)
Lignosulfonato cálcico (Lignosite 100) [®]	43,7	4,7	10,7	0,17	5,4 (121 °C)
Lignosulfonato sodio-amonio (Tembind) [®]	43,8	7,7	10,6	0,03	19,1 (100 °C)
Lignina Kraft, UF. (CELCO-ARAUCO)	43,7	5,3	10,5	0,28	18,3 (100 °C)

Fte: Olivares y col., 1995.

¹ Sólidos totales en la resina.

² Formaldehído libre.

2.3.2. Formulación de novolacas

La síntesis de resinas novolaca con incorporación de lignina modificada se fundamenta en los mismos procedimientos operativos que los empleados en las resinas novolacas convencionales. El primer paso del proceso, que consta de tres etapas, consiste en la adición del fenol en posición *orto* y *para* respecto a su grupo hidroxilo en la cadena propánica de la lignina. Esta etapa de formación del aducto está seguida por la condensación y polimerización de los fragmentos de lignina modificada y del fenol presente con el formaldehído. En la última etapa, se destila a vacío de forma controlada para eliminar, por una parte, el alto contenido de agua, que potencia las propiedades de plasticidad del polímero y, por otra, el fenol libre, por cuestiones de especificaciones. En la formulación de resinas novolacas termoestables es necesario la adición de un aditivo (paraformaldehído o HMTA) durante la etapa de curado para obtener un material rígido, con un elevado grado de entrecruzamiento de su red polimérica.

Las resinas novolacas, a diferencia de las resinas resol, pueden incorporar como sustituto del fenol no sólo lignina (Kharade y Kale, 1998; Santos y Curvelo, 2001) sino una gran diversidad de materiales naturales. Cabe mencionar al respecto las lejías negras procedentes de diferentes vegetales (Oprea y col., 1988; Nada y col., 1999; Lee y col., 2000), la madera en forma de harina (Maldas y Shiraishi, 1997; Alma y Shiraishi, 1998) e incluso la corteza de madera (Alma y col., 1996).

La metodología para sintetizar las resinas novolacas con incorporación de materiales naturales varía según los autores. La mayoría de las formulaciones se lleva a cabo en dos etapas. En la primera de ellas, en la que se forma el aducto, los intervalos de temperatura empleados, con ácido sulfúrico como catalizador, están comprendidos entre 60 y 90 °C; el tiempo de reacción es de 1 h (Oprea y col., 1988; Kharade y Kale, 1998). Cuando se emplea ácido oxálico la temperatura es de 165 °C y el tiempo de reacción de 2 h (Nada y col., 1999). Durante la segunda etapa, de polimerización, se distinguen dos niveles de temperatura, entre 70 y 90 °C (Alma y Shiraishi, 1998; Nada y col., 1999) y por encima de los 90 °C (Oprea y col., 1988; Kharade y Kale, 1998; Lee y col., 2000). El tiempo de polimerización es muy variado y puede ir desde 0,25 hasta 8 h. La finalización de la formulación de la resina, por lo general, es función del fenol libre deseado o del punto de gota.

Las relaciones molares lignina/fenol (L/P) se mueven en el intervalo 9:1-1:1 mientras que las relaciones molares formaldehído/fenol (F/P) se sitúan entre 0,65:1 y 0,9:1 (Oprea y col., 1988; Kharade y Kale, 1998; Nada y col., 1999; Lee y col., 2000). La viscosidad de las resinas ligno-fenólicas aumenta con el porcentaje de lignina sustituido. Es decir, su “longitud de colada” se resiente (Kharade y Kale, 1998). Las propiedades mecánicas y dieléctricas de la resina también están influidas por la incorporación creciente de lignina al disminuir y aumentar, respectivamente. Lo mismo sucede con su degradabilidad, que se ve potenciada por el contenido de lignina en la resina. El tiempo de gelificación, según Vázquez y col. (1994) y Danielson y Simonson (1998), se incrementa de 25 a 36 min al incorporar lignina en la formulación de la resina. Otros autores, como Kharade y Kale (1998), consideran, por el contrario, que la presencia de lignina no influye sobre el tiempo de gelificación.

2.4. CURADO DE LAS RESINAS

El curado de las resinas consiste en el aumento del tamaño de sus moléculas a través de procesos de alargamiento, ramificación y entrecruzamiento de las cadenas hidrocarbonadas para formar una red tridimensional de elevado peso molecular.

El curado de las resinas termoestables es una de las etapas más importantes en el desarrollo de las propiedades de las resinas fenólicas. Es necesario caracterizar su curado conforme avanza el entrecruzamiento del polímero. Para ello, se dispone de técnicas tales como el análisis calorimétrico de barrido diferencial (DSC), que aporta información acerca de los cambios entálpicos de la reacción de curado (Barton, 1973; Sebenik y col., 1974; Kay y Westwood, 1975; Kazayawoko y col., 1992a y 1992b; Barry y col., 1993; Matuana y col., 1993; Montserrat y col., 1995a; Cadenato y col., 1997; Park y col., 2000c), o el análisis mediante espectroscopía infrarroja (FTIR), que permite conocer el mecanismo del proceso (Piccolo y col., 1997). En este caso se habla de curado “químico”. El análisis (termo)mecánico-dinámico o DMA (Myers y col., 1991; Follensbee y col., 1993), el análisis termo-mecánico (estático) o TMA (Waage y col., 1991), las medidas reológicas (Peng y Riedl, 1994), etc., son técnicas que se utilizan para determinar los cambios de rigidez que experimenta el material; se obtienen diagramas TTT (tiempo-temperatura-transformación) para predecir el comportamiento del material, como posteriormente se

comentará. Se trata en esta ocasión del llamado curado “mecánico”. En realidad, el curado es un único proceso, si bien, según las técnicas aplicadas para seguir su evolución, se distingue entre los términos químico y mecánico. Para tener una visión global del curado, se suele combinar dicha caracterización con modelos cinéticos al efecto, de tal forma que el proceso se pueda expresar en función de las variables de la formulación para los diferentes perfiles de temperatura-tiempo de la operación. El curado, por otra parte, determina la bondad de una resina, sintetizada en unas condiciones dadas, con vistas a su aplicación final (Provdor, 1989).

El curado de las resinas resol, líquidas una vez formuladas, da lugar a un producto sólido. Si se parte de una resina novolaca, sólida, su curado conduce a un nuevo sólido, esta vez no soluble ni fusible, al igual que la resina resol curada. En la Tabla 2.10 se recogen las propiedades de varias resinas fenol-formaldehído una vez sometidas al proceso de curado.

Tabla 2.10. Propiedades de las resinas fenol-formaldehído para algunas aplicaciones.

Compuesto	PF	PF	PF
Tipo de resina	Termoestable	Termoestable	Termoestable
Modificación	Relleno de cuerda	Relleno de celulosa	Moldeo
Forma	Láminas	Láminas	Tubos, otros
Fabricación	Moldeo a presión	Moldeo a presión	Calentamiento
<u>Propiedades eléctricas</u>			
Resistividad-Ω-cm	10 ¹¹ -10 ¹²	10 ¹¹ -10 ¹³	1,0-7·10 ¹²
Constante dieléctrica, 60 cp	7-10	5-9	6,5-7,5
<u>Propiedades mecánicas</u>			
Modulo Elástico, 10 ³ psi	900-1.300	800-1.200	4-5
Resistencia Tensión, psi	6.000-9.000	6.500-8.500	6.000-9.000
Dureza Rockwell	-	M 110 - M 120	M 93 - M 120
<u>Propiedades térmicas</u>			
Calor específico, cal/g	-	0,35-0,40	-
<u>Resistencia química</u>			
Álcalis fuertes	Pobre	Pobre	Pobre
Alcoholes	Buena	Buena	Buena
Ésteres	Media o buena	Media o buena	Media o buena
Hidrocarburos alifáticos	Media o buena	Excelente	Media o buena
Hidrocarburos aromáticos	Media o buena	Excelente	Excelente
Aceites	Buena	Excelente	Excelente

2.4.1. Descripción del proceso

El curado es un proceso complejo que tiene lugar en varias etapas, como muestra la Figura 2.12. En primer lugar, al someter al prepolímero formulado (etapa A) a la acción del calor, sus cadenas lineales empiezan a crecer y a ramificarse simultáneamente, alcanzando el material la etapa B, es decir, el momento previo al punto de gel o de gelificación. Conforme la reacción prosigue, el peso molecular se incrementa rápidamente al continuar la condensación de cadenas entre sí. Finalmente, se produce el entrecruzamiento completo o etapa C del polímero termoestable. La transformación irreversible de líquido viscoso a gel elástico, momento en el que ya se podría identificar una red polimérica, se denomina punto de gelificación. Es decir, en este punto coexisten en equilibrio el líquido viscoso y el gel elástico.

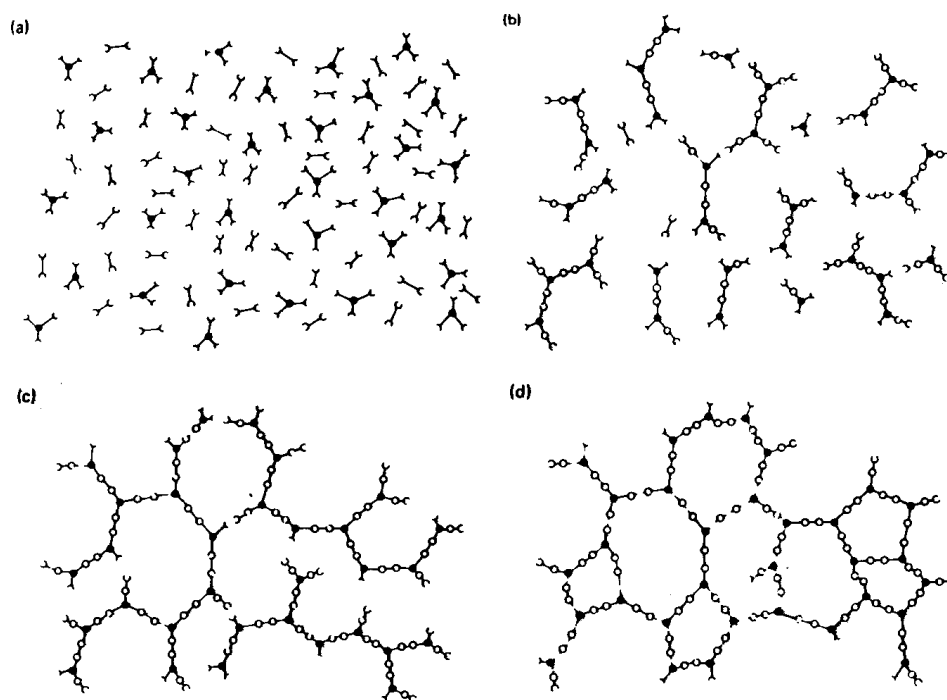


Figura 2.12. Representación de las distintas etapas del curado.

La *gelificación*, que es una característica de los polímeros termoestables, tiene lugar en una primera etapa perfectamente definida y depende de la funcionalidad, reactividad y estequiometría de los reactantes. Esta etapa no puede ser detectada por técnicas sensibles sólo a la reacción química, como por ejemplo la calorimetría de barrido diferencial (DSC) o la termogravimetría (TGA), sino que su seguimiento se debe realizar

mediante técnicas capaces de determinar cambios físicos en el sistema; tal es el caso de los ensayos termomecánicos (TMA) y dinámico mecánicos (DMA). Después del punto de gelificación, la reacción continúa su progresión, produciéndose un aumento del entrecruzamiento tal, que se forma un sólido insoluble, sin posibilidad de fusión, constituido por una red infinita tridimensional.

La *vitrificación*, que consiste en la transformación de un líquido viscoso, de un gel elástico o de ambos estados en una estructura cristalina, tiene lugar cuando se alcanza la temperatura de transición vítrea (T_g). Durante la vitrificación se produce la práctica interrupción del curado, ya que en el estado cristalino dicho proceso es extremadamente lento. La causa de esta disminución se debe a que la cinética del proceso global pasa a estar controlada por la difusión en lugar de por la reacción química.

La gelificación y la vitrificación son los dos fenómenos que experimenta toda resina termoestable durante su curado. Aun así, las condiciones de curado de una resina resol y una novolaca difieren entre sí, tanto por su distinta naturaleza y consistencia, líquida y sólida, respectivamente, como por la presencia de HMTA en el segundo caso.

La identificación de estos fenómenos en el polímero es fundamental para decidir cómo curarlo. Los diagramas de curado son una herramienta muy útil por toda la información que aportan sobre el estado físico de la resina; se distinguen tres tipos de diagramas. El primero de ellos, el más extendido, es el diagrama de tiempo-temperatura-transformación (TTT), el cual fue desarrollado por Gillham (1980) y Enns y col. (1981). En este tipo de diagrama se pueden identificar las curvas de conversión y el intervalo de temperaturas que conducen a la gelificación o vitrificación del polímero. El diagrama TTT también permite conocer la temperatura de transición vítrea de la resina, la temperatura de transición vítrea gel, la cual es la temperatura a la cual la gelificación y la vitrificación ocurren simultáneamente, la temperatura de transición vítrea del polímero cuando cura completamente, y el par tiempo-temperatura de un ciclo de curado.

En la Figura 2.13 se muestra un diagrama TTT, el cual puede ser generado mediante medidas con DMA o TBA (“Torsión Braid Analysis” o análisis de torsión-cizalla). Se puede observar que a temperaturas inferiores (T_{c0}) a la de transición vítrea de la resina, la reacción transcurre muy lentamente. T_{c0} sirve para definir la temperatura a la cual la resina se puede

almacenar sin que la reacción prosiga. Entre T_{c0} y $T_{c,gel}$ la resina líquida reacciona hasta alcanzar la temperatura de transición vítrea, que coincide con la temperatura de curado, momento en que comienza la etapa de vitrificación. En este caso, la reacción está controlada por la difusión. Por ello, a $T_{c,gel}$ se la conoce como la temperatura de curado en la cual vitrificación y gelificación se producen simultáneamente.

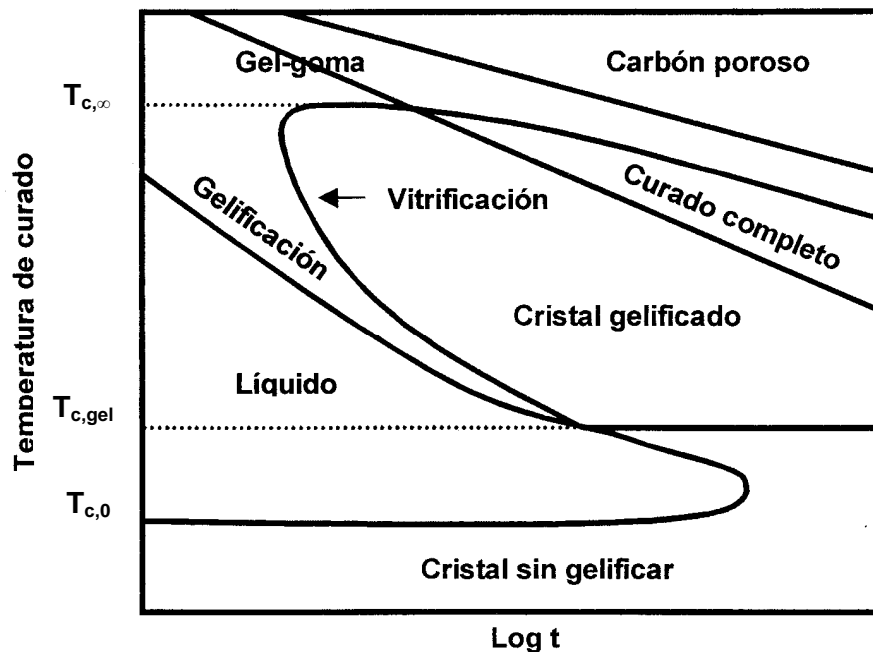


Figura 2.13. Diagrama de tiempo-temperatura-transformación (TTT).

En el intervalo $T_{c,gel}$ - $T_{c,∞}$ el fenómeno de gelificación precede al de vitrificación, de manera que la resina se entrecruza formando una red, la cual crece conforme se alcanza la temperatura de transición vítrea, que coincide con la temperatura de curado. Por encima de $T_{c,∞}$, temperatura mínima de curado que se requiere para completar el proceso, la resina permanece con una consistencia gomosa después de la gelificación, si no se produce otra reacción, como puede ser el entrecruzamiento oxidativo del polímero.

Otro diagrama que permite analizar el curado de un polímero termoestable es el de conversión-temperatura-transformación (CTT), desarrollado por Adabbo y Williams en 1982. En este diagrama se relacionan entre sí la conversión química de la resina, la temperatura de transición vítrea y la transformación estructural debida al curado. Finalmente, está el diagrama transición vítrea-temperatura-propiedad (T_g TP). El planteamiento de este diagrama difiere de los otros dos anteriores porque relaciona las propiedades finales del polímero con

las temperaturas de curado y de transición vítrea.

El diagrama TTT es una herramienta muy útil para el estudio de estos fenómenos (Ramis y Salla, 1995; Cadenato y col., 1997). Yang y Lee (1987) establecieron el tiempo de gel (t_{gel}) de resinas de poliéster por viscosimetría y el grado de gelificación (α_{gel}) alcanzado por calorimetría. Mijovic y col. (1993) emplearon la técnica de espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier para determinar el α_{gel} . Riesen y Sommerauer (1983) calcularon el tiempo de gel de una resina epoxi aplicando una fuerza periódica mediante un TMA. El grado de conversión del gel se midió por DSC. Hofmann y Glasser (1990), también con resinas epoxi, calcularon el t_{gel} por análisis mecánico-dinámico (DMA). Una de las dos metodologías más empleadas en la determinación de la temperatura de transición vítrea consiste en curar el material a diferentes tiempos y temperaturas. El grado de conversión se establece por DSC a partir del calor residual del curado. Así se puede construir una única curva “maestra” que relacione T_g con la conversión de curado. El segundo método se basa en el seguimiento del curado de la resina por técnicas sensibles a los cambios físicos que experimenta la resina merced a su vitrificación; es el caso del TBA (análisis de torsión-cizalladura) o del DMA, donde el tiempo de vitrificación es medido directamente como el tiempo que necesita el material para alcanzar el valor máximo de $\tan \delta$ (cociente entre el módulo de almacenaje y el módulo de pérdida) a una temperatura dada.

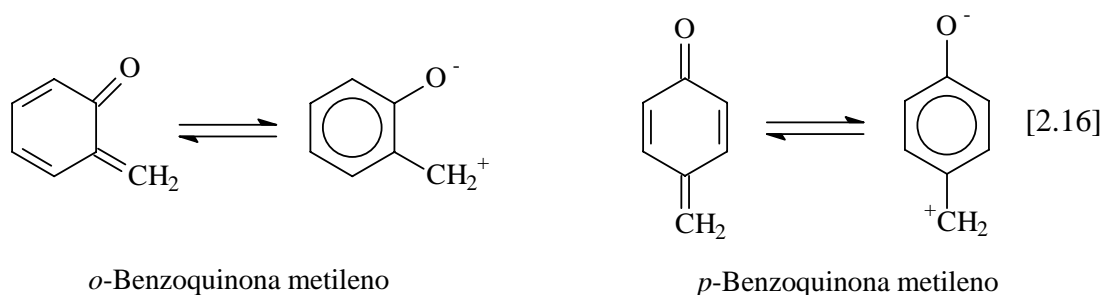
Todas estas técnicas analíticas se han utilizado profusamente con resinas epoxi. Sin embargo, su campo de aplicación a las resinas fenólicas es todavía incipiente. Ni que decir tiene, que si estas resinas incorporan lignina, las técnicas citadas están por ensayar. Por tanto, la aplicación de toda esta parte analítica al curado de las resinas ligno-fenol-formaldehído, resulta de todo punto original.

2.4.1.1. Reacción de entrecruzamiento de resol

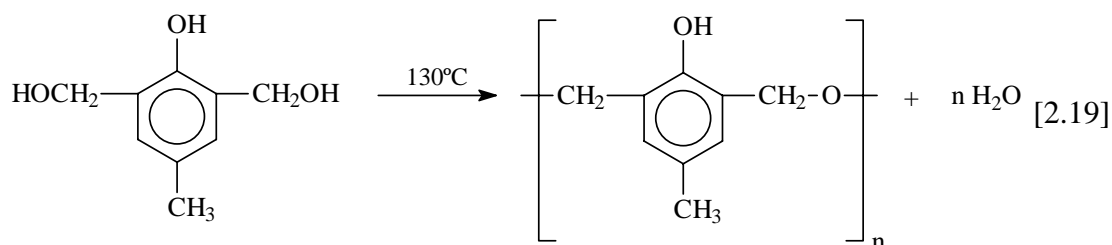
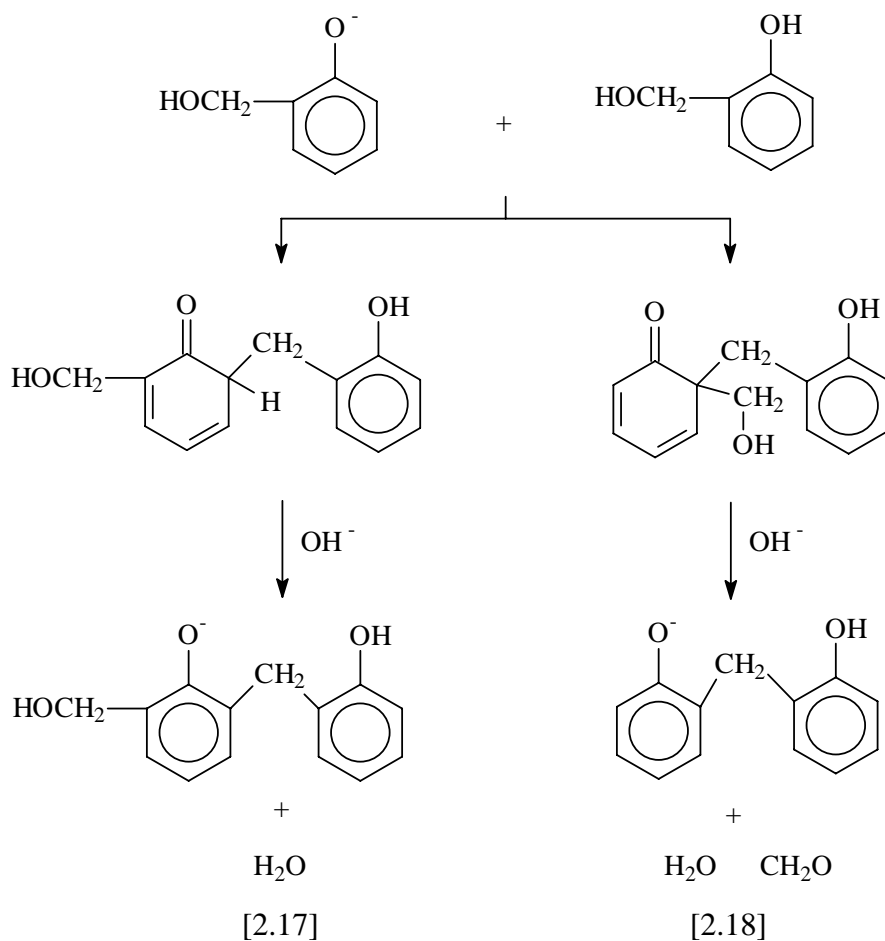
La resina *resol* es un prepolímero termoestable que no necesita agentes o aditivos para el curado de la misma. La preparación de adhesivos a partir de estas resinas se basa en el curado térmico del prepolímero por policondensación. Hay resoles especiales a los que se les adiciona ésteres de ácidos carboxílicos, anhídridos, amidas o carbonatos para

acelerar su proceso del curado. Durante el curado, el peso molecular del prepolímero aumenta hasta dar lugar a un gel (intermedio de la etapa-B), el cual no es muy soluble en el medio de reacción (agua o alcohol). Mientras el disolvente se volatiliza durante el calentamiento, la resina resol evoluciona hasta llegar a ser sólida, rígida.

El mecanismo del proceso de entrecruzamiento de las resinas resol es a través de CH_2 -quinona (MQ) como intermedio de reacción (Von Euler, 1942; Hultzs, 1948). La estructura de los MQ (*orto* o *para*) se puede expresar como un híbrido de resonancia entre la estructura quinoide y la bencenoide (tautomería ceto-enólica), tal como se describe seguidamente:



Hultzs propone que las MQ se obtienen durante el curado a partir de éteres dibencílicos. Sin embargo, von Euler sugiere la generación directa de MQ a partir de fenoles hidroximetilados. Las reacciones más importantes de entrecruzamiento en el intervalo de temperaturas 130-180 °C se producen vía ión carbonio, como indican los esquemas [2.17], [2.18] y [2.19].



2.4.1.2. Reacción de entrecruzamiento de novolaca con HMTA

La resina *novolaca* es un prepolímero termoplástico que requiere un agente para su curado térmico. De esta forma, se obtiene el polímero termoestable. Los agentes de curado habitualmente más empleados son la hexametilentetramina (HMTA) y el paraformaldehído. Otros tipos de resinas novolacas menos comunes emplean, además de HMTA, resoles sólidas, bismetilo de cresol, bisoxazolina y bisbenzoxacina.

El curado de la novolaca en polvo mezclada con HMTA experimenta una primera etapa de fusión durante su calentamiento. A continuación, el prepolímero adquiere un aspecto elástico y, según se incrementa su módulo, aumenta su rigidez y su densidad de entrecruzamiento. El curado de la resina implica la descomposición térmica del HMTA en amoníaco, que se libera, y formaldehído, que reacciona con la novolaca, contribuyendo a potenciar su entrecruzamiento. Otros compuestos intermedios que se han identificado en la reacción del HMTA con el fenol, ya sea tal cual o con dos moléculas del mismo unidas por un enlace metilénico, son bencilaminas, benzoxacinas y azometinos (Sojka y col., 1981). La presencia de agua en pequeñas cantidades en las novolacas causan la hidrólisis de la HMTA en α -aminoalcoholes, los cuales interaccionan con el fenol para formar cadenas de moléculas que contienen bencilaminas secundarias y terciarias, de acuerdo con la reacción de Mannich. A elevadas temperaturas, los grupos bencilamina experimentan reacciones de descomposición (Gardziella y col., 2000).

2.4.1.3. Reacción de entrecruzamiento de la resina ligno-fenol-formaldehído

Las resinas ligno-resol no requieren la presencia de ningún agente de curado para producir su entrecruzamiento (Figura 2.14). El curado se suele llevar a cabo entre 100 y 200 °C y consta de dos etapas: gelificación y vitrificación. En el punto de gelificación el sistema pierde su fluidez debido a la insolubilidad que presenta el polímero en cualquier disolvente a elevadas temperaturas.

Esta etapa de gelificación corresponde a la formación de una red infinita constituida por macromoléculas entrecruzadas. Esto ocurre cuando el grado de curado se encuentra entre el 55 y el 80 % de su extensión. En la etapa de vitrificación, previa a la finalización del curado, se produce la transformación del líquido viscoso, del gel elástico o de ambos estados en una estructura cristalina, tal como se adelantó para las resinas convencionales, sin lignina. Se ha observado que durante el proceso de curado los puentes metilénicos son las uniones termodinámicamente más estables. La incorporación de lignina en las resinas requiere un mayor tiempo de curado que las resinas resoles puras, ya que la reactividad de la lignina es mucho menor que la del fenol, reactivo parcialmente sustituido.

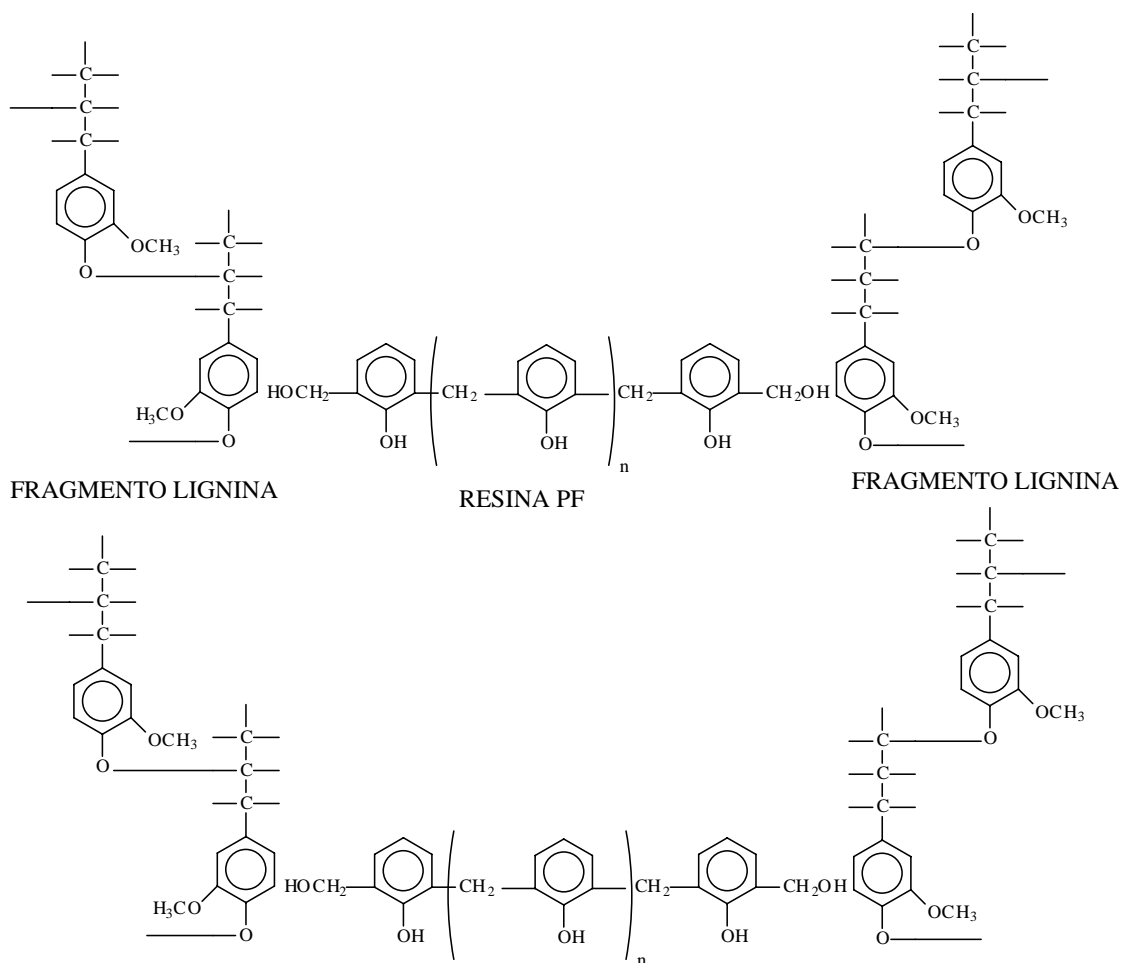


Figura 2.14. Copolimerización de la lignina con resinas PF resol.

2.4.2. Análisis térmico del proceso

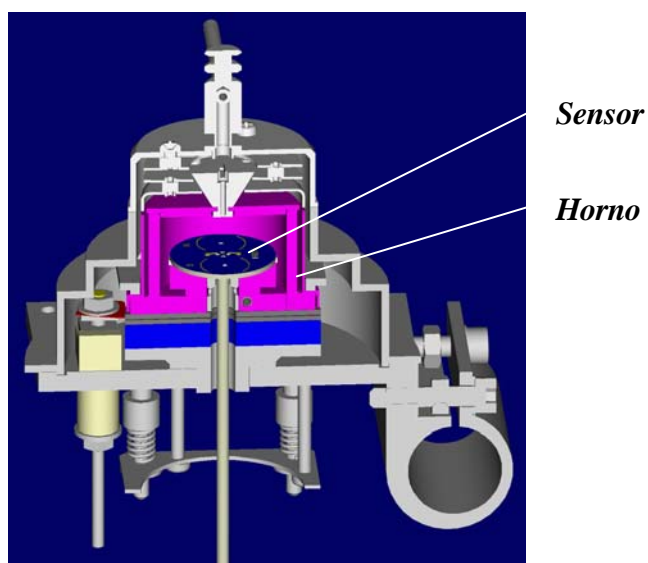
Las técnicas termoanalíticas están siendo en la actualidad ampliamente utilizadas en la caracterización de materiales poliméricos. El análisis térmico abarca todos los métodos de medida basados en el cambio, con la temperatura, de una propiedad física/mecánica del material. En la Tabla 2.11 se recogen las técnicas más importantes, indicándose la propiedad que se mide en cada caso. Aunque en este trabajo sólo se han empleado dos de las técnicas enumeradas, DSC y TMA, se ha optado por ofrecer una visión global de las posibilidades del análisis térmico en el estudio de este tipo de polímeros, de ahí la breve descripción que se efectúa, también, en torno al resto de métodos reseñados.

Tabla 2.11. Técnicas de análisis térmico.

Técnica	Acrónimo	Propiedad
Análisis térmico diferencial	DTA	Temperatura
Calorimetría de barrido diferencial	DSC	Entalpía
Termogravimetría	TGA	Masa
Análisis termomecánico	TMA	Elongación
Análisis mecánico dinámico	DMA	Viscoelasticidad
Relajación dieléctrica	DETA	Constante dieléctrica

En el caso de los polímeros termoestables, las dos técnicas más ampliamente utilizadas para abordar el estudio de su curado son el *análisis térmico diferencial* (DTA) y la *calorimetría de barrido diferencial* (DSC). Estas dos técnicas miden los cambios de energía que experimenta la muestra con la temperatura, de ahí su enorme versatilidad; todas estas variaciones químicas o físicas están asociadas a un cambio energético del polímero.

El fundamento del DSC se basa en la medida de la diferencia de flujo de calor entre un crisol vacío o de referencia y un crisol con la muestra objeto de estudio. Dichas muestras (blanco y muestra problema) se encuentran en un único horno (ver Figura 2.15), sometidas ambas al mismo programa de temperatura (isotermo o dinámico) y de tiempo.

**Figura 2.15.** Representación esquemática del horno del DSC empleado.

La técnica DTA es solamente cualitativa, puesto que, como no se conoce la evolución de la conductividad térmica de la muestra durante la transición, no puede establecerse una proporcionalidad entre ΔT y la variación de energía implicada (entalpía). La DSC es una técnica mucho más interesante porque cuantifica la variación de energía asociada a una transición.

En la Figura 2.16 se representa un termograma de un material que experimenta una transición energética. Antes de la transición ΔT debe ser cero, puesto que ambos materiales, muestra y referencia, se calientan a igual velocidad. Cuando el material experimenta una transición energética, su temperatura permanecerá constante hasta que el proceso se complete, ya que la energía que recibe se emplea en la transición. Como la temperatura de la muestra de referencia continúa aumentando, se produce una diferencia de temperatura entre ambos crisoles. Al final de la transición las dos temperaturas vuelven a igualarse y de nuevo $\Delta T = 0$.

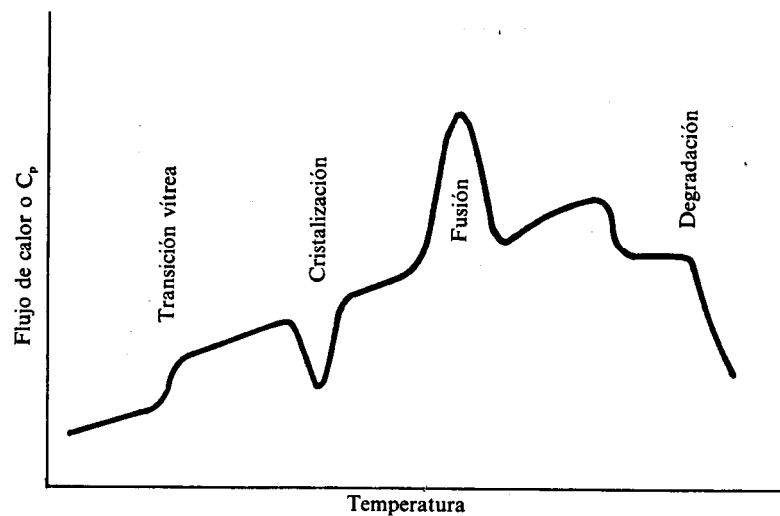


Figura 2.16. Termograma tipo de un DSC (Llorente y Horta, 1991).

El *análisis termogravimétrico* se basa en detectar los cambios en la masa de la muestra a lo largo del proceso. Los ensayos se realizan variando la temperatura con una cierta velocidad de calentamiento o con un programa preestablecido para un tiempo dado. En el caso de querer conocer el gradiente de la variación de peso con la temperatura o el tiempo, es necesario el empleo de otra técnica, conocida como análisis termogravimétrico diferencial (DTG).

En todo análisis termogravimétrico el elemento o componente fundamental del equipo es la termobalanza para la medida del peso de la muestra. La muestra se coloca en uno de los platos de la balanza, dentro de un horno. La variación de peso se registra en continuo automáticamente.

Los cambios de peso que experimenta la muestra, generalmente pérdidas, pueden ser debidos a una amplia variedad de causas, lo que implica estudios de muy diversa índole. En la Tabla 2.12 se presentan los estudios más importantes que se pueden llevar a cabo mediante TGA.

Tabla 2.12. Aplicaciones básicas del TGA.

-
- Control de calidad. Efecto de aditivos.
 - Estabilidad térmica en atmósfera inerte.
 - Oxidación en aire o atmósfera rica en oxígeno.
 - Degradación térmica de polímeros.
 - Estudios de la cinética de degradación y análisis de los productos producidos.
-

El *análisis termomecánico* se basa en el estudio de los cambios dimensionales que experimentan las muestras en función del tiempo, la temperatura y la fuerza a la que es sometida, dentro de una atmósfera controlada. En la Figura 2.17 se representa de manera esquemática el equipo.

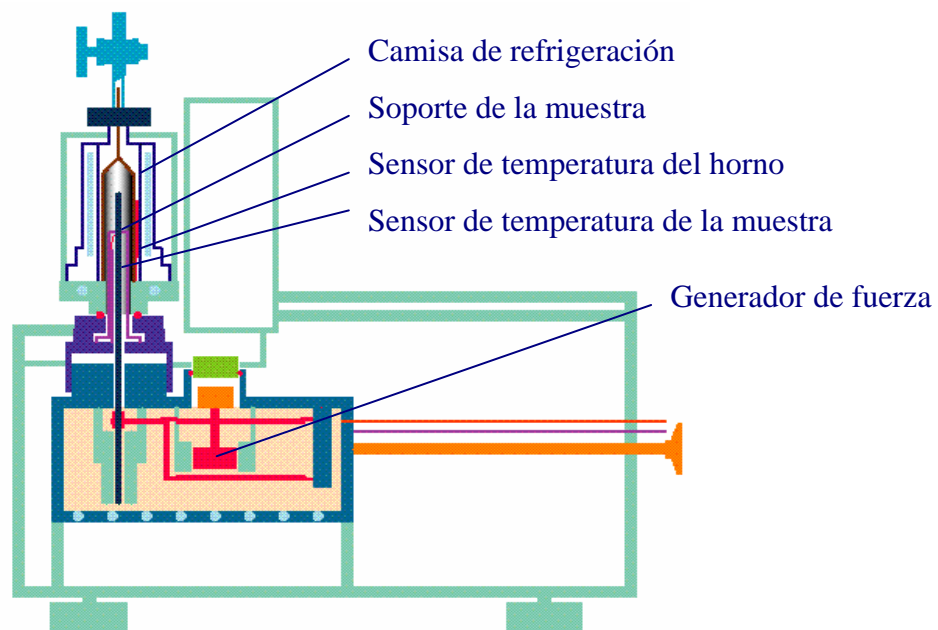


Figura 2.17. Esquema de la sección de un TMA.

Se pueden realizar diferentes tipos de ensayos según la geometría de la muestra y el tipo de sonda empleada. En la Figura 2.18 se muestran diferentes sondas. La sonda A se utiliza para medidas de expansión (coeficientes de dilatación lineal). El cabezal B se emplea para ensayos de compresión, mientras que el sistema de mordazas C permite realizar medidas de tensión. La sonda D se emplea para ensayos de flexión (módulo de Young) y la E se usa en estudios de dilatometría.

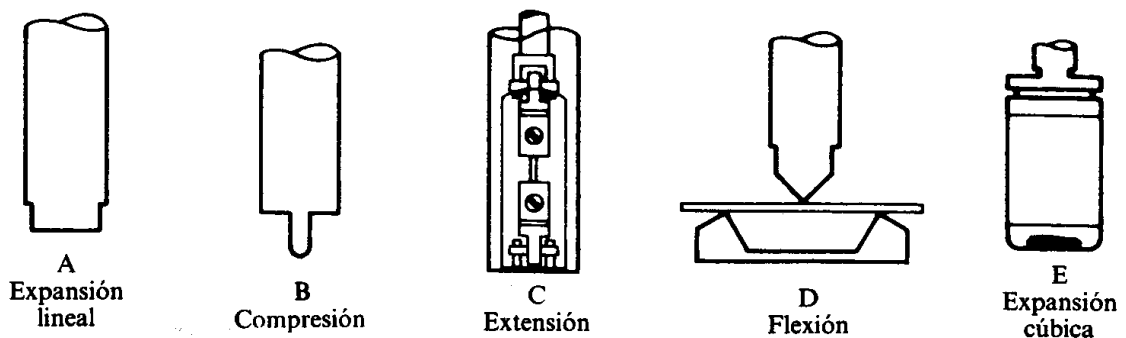


Figura 2.18. Diferentes tipos de sondas de cuarzo para medidas con TMA (Llorente y Horta, 1991).

El *análisis mecánico dinámico* consiste en someter a la muestra a una pequeña deformación cíclica continuada. Debido a que los materiales poliméricos se caracterizan por sus propiedades viscoelásticas, si la frecuencia de la tensión que produce la deformación es alta o la temperatura es baja, las cadenas moleculares del polímero no tienen tiempo suficiente para relajarse, de modo que se crea una diferencia de fase entre la tensión aplicada al material (σ) y la deformación que se produce en el mismo (γ). Esta técnica mide justamente esta diferencia de fase.

La *relajación dieléctrica* consiste en someter a la muestra a un campo eléctrico variable, de forma cíclica, de tal modo que los dipolos se vean inducidos a seguir su influencia, cambiando la dirección al hacerlo el campo. Si la temperatura es demasiado baja o la frecuencia es muy alta, los dipolos no pueden seguir el campo, produciéndose una diferencia de fase, similar a la que se origina en el DMA, aunque aquí es entre el campo eléctrico y la polarización.

2.4.3. Cinética del proceso

Para la determinación de la cinética del curado de las resinas existen diferentes metodologías. La herramienta más empleada para el análisis del curado en materiales termoestables es la calorimetría de barrido diferencial (DSC). Esta técnica es útil porque permite establecer el comportamiento del curado en función de la temperatura, así como medir cuantitativamente las variaciones de entalpía asociadas al proceso. Los parámetros cinéticos del curado se pueden obtener por DSC aplicando diversos métodos, isotermos o dinámicos.

2.4.3.1. Método isoterma

Este método relaciona el tiempo de curado a temperatura constante; está recomendado para el modelado y la caracterización cinética del curado. A la mayoría de las resinas termoestables se les puede aplicar cinéticas de orden n y autocatalizadas. La velocidad de una reacción de orden n se puede expresar como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) = k \cdot (1 - \alpha)^n \quad [2.20]$$

En esta expresión α representa el grado de curado. La constante de velocidad (k) y el orden de reacción (n) se obtienen a partir de la ordenada en el origen y la pendiente, respectivamente, de la función resultante de representar $\log (d\alpha/dt)$ frente a $\log (1-\alpha)$.

En el caso de una reacción autocatalizada, la velocidad de reacción viene definida por la expresión [2.21]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot \alpha^m \cdot (1 - \alpha)^n \quad [2.21]$$

donde m y n son los ordenes de reacción. Tomando logaritmos en la ecuación [2.21] se obtiene:

$$\log\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \log k + \log \alpha^m \cdot (1-\alpha)^n = \log k + n \cdot \log \alpha^{m/n} \cdot (1-\alpha) \quad [2.22]$$

Esta ecuación se puede resolver por regresión lineal, representando $\log (d\alpha/dt)$ frente a $\log \alpha^{m/n} (1-\alpha)$. De la pendiente se obtiene el orden de reacción, n , y de la ordenada en el origen el $\log k$. Sustituyendo n y k en la ecuación [2.22] se determina el valor de m .

Para aplicar el método isoterma se necesita conocer dos parámetros fundamentales, $d\alpha/dt$ y α , que se obtienen del termograma. La velocidad de reacción (r) para un tiempo dado se calcula dividiendo la altura de pico para ese tiempo t (dH/dt) por el calor total de reacción, ΔH_o .

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{(dH/dt)}{\Delta H_o} \right) \quad [2.23]$$

El grado de curado (α) se determina como el cociente entre el calor parcial de reacción a tiempo t , $(\Delta H_p)_t$, y el calor total de reacción.

$$\alpha = \left(\frac{(\Delta H_p)_t}{\Delta H_o} \right) \quad [2.24]$$

2.4.3.2. Métodos dinámicos

En esta sección se describen los tres procedimientos dinámicos (con rampa de calentamiento) que se han aplicado para determinar los parámetros cinéticos del curado de las resinas, los cuales son: método de una única velocidad de calentamiento (Borchardt-Daniels) y métodos de múltiples velocidades de calentamiento sin y con grado de curado constante (isoconversión).

Método A: Borchardt-Daniels

Este método emplea una única velocidad de calentamiento para analizar la cinética del curado. Supone que la reacción es de orden n , de tal modo que si en la ecuación [2.20] se toman logaritmos se llega a la expresión:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln k + n \cdot \ln(1 - \alpha) \quad [2.25]$$

Sustituyendo en la expresión [2.25] la constante de velocidad (k) por la ecuación de Arrhenius se obtiene que:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln A - \frac{E}{R \cdot T} + n \cdot \ln(1 - \alpha) \quad [2.26]$$

Este método es muy atractivo debido a la abundante información que proporciona a partir de un sólo experimento con temperatura programada. Sin embargo, los resultados que se alcanzan no son consistentes cuando se pretende predecir el transcurso de la reacción en un intervalo amplio de tiempo y temperatura. Por lo general, este método sobreestima la energía de activación y el factor pre-exponencial si se comparan con los valores obtenidos con experimentos isotermos.

Borchardt y Daniels (1956) fueron los primeros en describir la aplicación del DTA y DSC para el estudio de cinéticas de reacción. Así, emplearon el DTA para medir la descomposición térmica de primer orden del cloro bencenodiazonio en disolución acuosa a una velocidad de $1 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Duswalt (1974) estableció que la energía de activación de la descomposición del peróxido de dicumilo es de $150,7$ y $147,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, según se utilice un método dinámico o isoterma, respectivamente.

En 1974, Sebenik, que realizó el primer estudio de la reacción entre fenol y formaldehído por DSC, observó en las resinas resol que, al aumentar la concentración de catalizador de un $0,25$ a 1% , la energía de activación decrecía desde $95,4$ a $79,6 \text{ kJ/mol}$. Kranjnc y col. (2000), también con resinas resol, obtuvieron una energía de activación de $87,3 \text{ kJ/mol}$, valor próximo al calculado por Sebenik.

Método B: Múltiples velocidades de calentamiento

El método de Ozawa (1965 y 1970) relaciona la energía de activación con la velocidad de calentamiento (β) y con la temperatura del pico exotérmico (T_p). Ozawa comienza por reescribir el término de la izquierda de la ecuación [2.20], que queda como sigue:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) \cdot A \cdot \exp(-E/R \cdot T) \quad [2.27]$$

El grado de curado (α) respecto al tiempo se puede expresar como el producto de la variación del mismo respecto a la temperatura por la velocidad de calentamiento:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} \quad [2.28]$$

La sustitución de la velocidad de calentamiento por β da lugar a la siguiente ecuación:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \cdot \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \quad [2.29]$$

Combinando las ecuaciones [2.27] y [2.29] se obtiene la expresión:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \cdot \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = f(\alpha) \cdot A \cdot e^{-E/R \cdot T} \quad [2.30]$$

Reagrupando los términos de la ecuación [2.30] e integrando desde una temperatura inicial T_0 , correspondiente al grado de conversión α_0 , hasta la temperatura del pico exotérmico T_p , donde $\alpha = \alpha_p$, se llega a:

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_p} e^{-E/R \cdot T} \cdot dT \cong \frac{A \cdot E}{\beta \cdot R} \cdot p(E/R \cdot T) \quad [2.31]$$

siendo $p(E/RT)$ la función-P definida por Doyle, que propuso en 1961 la siguiente correlación en el intervalo de E/RT de 20-60.

$$\log p(E/RT) = - 2,315 - 0,4567 \cdot E/RT_p \quad [2.32]$$

En el curado de las resinas termoestables, la extensión de la reacción, exotérmica, es constante e independiente de la velocidad de calentamiento (Horowitz y Metzger, 1963; Prime, 1973; Peyser y Bascom, 1974). De esta forma, el miembro de la izquierda de la integral de la ecuación [2.31] es constante. Si en la ecuación [2.31] se toman logaritmos se llega a la siguiente expresión:

$$\log \beta = \log p(E/RT) + \log (AE/R) - \log F(\alpha) \quad [2.33]$$

donde $F(\alpha)$, el término constante, se define como,

$$F(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha_p} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha \quad [2.34]$$

Sustituyendo la ecuación [2.32] en la expresión [2.33] se obtiene que:

$$\log \beta = - 2,315 - 0,4567 E/RT_p + \log (AE/R) - \log F(\alpha) \quad [2.35]$$

Representando el $\log \beta$ frente a $1/T_p$ se puede determinar la energía de activación. Este método de múltiples velocidades de calentamiento es apropiado para caracterizar el curado de las resinas con bajas energías de activación, inestables térmicamente y que experimentan múltiples reacciones exotérmicas.

Para la determinación del factor pre-exponencial se reagrupan los términos de la expresión [2.35] según se muestra a continuación:

$$\beta = [AE/RF(\alpha)] \cdot p(E/RT) \quad [2.36]$$

Esta ecuación tiene un primer factor, $AE/RF(\alpha)$, que es lineal, y un segundo factor, función p , que no es lineal. La constante pre-exponencial se calcula a partir del primer factor conociendo $F(\alpha)$:

$$A = (\text{primer término}) \cdot [RF(\alpha)/E] \quad [2.37]$$

Otra expresión para determinar el valor del factor pre-exponencial en reacciones de orden n es la propuesta por Kissinger (1957), la cual relaciona la energía de activación con la velocidad de calentamiento y con la temperatura determinada por el pico.

$$A = \frac{\beta \cdot E \cdot e^{E/RT_p}}{R \cdot T_p^2 \cdot (n \cdot (1 - \alpha_p)^{n-1})} \quad [2.38]$$

Kissinger considera el término $n \cdot (1 - \alpha_p)^{n-1}$ próximo a la unidad e independiente de la velocidad de calentamiento, de ahí que la ecuación [2.38] se pueda reescribir de la forma:

$$A = \frac{\beta \cdot E \cdot e^{E/RT_p}}{R \cdot T_p^2} \quad [2.39]$$

Reagrupando términos en la ecuación anterior y tomando logaritmos se obtiene la expresión:

$$-\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \frac{E}{R \cdot T_p} - \ln\left(\frac{A \cdot R}{E}\right) \quad [2.40]$$

Representando $-\ln(\beta/T_p^2)$ frente a $1/T_p$ se puede calcular la energía activación (pendiente) y el factor pre-exponencial (ordenada en el origen). Así pues, con estos datos y aplicando la ecuación de Arrhenius se puede establecer el valor de la constante cinética.

Si el curado de la resina transcurre a través de reacciones autocatalíticas, Kissinger propone una nueva expresión para el factor pre-exponencial, a saber:

$$A \cong \frac{\beta \cdot E \cdot e^{E/RT_p}}{R \cdot T_p^2 \cdot [2\alpha_p + 2B\alpha_p - 3\alpha_p^2 - B]} \quad [2.41]$$

siendo B el parámetro estequiométrico del componente que autocataliza la reacción. Agrupando los términos de la ecuación [2.41] y tomando logaritmos se obtiene una expresión similar a la ecuación [2.40]:

$$-\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \frac{E}{R \cdot T_p} - \ln\left(\frac{A \cdot R \cdot [2\alpha_p + 2B\alpha_p - 3\alpha_p^2 - B]}{E}\right) \quad [2.42]$$

De nuevo, la aplicación de una regresión lineal a la ecuación [2.42] permite obtener la energía de activación y el factor pre-exponencial.

Duswalt (1974) considera que este método presenta ventajas frente a otros por su simplicidad, aplicabilidad a muchos tipos de reacciones y baja sensibilidad frente a los efectos de los disolventes, la inestabilidad de la línea base y las reacciones secundarias. Existen algunos sistemas que muestran un buen comportamiento con estos modelos, como son los poliésteres insaturados (Maas, 1978; Martín y Salla, 1992; Salla y Ramis, 1994 y 1996; Zetterlund y Johnson, 1996; Rosu y col., 2001), los copolímeros epoxi-poliamida (Prime y Sacher, 1972) y las resinas resol (King y col., 1974; Kenny y col., 1995).

Método C: Variación de la temperatura para un grado de curado constante con múltiples velocidades de calentamiento

Los métodos de isoconversión son un subcaso del método anterior. Se basan en el hecho de que a igual conversión se obtienen los mismos valores para $f(\alpha)$ y para la integral de su inversa, $G(\alpha) = \int_0^\alpha \partial\alpha / f(\alpha)$. Combinando, pues, las ecuaciones [2.20] y [2.28] y teniendo en cuenta la expresión de Arrhenius, se llega a una nueva expresión:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \cdot e^{(-E/RT)} dT \quad [2.43]$$

Esta ecuación se emplea con medidas a velocidad de calentamiento constante ($T = T_0 + \beta t$). Sustituyendo en la ecuación [2.43] la expresión de Doyle modificada al efecto, a saber:

$$\ln p(E/RT) = -5,3305 + 1,052 \cdot (E/RT_\alpha) \quad [2.44]$$

donde T_α corresponde a tantas temperaturas como grados de curado, es posible determinar la energía de activación del proceso térmico siguiendo la evolución del calor de reacción a diferentes velocidades de calentamiento, tal como se indica a continuación (Ozawa, 1965; Flynn y Wall, 1966).

$$\ln \beta = \ln \left(\frac{A \cdot E}{R} \right) - \ln G(\alpha) - 5,3305 + 1,052 \cdot \frac{E}{R \cdot T_\alpha} \quad [2.45]$$

Agrupando términos en la ecuación [2.45] se obtiene que:

$$\ln \beta = C - 0,4567 \cdot \frac{E}{R \cdot T_\alpha} \quad [2.46]$$

El ajuste lineal de $\ln \beta$ frente a $1/T_\alpha$ da lugar a una pendiente de $-0,4567 \cdot E/R$ para las diferentes velocidades de calentamiento $\beta_1 \dots \beta_j$ y un grado de curado dado $\alpha = \alpha_k$. Las temperaturas T_{jk} son aquellas para las cuales la conversión α_k se alcanza con la velocidad de calentamiento β_j .

Otro procedimiento de isoconversión fue el propuesto por Friedman (1965), quien empleó la siguiente relación:

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln f(\alpha) + \ln A - \frac{E}{R \cdot T_\alpha} \quad [2.47]$$

expresión que permite determinar el valor de la energía de activación a partir de la pendiente ($-E/R$) resultante de la representación de $\ln (d\alpha/dt)$ frente a $1/T_\alpha$ para diferentes grados de curado.

El procedimiento permite predecir el tiempo, la temperatura y el grado de curado sin conocer la función $f(\alpha)$, lo que supone una ventaja frente a los otros dos modelos anteriormente descritos. Además, este método se puede emplear para estudiar los cambios de la energía de activación atendiendo a la temperatura y al grado de curado (Barton, 1974a y 1974b; Flynn, 1978a y 1978b; Ramis y Salla, 1995; Sellers y Miller, 1997; Pieliowski y col., 2000; Zvetkov, 2001). En la Figura 2.19 se muestra la variación de la energía de activación en función del grado de curado para diferentes mecanismos de reacción. Mediante el conocimiento de la evolución de la energía de activación con el grado de conversión se determina la complejidad del proceso. Además, la forma del gráfico permite identificar si la reacción es competitiva, consecutiva, reversible, controlada por difusión, etc. (Vyazovkin y Wight, 1999).

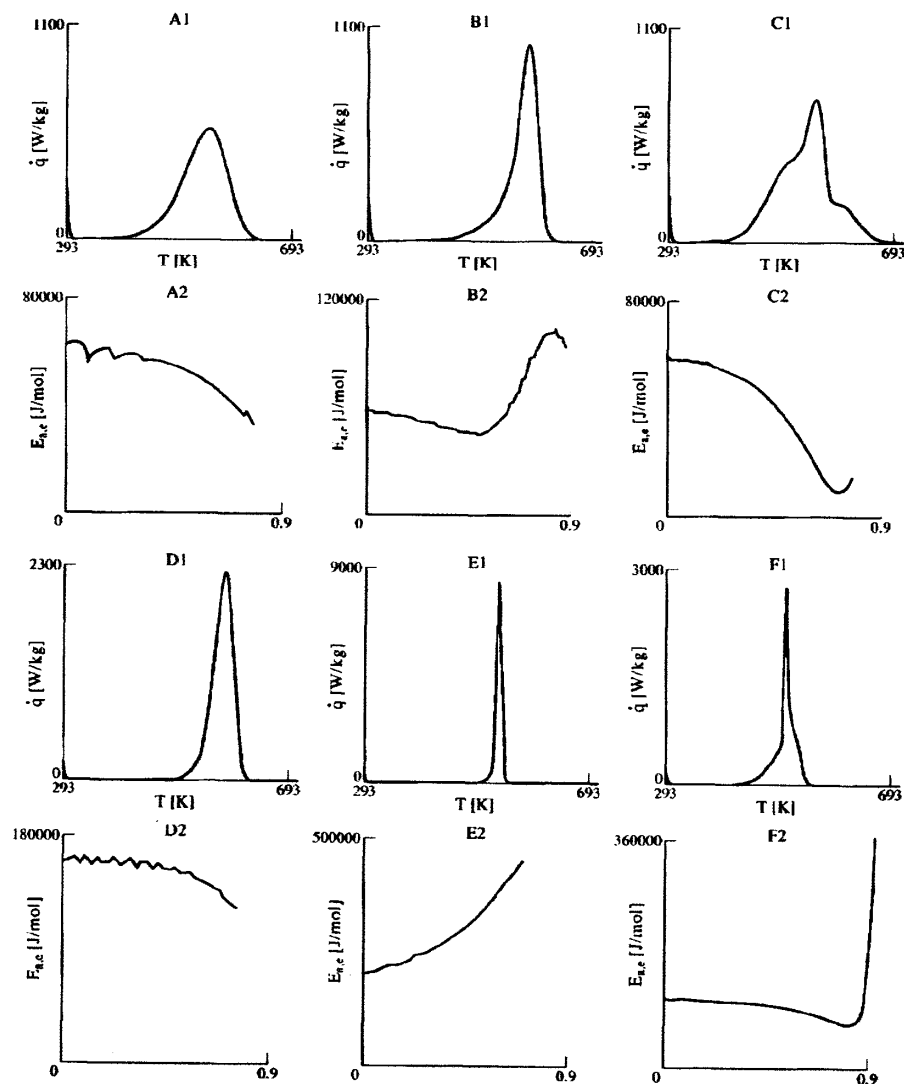


Figura 2.19. Energía de activación frente al grado de curado para diferentes mecanismos de curado.

Actualmente, los modelos cinéticos que se consideran más exactos son aquellos que se basan en el fenómeno de isoconversión, como son el de Friedman, el de Kissinger-Akahira-Sunose y el de Ozawa, éste último conocido como método de Ozawa-Flynn-Wall (Ozawa, 2000). El motivo es que en los otros métodos sólo se obtienen valores medios de los parámetros cinéticos, que no reflejan los cambios en el mecanismo del curado con la temperatura ni la extensión de la conversión, a diferencia de los métodos de isoconversión (Vyazovkin y Wight, 1999).

2.5. APLICACIÓN DE LAS RESINAS COMO ADHESIVO EN LA FABRICACIÓN DE TABLEROS

Los productos de condensación entre el fenol y el formaldehído se emplean principalmente como adhesivos de la madera o de astillas de madera. En la fabricación de contrachapados, aglomerados y tableros de fibras se usaban hace unos años resinas de urea-formaldehído. Las ventajas de este tipo de resinas eran su bajo coste, moderada coloración y reducido tiempo de curado. Sin embargo, el encolado no era resistente al agua y las emisiones de formaldehído eran cuantiosas. Por el contrario, las resinas PF son más caras pero presentan alta resistencia al agua y dan lugar a una menor emisión de formaldehído.

Así pues, las resinas fenólicas se han ido abriendo paso como compuestos básicos en la formulación de adhesivos para tableros en general, circunstancia que se hace extensible a las resinas ligno-fenólicas. El proceso de formulación de un adhesivo consiste, en líneas generales, en la incorporación de aditivos y cargas a las resinas. Los más empleados son el almidón, harina de madera y carbonato sódico, los cuales otorgan a las resinas viscosidades de hasta 4.000 cP. Sin embargo, algunos autores emplean harina de trigo y harina de maíz como cargas (Olivares y col., 1995). En realidad, la naturaleza de los aditivos está muy supeditada a la localización geográfica de las instalaciones de conformados de tableros. El siguiente paso consiste en la aplicación de presión y de temperatura para favorecer la eliminación del agua y proceder al curado del polímero.

El mecanismo de unión del adhesivo a la madera se debe fundamentalmente a la formación de puentes de hidrógeno entre la estructura de la resina y los grupos hidroxilo

presentes en la celulosa, hemicelulosa y lignina. La penetración de la resina dentro de la estructura porosa de la madera también contribuye a potenciar la adherencia (Riedl y Kamdem, 1990). Si la resina tiene un peso molecular demasiado bajo, ésta se difunde completamente a través de la madera, mientras que si es demasiado alto, se produce un sobrecurado y, en consecuencia, una mala adhesión (Riedl y col., 1988).

Al diseñar una resina fenólica que resulte adecuada para cada uno de los distintos tipos de tablero hay que tener en cuenta muchos y diferentes factores, cuales son:

- Relación molar de F/P.
- Tipo y contenido de catalizador (hidróxido sódico, ácido óxalico, etc.).
- Viscosidad de la resina líquida resol.
- Contenido de fenol y formaldehído.
- Estabilidad de la resina a temperatura ambiente.

Otros aspectos a tener en cuenta en la conformación de los tableros son los inherentes a su proceso de elaboración. Así, destacan entre otros los siguientes:

- Humedad de la madera.
- Aditivos y rellenos del adhesivo.
- Modo de introducir el adhesivo (líquido o sólido).
- Presión, temperatura y tiempo de contacto.
- Tiempo o ciclo de presión: 6-12 s/mm de espesor del tablero.

2.5.1. Tipos de tableros

Existen numerosas variantes de tableros en el mercado. Se puede encontrar desde paneles hasta productos de moldeo. Maloney (1996) propuso su clasificación según se muestra en la Tabla 2.13. Esta clasificación, citada a nivel internacional, es de muy poco uso en nuestro país. Por ello, se ha optado por recurrir a una ordenación convencional, cuestión que se pasa a tratar seguidamente.

Tabla 2.13. Clasificación de tableros de madera propuesta por Maloney (1996).

I. Paneles.	Tableros de láminas. Tableros de fibra de media densidad (MDF). Tableros orientados (OSB). Tableros de partícula (PB).
II. Productos de moldeo.	Paneles de automóvil. Recubrimiento de puertas.
III. Productos de ingeniería <i>lumber/timber</i> .	Láminas barnizadas <i>lumber</i> (LVL). Láminas de fibras <i>lumber</i> (LSL).

En la Tabla 2.14 se indica el porcentaje de fenol que se puede sustituir por lignosulfonato según los tipos de tableros y resinas empleadas. En el caso de los adhesivos UF, el lignosulfonato se incorpora a su composición, una vez se ha formulado el polímero. Es decir, el lignosulfonato actúa más como relleno que como reactivo.

Tabla 2.14. Tipos de lignosulfonatos y porcentaje sustituido en la formulación del adhesivo.

Tipo de tablero	Resina	Sustitución de fenol (%)	Lignosulfonato
Partículas (PB)	UF	10-20*	Amónico, Sódico, Cálcico.
Contrachapado	PF	10-15	Sódico.
Fibras	PF	25-35	Sódico.
Orientado (OSB)	PF	10-22	Sódico.

Fte: Sellers, 1995.

* Porcentaje de lignina en la resina.

2.5.1.1. Tableros contrachapados

Los tableros contrachapados se utilizan para elaborar paneles para recubrimientos de uso decorativo o componentes *lumber* que sustituyen a las vigas y estructuras de madera.

► Tableros de láminas (plywood)

Estos paneles están constituidos por láminas de madera unidas por un adhesivo aplicado en caliente y a presión. Así se obtienen tableros de 0,5 a 5 mm de espesor. Comparando un tablero macizo frente a uno laminado, este último presenta tres ventajas: gran resistencia a la compresión, alta capacidad de producción en grandes láminas y bajo coste. Sus inconvenientes son más bien de orden decorativo. En la Figura 2.20 se muestran algunas variedades de tableros de láminas.

En la fabricación de contrachapados son fundamentales la calidad de la madera utilizada y su espesor, estructura superficial y humedad. Este último factor debe ser continuamente controlado porque puede causar encolados defectuosos durante el proceso de fabricación de los tableros.

Tablero contrachapado con buenas propiedades estéticas para la construcción.

Tablero ligero y económico, útil para ciertos componentes en la construcción.

Tablero de madera de conífera para interiores.

Tablero de madera de conífera para interiores y exteriores.

Paneles recubiertos de papel pintado para decoración.

Tablero de madera de conífera para exteriores.

Tablero pintado o barnizado para decoración.

Panel recubierto con una película fenólica para su empleo en suelos.

Panel recubierto con una película fenólica e impreso un motivo decorativo.

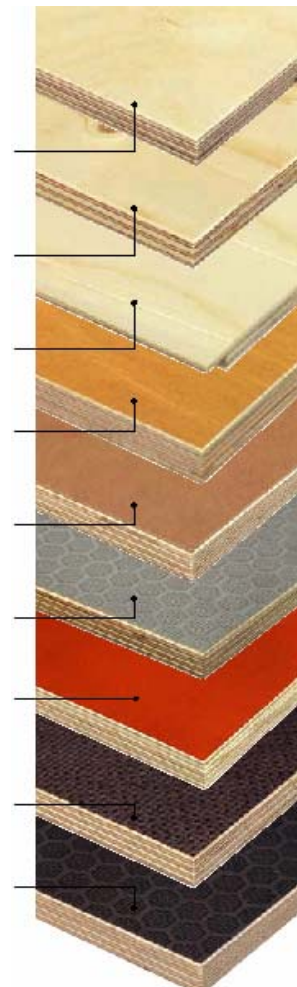


Figura 2.20. Tipos de tableros de láminas.

Las etapas del proceso de fabricación del tablero son: encolado, fase previa a la cocción y prensado, las cuales se pasan a describir:

Encolado. El gramaje o cantidad de mezcla de cola en gramos depositada por metro cuadrado a doble cara sobre los chapados interiores de los contrachapados es función de la formulación del adhesivo, del tipo de madera, del estado de la superficie, del espesor, de la humedad y de la temperatura de las chapas encoladas.

Etapas previa a la cocción. Una vez los tableros se han montado, tienen una espera o tiempo de reposo en frío de 30 min como mínimo. Este tiempo de espera permite igualar la humedad de las chapas. Seguidamente, se realiza en prensa fría un pre-prensado del tablero durante 10-15 min y bajo una presión de 3-5 bar.

Etapas de prensado. El intervalo de temperaturas empleado durante el prensado va de 100 a 140 °C y el tiempo depende del espesor del contrachapado. La presión que se ejerce de manera uniforme sobre la superficie del tablero es de 0,8-1,5 N/mm² para maderas blandas y de 1,5-2,5 N/mm² para maderas duras (Gardziella y col., 2000). Durante esta etapa, los tiempos de carga y cierre de la prensa deben ser lo más reducidos posibles, como consecuencia de que se pueden producir pre-polimerizaciones y deformaciones locales. Finalmente, los paneles se dejan enfriar antes de pulirlos o expedirlos, evitándose así deformaciones posteriores como el alabeado.

Como en cualquier otra aplicación, para la fabricación de tableros de láminas es importante contar con una resina con unas buenas propiedades. En la Tabla 2.15 se muestran los intervalos más comunes para esta aplicación.

Tabla 2.15. Propiedades de las resinas para preparar adhesivos de tableros de láminas.

	Presecado	Sin presecado
Sólidos (%)	43-45	45-47
Viscosidad a 20 °C (cP)	3.500-4.500	550-750
Contenido en álcali (%)	2,7-3,0	7,5-8,0
Tiempo de gelificación a 100 °C (min)	23-29	30-40

➤ Tableros de láminas de madera *lumber*

Estos materiales están constituidos por superficies paralelas de láminas de madera con un espesor de 19,0 a 63,5 mm. Este tipo de tablero se conoce con el nombre de superficie laminada *lumber* (LVL) y representa una nueva tecnología dentro de la aplicación de la madera, todavía en fase de desarrollo.

2.5.1.2. Tableros aglomerados

Los tableros aglomerados incluyen los de: partículas pequeñas (particleboard, PB), piezas rectangulares (waferboard), piezas rectangulares orientadas (oriented strandboard, OSB) y cemento. Al igual que en los tableros contrachapados, la resina empleada para esta aplicación debe cumplir una serie de especificaciones (Tabla 2.16).

Tabla 2.16. Propiedades de las resinas para preparar adhesivos de tableros aglomerados.

	PB		OSB
	Interior	Exterior	
Sólidos (%)	47-49	43-45	43,5-45,5
Viscosidad a 20 °C (cP)	700-800	200-300	200-300
Contenido en álcali (%)	8-9	2,5-3,0	2,3-2,8
Tiempo de gelificación a 100 °C (min)	30-37	15-20	14-19

➤ Tableros de partículas pequeñas (Particleboard, PB)

Los paneles de partículas están realizados con pequeñas partículas de madera del residuo de la molienda, tal como el serrín o similares. Para su elaboración se mezclan las astillas con el adhesivo en cantidades que oscilan entre un 8 y un 12 % en peso respecto a las astillas secas. Estos tableros se fabrican por contacto a alta presión y a 180 °C durante un tiempo que varía entre 10 y 12 s por mm de espesor (Forss y Fuhrmann, 1979).

Otro procedimiento para la obtención de este tipo de tableros consiste en mezclar la resina sólida con las astillas secas en una relación de 0,1/1. La mezcla se calienta a 180 °C

y 175 bar durante 20 min hasta alcanzar paneles de 15 mm de espesor y con una densidad de 640 kg/m³ (Olivares y col., 1988).

➤ **Tableros de partículas rectangulares sin o con orientación (Waferboard y Oriented Strandboard, OSB)**

Estos dos tipos de paneles son empleados para revestimientos de exteriores. Se caracterizan por un tamaño de partícula de 25 a 75 mm de largo por 10 a 30 mm de ancho y con un espesor de 0,5 a 2 mm. Los tableros con las partículas orientadas (90°) se introdujeron en el mercado en los años 80. La orientación le confiere al panel unas propiedades de flexión superiores a las de los tableros con sus partículas distribuidas aleatoriamente.

➤ **Tableros de cemento (Cementboard)**

Los cementos Portland son comercialmente empleados como adhesivos para una clase especial de paneles, de partícula lignocelulósicos, llamados también tableros de cemento. Las partículas de madera empleadas en este tipo de tablero se denominan “excelsior”. La aplicación más común es para los tejados, debido a que tienen buenas propiedades como aislante acústico y resisten al fuego.

2.5.1.3. Tableros de fibras

Estos tableros, de espesor moderado, están constituidos por fibras largas. Las propiedades de estos paneles están reguladas por el Instituto Nacional Americano (ANSI). Las resinas que se aplican en estos tableros deben cumplir una serie de requisitos, los cuales se muestran en la Tabla 2.17.

Tabla 2.17. Propiedades de las resinas para preparar adhesivos de tableros de fibras.

	Proceso seco
Sólidos (%)	28-30
Viscosidad a 20 °C (cP)	150-200
Contenido en álcali (%)	0,9-1,1
Tiempo de gelificación a 100 °C (min)	25-35

➤ **Tableros de fibra de densidad media (Medium-Density Fiberboard)**

Estos tableros de densidad media (MDF) se fabrican a partir de mezclas de fibras lignocelulósicas y resinas sintéticas. La tecnología empleada para la producción de estos paneles es intermedia entre la de los “particleboard” y la de los tableros de fibra de alta densidad o “hardboard”. La industria del mueble es el principal mercado de este tipo de tableros. Otros campos de aplicación son la fabricación de puertas y moldes para exteriores. Se trata de un mercado en expansión.

➤ **Tableros de fibra de densidad alta (Hardboard)**

Los paneles de fibra de alta densidad, con una densidad específica de 0,50 a 1,45 kg·m⁻³, se fabrican mediante procesos por vía húmeda o seca. Estos paneles se clasifican por su densidad, su acabado, su espesor y sus propiedades físicas. Sus aplicaciones son muy variadas, pero de forma general se centran en los campos de la construcción, del mueble y del automóvil.

2.5.2. Ensayos mecánicos

Los materiales poliméricos presentan un comportamiento mecánico que depende de su carácter viscoelástico. El análisis del comportamiento mecánico y dinámico de los polímeros proporciona información sobre su estructura, configuración molecular, transiciones térmicas, textura cristalina, identificación de copolímeros y cambios estructurales por tratamientos térmicos y mecánicos, así como por reacciones de entrecruzado y curado.

Entre todas las propiedades de estos materiales, las mecánicas son normalmente las más importantes, puesto que en general todas sus aplicaciones implican algún grado de carga. Así pues, la selección del material adecuado para una aplicación se basa normalmente en propiedades como la resistencia a la tracción, el módulo de Young, la elongación máxima y la resistencia al impacto. A su vez, estas propiedades dependen, fundamentalmente, de la composición y estructura de los materiales poliméricos, así como del tiempo, la temperatura y la humedad.

A continuación, se describen los ensayos mecánicos que se aplican para conocer las propiedades del material a corto y a largo plazo. Así, la determinación de propiedades a corto plazo implica la realización de ensayos de tracción, flexión, compresión e impacto. A largo plazo, los test se agrupan en ensayos de fluencia y de relajación de esfuerzos. En la Tabla 2.18 se han recogido las propiedades mecánicas de distintos tipos de tableros.

Tabla 2.18. Propiedades mecánicas de tableros.

Propiedades de tableros	Tablero de láminas		Tableros de fibras		Tablero de partículas	
	Exterior	Interior	HDF ¹	MDF	Mobiliario V20 ²	Construcción V100 ²
Espesor (mm)	12-15	16-19	4	6-19	19	19
Densidad específica (kg/m ³)	550-700	450-650	900	680-750	620	700
Flexión (N/mm ²)	60-100	10-15	40-60	10-40	19	22
Flexión ⊥ (N/mm ²)	20-40	-	43	18-35	18	20
Mod. de elast.(MOE) (N/mm ²)·10 ³	7,0-12,0	1,0-1,5	-	2,0-2,2	3,0	4,5
Mod. de elast. ⊥ (N/mm ²)·10 ³	1,5-3,0	-	-	2,0-2,1	2,8	3,3
Enlace interno (IB) (N/mm ²)	-	-	0,45	0,18-0,70	0,38	0,45
Enlace interno húmedo (N/mm ²)	-	-	0,10	0,020-0,20	-	0,20
Enlace interno, seco (IB) (N/mm ²)	-	-	0,35	0,15-0,65	-	0,32
Absorción de agua, 24 h (%)	-	-	45	15-35	-	-
Absorción de agua, 240 h (%)	-	-	70	-	-	-

Fte: Gardziella y col., 2000.

¹ Tablero de fibra de alta densidad.

² Referido a la norma DIN 68 705.

➤ Propiedades a corto plazo

Ensayos de tracción. Dan una medida de la capacidad del material para soportar fuerzas que tiendan a estirarlo y determinan la deformación que experimenta antes de romperse. Los materiales se comparan entre sí, normalmente, mediante su resistencia a la tracción, módulo de tracción y elongación, determinados a partir de los diagramas esfuerzo-deformación (Figura 2.21).

La curva de deformación que se muestra en la Figura 2.21 y que se designa por OABCD se puede dividir en varios tramos. El primer tramo de la curva, OA, es lineal e indica una proporcionalidad entre esfuerzo y deformación, es decir, el material se comporta siguiendo la ley de Hooke. Su pendiente se conoce como **módulo de Young** o simplemente módulo. En el tramo AB, el material tiene un comportamiento elástico, aunque no sigue la ley de Hooke. El tramo BC es prácticamente horizontal, como consecuencia de que el material se hace dúctil y fluye con esfuerzo casi constante. El punto final D corresponde al momento en que el material se rompe, con un esfuerzo de rotura σ_D , que recibe el nombre de resistencia a la rotura, y una deformación δ_D , que en el caso de los ensayos de tracción se llama alargamiento a la rotura. Este tipo de ensayos no tiene en cuenta el efecto del tiempo de aplicación del esfuerzo, por lo que en algunas circunstancias la información que proporciona es limitada.

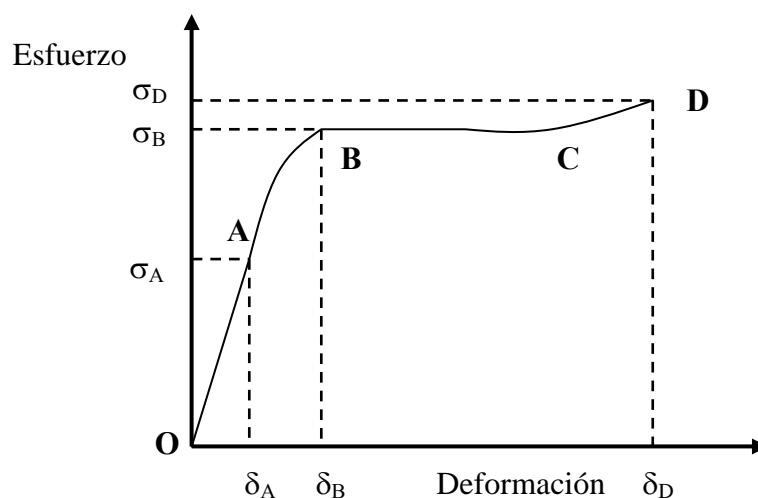


Figura 2.21. Diagrama típico de esfuerzo-deformación.

Las propiedades mecánicas de muchos polímeros cambian rápidamente con pequeñas variaciones de la temperatura, de modo que los ensayos se realizan generalmente en condiciones normalizadas de temperatura y humedad (según norma ASTM D 638, ASTM D 618). Al aumentar la temperatura, la resistencia a la tracción y el módulo (σ) disminuyen, mientras que la elongación (ϵ) aumenta (Figura 2.22).

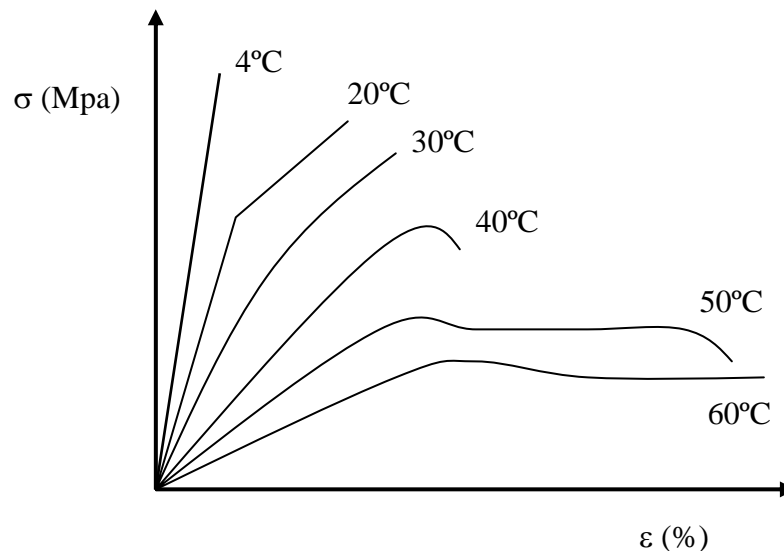


Figura 2.22. Efecto de la temperatura en un ensayo de tracción.

Ensayos de flexión. La resistencia a la flexión de un material representa su capacidad para soportar fuerzas aplicadas en su eje longitudinal. Los esfuerzos inducidos por una carga de flexión son realmente una combinación de fuerzas de tracción, compresión y cizalla.

El método más empleado para realizar los ensayos de flexión consiste en un sistema de tres puntos de carga sobre el que se apoya una barra de sección rectangular en dos soportes. La carga se realiza en un punto situado entre los dos soportes, como se muestra en la Figura 2.23. Las propiedades de flexión se calculan a partir del esfuerzo y deformación que se producen en la superficie externa de la probeta ensayada.

La temperatura incide desfavorablemente sobre la resistencia a la flexión y el módulo. La velocidad de deformación es función de la frecuencia y fuerza de la carga a la que se realiza el ensayo, del espesor de la muestra y de la distancia entre los soportes. La resistencia a la flexión aumenta con dicho espesor.

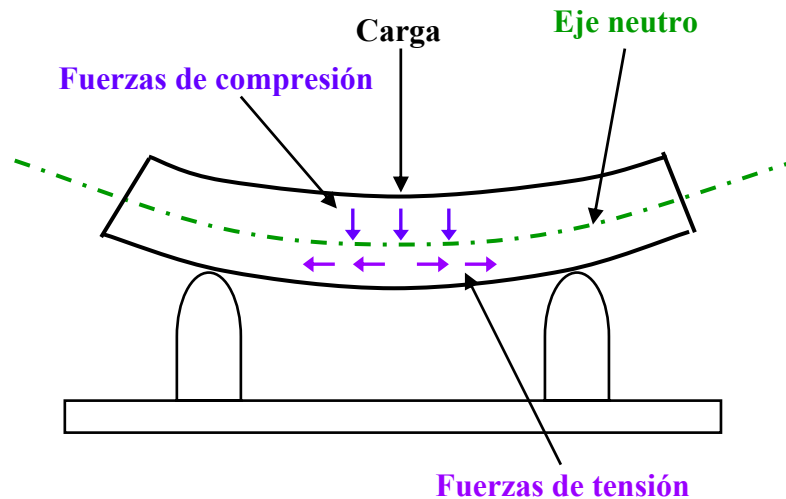


Figura 2.23. Fuerzas implicadas en un ensayo de flexión.

Ensayos de compresión. Las propiedades de compresión describen el comportamiento del material cuando está sujeto a una carga compresiva con una frecuencia o velocidad relativamente baja y uniforme. Las propiedades de compresión incluyen el módulo de elasticidad, deformación en el punto de elasticidad límite, resistencia a la compresión y deformación.

Ensayos de impacto. Los ensayos de impacto determinan la energía que puede soportar un material. Así, la resistencia al impacto se define como la energía absorbida por el material por unidad de área. La capacidad de absorber energía no sólo depende del material, sino de su forma, tamaño, espesor, etc., de manera que los ensayos se realizan en condiciones normalizadas.

➤ Propiedades a largo plazo

Ensayos de fluencia. En la Figura 2.24, en la que se muestra una curva de fluencia completa, se representa la deformación (ϵ) frente al tiempo. Dicha curva se divide en cuatro zonas. La primera zona, OP, indica la deformación elástica instantánea. En la segunda zona, PQ, la deformación tiene lugar rápidamente pero a una velocidad decreciente. Esta zona, donde la velocidad de fluencia decrece con el tiempo, se llama de fluencia primaria. La zona QR de la curva es prácticamente recta y se caracteriza por una velocidad constante de fluencia. Este proceso se llama de “flujo frío”. En la última zona,

RS, se produce un marcado aumento de la velocidad de fluencia del material hasta que tiene lugar la fractura. A la fractura producida de esta manera se la denomina rotura de fluencia o fatiga elástica.

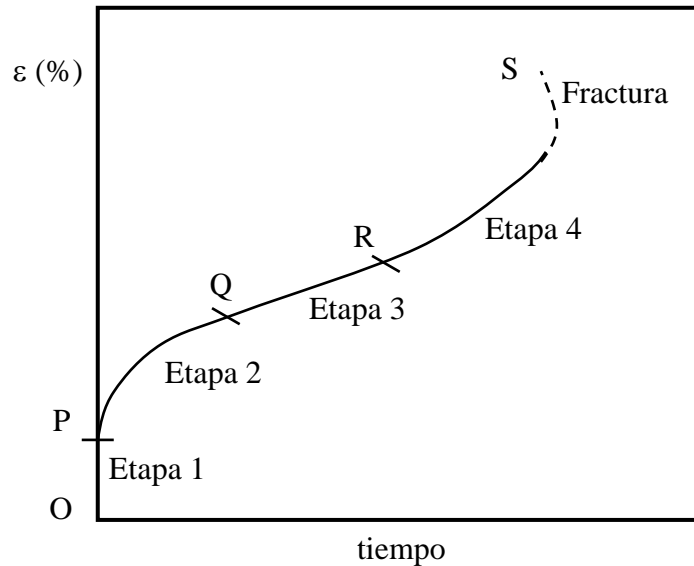


Figura 2.24. Curva típica de fluencia.

En los ensayos de fluencia se aplica una carga constante y se determina la variación de la deformación con el tiempo hasta que la muestra rompe o hasta que el incremento de la deformación es muy pequeño.

Ensayos de relajación de esfuerzos. Una consecuencia importante de la naturaleza viscoelástica de un polímero es que cuando está sujeto a una deformación particular y constante se observa que el esfuerzo necesario para mantener dicha deformación disminuye con el tiempo. A este fenómeno se le llama relajación de esfuerzos.

➤ Otras propiedades

Rotura de madera. Este ensayo permite medir la pérdida de madera por parte de la muestra, hecho muy común en uniones con adhesivos muy fuertes. Naturalmente, se desea que esa pérdida sea lo más elevada posible; cuanta más madera se desprenda, mejor es la adherencia. Esta medida se realiza mediante la norma ASTM D-5266.

Aumento de espesor (TS), expansión lineal (LE) y absorción de agua (WA). Para determinar estos parámetros se usa la norma APA P1 *procedure*. Su medida se basa en ensayos con probetas normalizadas que han sido sumergidas a una temperatura de 20 °C durante 2 y 24 h.

Densidad específica. Esta medida se basa en la norma ASTM D-2395.

Módulo de rotura (MOR), módulo de elasticidad (MOE) y enlace interno (IB). Estos tres parámetros se determinan mediante los correspondientes ensayos físico-mecánicos descritos en la norma ASTM D-1037.

2.5.3. Selección de la aplicación estudiada

Como anteriormente se ha comentado, la aplicación más desarrollada para las resinas ligno-fenólicas -tipo resol- se centra en el campo de los adhesivos para tableros. De los diferentes tipos de tableros que se pueden fabricar, los más interesantes son los contrachapados de láminas (plywood). Se trata de materiales muy versátiles y con una amplia gama de aplicaciones. Se aplican preferentemente a revestimientos interiores, aunque también puede emplearse en recubrimientos externos debido a sus buenas propiedades mecánicas y químicas.

El principal inconveniente de estos materiales es su alto coste de fabricación, inherente a la elevada cantidad de adhesivo a esparcir de manera uniforme entre las láminas que conformarán el tablero. El empleo de resinas ligno-fenol-formaldehído en sustitución de las actuales supone la reducción del precio del tablero como consecuencia del menor coste del lignosulfonato frente al fenol, materia prima parcialmente remplazada. Otros beneficios derivados de la sustitución del fenol son la reducción de la toxicidad del proceso de formulación. En cualquier caso, la selección de la aplicación es clara: los tableros contrachapados de láminas son los que tienen un mayor mercado y los que emplean más adhesivo por unidad de volumen de material a ensamblar.

3. CARACTERIZACIÓN Y MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LIGNOSULFONATOS

3. CARACTERIZACIÓN Y MODIFICACIÓN ESTRUCTURAL DE LIGNOSULFONATOS

En el presente capítulo se recoge en primer lugar la caracterización estructural de varios lignosulfonatos, estudio necesario para establecer cual de ellos es el más adecuado para formular resinas fenol-formaldehído. En segundo lugar se aborda la modificación estructural del lignosulfonato amónico de coníferas por hidroximetilación con el objeto de aumentar su reactividad hacia el formaldehído. El lignosulfonato empleado en este estudio, el amónico de coníferas, se ha seleccionado entre las seis especies estudiadas por su mejores propiedades de partida en relación con el uso a que se pretende destinar: componente de resinas ligno-fenol-formaldehído.

3.1. CARACTERIZACIÓN DE LIGNOSULFONATOS SIN MODIFICAR

La caracterización de tres lignosulfonatos procedentes de madera de frondosas (duras) y otros tres de madera de coníferas (blandas) permite determinar el material con mejores propiedades para modificarlo estructuralmente, por hidroximetilación, con el fin de incorporarlo posteriormente a la formulación de las resinas fenólicas. Se ha de hacer notar que los lignosulfonatos de frondosas se expenden en disolución al 50 % en peso,

mientras que las otras tres muestras, las de coníferas, son de consistencia en polvo. En la Tabla 3.1 se muestran los nombres comerciales y el origen de dichos materiales.

Tabla 3.1. Materiales empleados en la caracterización.

Origen	Lignosulfonato	Nombre comercial	Procedencia
Conífera	Amónico (LAC)	Borresperse AM 320	Borregaard Deutschland
	Cálcico (LCC)	Borresperse Ca	LignoTech Norway
	Sódico (LSC)	Borresperse Na	LignoTech Norway
Froncosa	Amónico (LAF)	Curtexil 50 AM	LignoTech Iberica, S.A.
	Cálcico (LCF)	Curbeton 0550	LignoTech Iberica, S.A.
	Sódico (LSF)	Curbeton 1050 Na	LignoTech Iberica, S.A.

Los lignosulfonatos procedentes de los efluentes de la fabricación de pastas al bisulfito que se pretenden comercializar pasan primero por una etapa de evaporación hasta alcanzar una concentración en torno al 50 %. En la Figura 3.1 se muestra el diagrama de bloques del proceso seguido por LignoTech Ibérica en su planta de Torrelavega, Cantabria, radicada en las instalaciones de Sniace. El lignosulfonato cálcico de partida es el denominado “curtexil 55S”. Dicho lignosulfonato tiene un alto contenido en carbohidratos e impurezas, de modo que en primer lugar se centrifuga para su empleo de forma directa o se trata con hidróxido sódico a 90 °C para pasar los carbohidratos a ácidos carboxílicos. Transcurrida dicha etapa se obtiene el “curbeton 0550” con un bajo contenido en carbohidratos. Finalmente, se puede emplear el producto tal cual o someterlo a un intercambio iónico por adición del sulfato del catión que se pretende incorporar. El calcio se separa como sulfato al ser muy insoluble en ese medio. El único metal que no se puede retirar es el magnesio, derivado del uso de dolomita en el proceso de papeo, ya que su sulfato es bastante soluble.

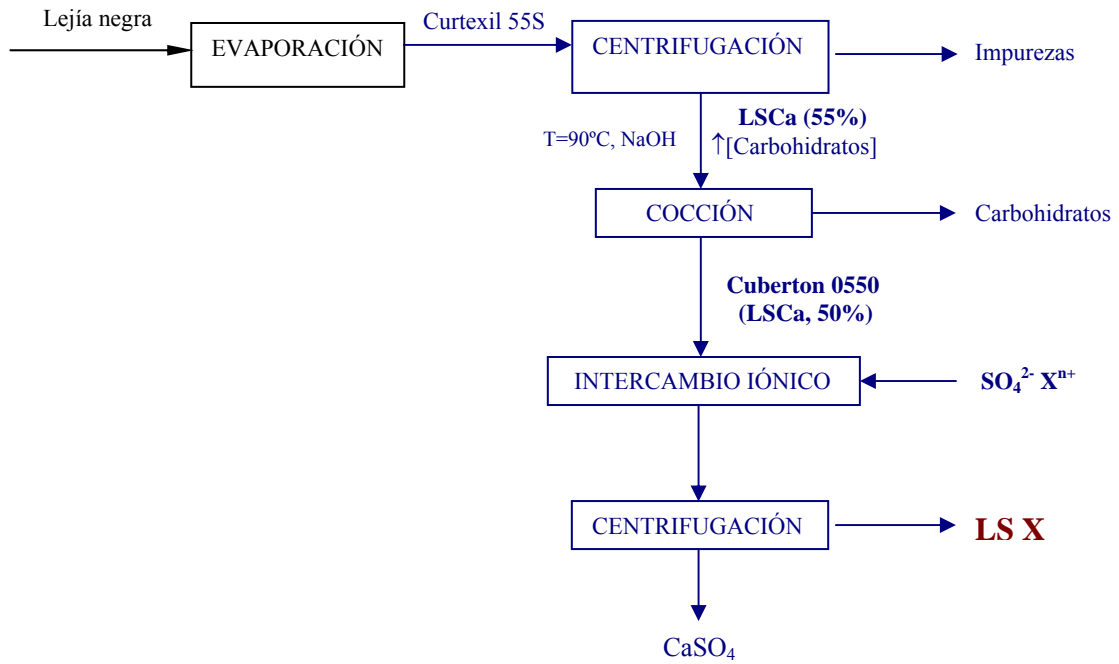


Figura 3.1. Intercambio iónico del lignosulfonato cálcico.

En la selección de los lignosulfonatos de partida se ha optado por contar con los procedentes de la madera de frondosas más habitual, el *Eucalyptus*, en sus tres variantes catiónicas más frecuentes: Ca, Na y NH_4 . Los tres lignosulfonatos han sido facilitados por Lignotech Ibérica, empresa participada por Sniace (40 %) y Borregard LignoTech (60 %), de ahí que entre el esquema de la Figura 3.1 y la Tabla 3.1 se pueden establecer las operaciones a que han sido sometidos y, por ende, conocer sus características básicas. La consistencia en polvo de estos lignosulfonatos, que facilita su análisis y manejo en general, obedece a su secado por atomización (“spray drying”).

En cuanto a los otros tres lignosulfonatos, los de coníferas, se ha mantenido el criterio de volver a contar con los cationes ya citados. En esta ocasión, la naturaleza de la madera de procedencia ha venido dada por las disponibilidades de Borregard Lignotech en ese momento. Aun así, en coníferas este aspecto no es tan importante como en frondosas. El hecho de partir de muestras líquidas ha supuesto tener que plantear una liofilización de las mismas para facilitar su posterior análisis. El liofilizador utilizado consta de los siguientes elementos:

- Dos vasos “dewar” con aire líquido para la congelación de las muestras.
- Bomba de vacío TELSTAR, modelo Torricelli 2P-3, conectada a un recipiente donde se colocan las muestras, que a su vez está unido a una trampa de etanol-agua (50:50 v/v), la cual se enfría mediante un criostato SELECTA, modelo 3000398.
- Estufa de vacío FISHER, modelo 281, conectada a una bomba de vacío KNF, modelo 7353AN18.

La liofilización comienza con la congelación de las muestras mediante aire líquido. A continuación, se las somete a vacío, donde se mantienen durante un mínimo de 90 min. Transcurrido este periodo, las muestras se llevan a la estufa de vacío a 40 °C, donde se produce la sublimación del agua congelada.

3.1.1. Técnicas analíticas

El objetivo de la caracterización fue, como ya se ha indicado, establecer qué lignosulfonato posee mejores aptitudes para ser modificado estructuralmente. Las características que se determinaron para cada compuesto fueron: humedad, cenizas, contenido de lignosulfonato, grupos hidroxilo fenólicos, grupos carbonilos, determinación estructural por FTIR y RMN y distribución de pesos moleculares. A continuación, se describen las técnicas empleadas en cada caso.

3.1.1.1. Determinación de la humedad

La determinación del contenido de humedad en los lignosulfonatos se realizó en una estufa a 105 °C. Para ello, se introducen en la estufa 0,2 g de muestra y se mantienen en la misma hasta pesada constante.

3.1.1.2. Contenido en cenizas

El contenido de cenizas de los lignosulfonatos se determinó por calcinación en una mufla a 900 °C (ISO 3451/1). En este caso, el peso de la muestra es de 1-1,5 g. El tiempo de calcinación asciende a 2 h.

3.1.1.3. Contenido de lignosulfonato

La determinación cuantitativa del contenido de lignosulfonato en las muestras empleadas se realizó mediante espectrofotometría UV/VIS a partir de las medidas de absorbancia a una longitud de onda de 232,5 nm. El equipo empleado es un espectrofotómetro VARIAN modelo Cary 1E.

El procedimiento experimental es el siguiente (Joyce y Kleinert, 1957): se pesan 0,1 g de muestra libre de humedad. Seguidamente se traspasa la muestra a un matraz aforado de 100 ml, se disuelve con agua desionizada y se diluye hasta aforar. En caso de que fuera necesario, para ayudar a la disolución de la muestra, se pueden añadir unas gotas de NaOH al 50 %; sin embargo, hay que tener precaución puesto que el calor y un elevado pH pueden alterar la estructura de algunos lignosulfonatos. A continuación, se toma una alícuota de 5,0 ml, se diluye hasta aproximadamente 200 ml y se ajusta el pH de esta disolución entre 4 y 5 por adición de HCl 0,2 N. Posteriormente, se transfiere esta disolución a un matraz de 250 ml y se diluye con agua desionizada hasta aforar. Por último, se mide la absorbancia de la disolución en células de 1 cm a una longitud de onda de 232,5 nm, utilizando como referencia agua desionizada. Las muestras también pueden ser disueltas en disoluciones acuosas de etanol o metanol con tal de que el alcohol se encuentre en una concentración inferior al 25 % en peso. Otros alcoholes que pueden emplearse son propanol o butanol. En estos casos, el disolvente empleado para la muestra deberá ser utilizado como referencia en la célula correspondiente.

El porcentaje de lignosulfonato se establece atendiendo a la siguiente ecuación:

$$\text{Lignosulfonatos (\%)} = \frac{\text{Abs}_{232,5} \cdot f}{F \cdot m \cdot 10} \quad [3.1]$$

donde $Abs_{232,5}$ es la absorbancia de la muestra a 232,5 nm, f es el volumen total en que la muestra ha sido diluida (en ml), m representa el peso de muestra seca (en gramos), F es un factor de corrección cuyo valor depende del tipo de lignosulfonato.

3.1.1.4. Contenido de grupos hidroxilo fenólicos

La determinación del contenido de grupos hidroxilo fenólicos en los lignosulfonatos se llevó a cabo mediante espectrofotometría UV/VIS siguiendo el método desarrollado por Goldschmidt (1954).

Este método está basado en la banda característica de absorción UV que presentan los grupos fenólicos en disolución alcalina. En un trabajo anterior presentado por Aulin-Erdtman (1949) quedó demostrado que el desplazamiento batocrómico del máximo de absorción característico a 280 nm de la lignina en disoluciones alcalinas es debido a la ionización de los grupos fenólicos. Está bien establecido, asimismo, que los máximos observados a una longitud de onda comprendida entre, aproximadamente, 250 y 300 nm de la curva obtenida por diferencia de los espectros de la disolución neutra y de la disolución alcalina de una misma muestra de lignina son característicos de la absorción del ión fenolato por simple sustitución del componente hidroxilo aromático. Las disoluciones alcalinas de compuestos fenólicos en las que el grupo hidroxilo está conjugado a través del anillo con un grupo carbonilo tienen máximos cerca de los 250 y entre los 350 y los 400 nm. Mientras que el máximo a 250 nm es debido a ambos grupos funcionales, el máximo a 300 nm, que presenta la curva diferencia, es característico de los grupos hidroxilos fenólicos no conjugados. Así pues, la determinación de los grupos hidroxilo fenólicos se efectúa a 300 nm y está limitada a los grupos fenólicos no conjugados.

El procedimiento analítico es el siguiente: en primer lugar se prepara una disolución de entre 0,1 y 0,11 g de lignosulfonato por 25 ml de disolución con un pH 12 tampón de ácido bórico. Una vez disuelta completamente la muestra, se procede a preparar las disoluciones alcalina y neutra que serán medidas en el espectrofotómetro. La primera se obtiene tomando una alícuota de 1 ml de la disolución inicial y diluyendo hasta 25 ml con disolución pH 12; la disolución neutra (que se utilizará como referencia en las medidas) se prepara tomando de nuevo 1 ml de la disolución inicial, a la que se añade 1 ml de

disolución de H₂SO₄ 0,1 N, la cual se diluye hasta 25 ml con disolución tampón de dihidrógeno fosfato potásico de pH 6.

El espectro diferencia de cada muestra se determina por medida de la absorbancia de la disolución alcalina respecto a la de la disolución neutra. En primer lugar se obtiene el espectro de la disolución neutra, que actuará como línea base de la disolución alcalina. A continuación se mide la disolución alcalina utilizando como referencia la neutra. Se toman lecturas desde los 280 a los 400 nm. En este barrido de longitud de onda aparece un máximo alrededor de los 300 nm, que es el representativo de los grupos hidroxilos fenólicos, como ya se ha expuesto anteriormente.

El contenido de grupos hidroxilos fenólicos se determina mediante la siguiente expresión:

$$\text{hidroxilo fenólico (\%)} = \frac{\text{Abs}_{\text{máx.}} \cdot 17}{C \cdot 41} \quad [3.2]$$

donde Abs_{máx} representa el valor de absorbancia del máximo obtenido alrededor de los 300 nm y C es la concentración de lignosulfonato en la disolución medida, en g/l.

3.1.1.5. Contenido de grupos carbonilo

El método empleado para determinar el contenido de grupos carbonilo fue desarrollado por Adler y Marton en 1959 y consiste en medir la diferencia de absorbancia que se produce cuando los grupos carbonilo son reducidos por el borohidruro sódico al correspondiente alcohol bencílico. Las estructuras mayoritarias que determinan estos dos autores con su método de análisis son las representadas en la Figura 3.2:

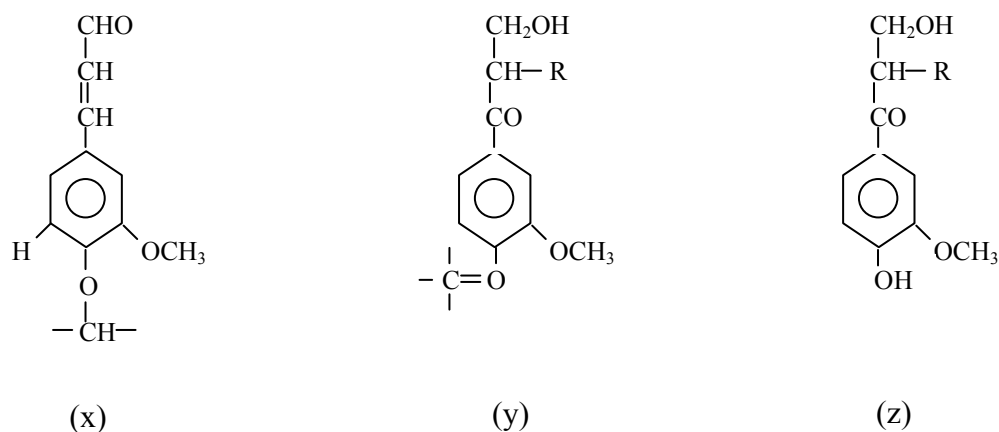


Figura 3.2. Estructuras determinadas en el presente análisis: (x) éteres del aldehído coniferílico, (y) éteres de la 1-(guayacil)-1-propanona, (z) 1-(guayacil)-1-propanona.

El contenido de grupos carbonilo puede determinarse por reducción con borohidruro sódico o potásico. Ambos son solubles en agua. Los grupos carbonilo reaccionan con el borohidruro sódico según la siguiente ecuación:



El procedimiento experimental es el siguiente: en primer lugar se pesan 10 mg del lignosulfonato y se introducen en un matraz que contiene aproximadamente 80 ml de una mezcla de 2-metoxietanol y etanol (2:3, v/v). Una vez que el lignosulfonato se ha disuelto completamente, se diluye hasta 100 ml con la mezcla de 2-metoxietanol y etanol (2:3, v/v). Se toma una primera alícuota de 2 ml, que se mezcla con 1 ml de disolución de hidróxido sódico 0,03 N. Se mide entonces la absorbancia de la muestra en la región espectral de 200 a 400 nm, que se tomará como referencia en las medidas. Una segunda alícuota de 2 ml de la disolución de lignosulfonato inicial se mezcla con 1 ml de borohidruro sódico 0,05 M en hidróxido sódico 0,03 N. La absorbancia de esta disolución se mide en el mismo intervalo de longitudes de onda que la de referencia a 0 min, 100 min y 45 h.

La cantidad de estructuras de los tipos x e y (Figura 3.2) puede obtenerse, en mol/C₉, resolviendo el siguiente sistema de ecuaciones:

$$15.000 \cdot x + 9.400 \cdot y = \frac{(Abs_{310,0} - Abs_{310,100}) \cdot Pm}{C} \quad [3.4]$$

$$19.800 \cdot x + 2.020 \cdot y = \frac{(Abs_{342,0} - Abs_{342,100}) \cdot Pm}{C} \quad [3.5]$$

donde $Abs_{310,0}$ y $Abs_{342,0}$ son las absorbancias medidas a tiempo cero a 310 y a 342 nm, respectivamente, $Abs_{310,100}$ y $Abs_{342,100}$ son las absorbancias medidas tras 100 min a 310 y a 342 nm, respectivamente, C es la concentración de lignosulfonato, en g/l, Pm es el peso molecular de la unidad C₉ de la lignina (se tomó un valor de 185 Daltons).

La cantidad de estructuras de tipo z (Figura 3.2), en mol/C₉, se obtiene mediante la siguiente fórmula:

$$z = \frac{(Abs_{356,100} - Abs_{356,45}) \cdot Pm}{(24.300 - 1.200) \cdot C} \quad [3.6]$$

donde $Abs_{356,100}$ y $Abs_{356,45}$ son las absorbancias medidas a 356 nm tras 100 min y 45 h, respectivamente, y C es la concentración en g/l.

3.1.1.6. Cambios estructurales (¹H RMN)

La resonancia magnética nuclear (RMN) se emplea para el análisis cuantitativo de la lignina (Brunow y Lundquist, 1991; Froass y col., 1998). La espectroscopía de resonancia magnética nuclear del protón (¹H RMN) permite cuantificar el contenido de protones pertenecientes a los distintos grupos funcionales y estructuras características de la lignina (aromáticos, hidroxilos, fenólicos, metoxilos, ácidos carboxílicos). Los espectros se obtuvieron en un espectrómetro BRUKER AC 200 con inyector automático. Su integración se realizó empleando el programa WINNMR. Las asignaciones de los picos obtenidos mediante la técnica de ¹H RMN se recogen en la Tabla 3.2 (Woodbrey y col., 1965; Marchessault y col, 1982; Mora y col., 1989).

La muestra se prepara con una disolución de lignosulfonato al 10-15 % en dimetilsulfóxido deuterado (DMSO_{d-6}), a la que se añade tetrametilsilano (TMS), reactivo que se emplea como patrón interno de referencia en una concentración del 1 %. Los cambios químicos del protón son medidos con respecto al TMS $\{\delta(\text{DMSO}_{d-6}) = 2,5 \text{ ppm}\}$. El equipo se configuró con una frecuencia de 200 MHz, una anchura de pulso de 7,2 μs , una anchura de barrido de 4000 Hz, un total de 16 barridos y una temperatura de 297 K.

Tabla 3.2. Asignaciones de las señales de los espectros de ^1H RMN.

Desplazamiento químico, δ (ppm)	Asignación de los protones
> 6,0	Protones aromáticos.
4,6-6,0	Protones en cadena lateral.
4,5-4,6	Protones metileno de grupos hidroximetilos adyacentes al anillo aromático.
3,9-4,5	Protones en cadena lateral.
2,6-3,9	Protones metoxilos en la cadena lateral.
3,26-3,3	Protones hidroxilo.
3,14-3,26	Protones metileno de grupos hidroximetilo en la cadena lateral.
1,8-2,3	Protones metilo o metileno adyacentes a dobles enlaces o grupos carbonilos.

3.1.1.7. Cambios estructurales (FTIR)

La técnica de espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) permite determinar semicuantitativamente la estructura química de los lignosulfonatos debido a que detecta las absorciones vibracionales características de ciertos grupos funcionales y estructuras (Grandmaison y col., 1987; Friese y Banerjee, 1992). Además proporciona información muy útil sobre los cambios estructurales experimentados por la lignina durante su modificación. El equipo utilizado fue un espectrómetro Mattson, modelo *Satellite 5000*. El procesado de los datos se efectuó con la ayuda del programa *WinFIRST*.

Para realizar este análisis, el equipo se configuró con una resolución de 4 cm^{-1} , una ganancia unidad y un total de 32 barridos, en la región espectral de 4.000 a 400 cm^{-1} . Se prepararon pastillas de 7 mm de diámetro, a partir de una mezcla molida de 300 mg de bromuro potásico y 5 mg de lignosulfonato. La calidad de las pastillas depende de la uniformidad de la muestra y del tamaño de partícula (aproximadamente $2\text{ }\mu\text{m}$). En primer lugar se realizó el espectro sin pastilla (blanco), para a continuación efectuar el de la muestra; se obtiene el espectro final por diferencia de los dos anteriores.

La Tabla 3.3 presenta la asignación de las bandas más características de los espectros FTIR de la lignina a través de la técnica de espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier (Hegert, 1971; Faix, 1986; Faix, 1992).

Tabla 3.3. Bandas más características asignadas a la lignina en sus espectros de FTIR.

Nº de ONDA (cm^{-1})	ORIGEN DE LA BANDA
3.412-3.460	Estiramiento O-H.
3.000-2.842	Estiramiento C-H en grupos metilo y metileno.
1.738-1.709	Estiramiento C=O en cetonas no conjugadas; grupos carbonilos y ésteres (frecuentemente de origen carbohidrato); aldehídos conjugados y ácidos carboxílicos que absorben alrededor y por debajo de 1.700 cm^{-1} .
1.655-1.675	Estiramiento C=O.
1.593-1.605	Vibraciones del esqueleto aromático y estiramiento de C=O; S > G; G condensado > G eterificado.
1.505-1.515	Vibraciones del esqueleto aromático; G > S.
1.460-1.470	Deformaciones C-H asimétricas en CH_3 y CH_2 .
1.422-1.430	Vibraciones del esqueleto aromático combinado con deformación C-H en el plano.
1.365-1.370	Estiramiento C-H alifáticos en CH_3 , no en O- CH_3 .
1.325-1.330	Anillo S más anillo G condensado.
1.266-1.270	Estiramiento del C=O más anillo G.
1.221-1.230	Estiramiento C-C más C-O más C=O; G condensado > G eterificado.
1.140	Deformación del C-H aromático en el plano (típico de unidades G).
1.030-1.035	C-O en alcoholes primarios.
915-925	C-H fuera del plano; aromático.
853-858	C-H fuera del plano en posición 2,5 y 6 de unidades G.

3.1.1.8. Distribución de pesos moleculares

La determinación de la distribución de pesos moleculares de los lignosulfonatos se realizó mediante GPC (cromatografía de permeación de gel), también llamada SEC (cromatografía de exclusión por tamaños moleculares). Se empleó una columna Superose 12, de 30 cm de longitud y 1 cm de diámetro, y un detector UV Perkin Elmer modelo LC-75. La longitud de onda fijada fue de 280 nm.

Con esta técnica se separan los componentes de una muestra según el tamaño de sus moléculas. El relleno de las columnas se comporta, en cierto modo, como un tamiz. De esta forma, se consigue que las moléculas más pequeñas penetren en los poros del relleno mientras que las de tamaño mayor que el poro se excluyen. Por tanto, las moléculas mayores pasan más rápidamente a través de la columna que las menores, que se eluyen posteriormente.

El resultado de este proceso es un cromatograma en el que las moléculas de tamaño mayor forman los picos iniciales y las de tamaño menor los finales. El tiempo (o volumen) de elución de un pico correspondiente a una determinada molécula da una idea bastante aproximada de su peso molecular. Naturalmente, la disposición geométrica de la molécula (lineal, globular, etc.) también influirá en los tiempos de elución.

Excepto en el análisis de compuestos de peso molecular bien definido, en la cromatografía de exclusión no suelen presentarse picos individualizados. Este es el caso de la aplicación más general de la cromatografía de exclusión: la determinación de distribuciones de peso molecular de polímeros.

Los cromatogramas de exclusión se evalúan generalmente mediante la determinación de los pesos moleculares que corresponden a cada tiempo (o volumen) de retención con la ayuda de las curvas de calibración. Para ello se analizan mezclas patrón con componentes de peso molecular conocido. En este análisis, el calibrado se realizó con patrones de pesos moleculares comprendidos entre $2 \cdot 10^6$ y 38 Daltons, los cuales se recogen en la Tabla 3.4. La recta de calibrado responde a la siguiente ecuación (índice de correlación ó $R^2 = 0,99$):

$$\text{Log } M_w = 10,65 - 0,4575 \cdot t + 0,015 \cdot t^2 - 2,21 \cdot 10^{-4} \cdot t^3 \quad [3.7]$$

Tabla 3.4. Patrones de calibración empleados en la GPC.

PATRÓN DE CALIBRACIÓN	PM (Dalton)	MARCA
Dextrano azul 2000	2.000.000	Amersham Pharmacia
Tiroglobulina	669.000	Amersham Pharmacia
Ferritina	440.000	Amersham Pharmacia
Catalasa	232.000	Amersham Pharmacia
Aldolasa	158.000	Amersham Pharmacia
Albúmina de suero bovino	67.000	Amersham Pharmacia
Ovoalbúmina	43.000	Amersham Pharmacia
Quimotripsinógeno A	25.000	Amersham Pharmacia
Ribonucleasa A	13.700	Amersham Pharmacia
Pirocatecol	110,11	Fluka
Acetona	58,08	Panreac

Para preparar las muestras se pesan 50 mg de lignosulfonato y se añade 1 ml de disolución a pH 8 de cloruro sódico y tris-(hidroximetilamino)-aminometano. Ésta contiene 29,22 g de NaCl 12,11 g de tris-(hidroximetilamino)-aminometano y 5,16 ml de HCl por litro de disolución. Una vez se ha disuelto el lignosulfonato, se hace pasar esta disolución por un filtro de 0,45 μm , con el objeto de preservar a la columna de posibles impurezas sólidas.

Las condiciones del análisis fueron las siguientes:

Concentración de la muestra: 50 mg en 1 ml de disolución.

Fase móvil: hidróxido sódico 0,5 N.

Caudal de la fase móvil: 0,5 ml/min.

Volumen de inyección: 20 μl .

Tiempo de adquisición de datos: 60 min/análisis.

Longitud de onda de detección: 280 nm.

El procesado de los cromatogramas para obtener los parámetros característicos de la muestra se realizó con el programa informático *Maxima 820* (Waters). De los diferentes parámetros que se pueden obtener mediante el tratamiento estadístico de los cromatogramas, se eligió el peso molecular medio (M_w) de la muestra como el índice más representativo del peso molecular del lignosulfonato. Mediante el tratamiento estadístico, se obtuvieron los siguientes parámetros:

- M_n (número de peso molecular promedio): es una medida promediada de la longitud de las cadenas del polímero.
- M_w (peso molecular promedio): proporciona una evaluación bastante precisa de la proporción de material de mayor peso molecular.
- M_w/M_n (polidispersión): es una medida de la amplitud de la distribución de pesos moleculares. Cuanto más complejo y heterogéneo es el polímero, mayor es su dispersión.
- M_z (peso molecular promedio z): está relacionado con el punto más alto de la distribución normal del polímero. Por tanto, su valor está asociado a la importancia de las fracciones de alto peso molecular.

3.1.2. Reactivos empleados

Los reactivos químicos utilizados en la caracterización de los lignosulfonatos se recogen en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Reactivos empleados en la caracterización de los lignosulfonatos.

REACTIVO	MARCA	CALIDAD	RIQUEZA MÍNIMA
Ácido bórico	Scharlau	análisis	99,8 %
Ácido clorhídrico	Panreac	puro	35 %
Ácido sulfúrico	Panreac	puro	96 %
Borohidruro sódico	Panreac	análisis	97 %
Bromuro potásico	Scharlau	IR	-
Dimetilsulfóxido-d6	Merck	RMN	99,8 %
Etanol	Merck	análisis	99,8 %
Hidróxido sódico	Panreac	purísimo	98,0 %
Hidroxilamina clorhidrato	Scharlau	síntesis	98,0 %
2-Metoxietanol	Fluka	análisis	99,5 %
Potasio di-hidrógeno fosfato	Panreac	purísimo	98,0 %
2-Propanol	Scharlau	síntesis	99 %
Tetrametilsilano	Merck	RMN	99 %

3.1.3. Resultados experimentales y discusión

Los resultados de la caracterización de los seis lignosulfonatos se recogen en la Tabla 3.6. Los análisis de los lignosulfonatos de madera de frondosas (líquidas) están referidos a la muestra sólida obtenida por liofilización. Conviene destacar la importancia de determinar el contenido de grupos hidroxilo fenólicos en la lignina, pues su reactividad frente a la reacción de hidroximetilación aumenta con dicho contenido. Aun cuando los anillos aromáticos de la lignina sólo puedan tener como máximo un grupo hidroxilo fenólico, lo ideal es que su contenido global sea elevado, de tal forma que la hidroximetilación alcance a un buen número de estructuras aromáticas. Así, se multiplican también las posiciones

potencialmente reactivas frente al formaldehído, que como ya se ha dicho, son la *orto* y *para* respecto al grupo hidroxilo. Como se puede observar en la Tabla 3.6, el mayor contenido de estos grupos lo presenta el lignosulfonato amónico de conífera, en especial respecto a los otros dos lignosulfonatos de la misma procedencia.

Los espectros de resonancia magnética nuclear del protón se presentan en el Apéndice IA. Las asignaciones de los picos se recogen en la Tabla 3.2. En la Tabla 3.6 se muestran solamente los resultados de la integración de los picos correspondientes a los protones aromáticos, que es la medida más interesante con vistas a valorar una posterior incorporación de formaldehído a los anillos aromáticos de los lignosulfonatos. Es evidente, que cuanto mayor sea el contenido de protones aromáticos, existen más probabilidades de que reaccione el formaldehído con la lignina. La selección de este pico atiende también a su buena resolución: muchas de las bandas consignadas en la Tabla 3.2 aparecen solapadas en el espectro de los lignosulfonatos como consecuencia de la complejidad de estas estructuras poliméricas.

Los lignosulfonatos procedentes de maderas de coníferas presentan mayor contenido de protones aromáticos. Este hecho se justifica por el mayor grado de sustitución del anillo aromático en ligninas procedentes de frondosas, cuya unidad estructural predominante es el radical siringilo frente a las procedente de coníferas, en las que el contenido en el radical guayacilo es mayor, tal y como se comentó en el epígrafe 2.2 del presente trabajo.

La Figura 3.3 recoge los espectros correspondientes a los diferentes tipos de lignosulfonatos analizados por espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier. La intensidad de absorción de cada banda se ha normalizado tomando como referencia la correspondiente a la vibración del anillo aromático, que aparece a un número de onda de 1.600 cm^{-1} , el cual se mantiene relativamente constante en todos los casos. Las bandas de absorción consideradas en el análisis por FTIR de los seis tipos de lignosulfonatos estudiados son las que se contemplan habitualmente en la bibliografía (Faix, 1986; Faix, 1992; Friese y Banerjee, 1992).

Tabla 3.6. Resultados de la caracterización de los lignosulfonatos estudiados.

ANÁLISIS	LAC	LCC	LSC	LAF	LCF	LSF
Lignosulfonato (% peso)	79,85	76,80	75,04	85,86	64,59	88,11
Humedad (% peso)	4,22	4,85	4,18	8,00	7,89	7,03
Cenizas (% peso)	6,20	9,50	22,00	3,80	12,2	17,7
Hidroxilos fenólicos (% peso)	1,93	1,36	1,12	1,52	1,54	1,43
Carbonilo total, 10 ⁻³ (mol/C ₉)	9,91	6,00	19,62	13,10	45,42	4,92
¹H RMN						
H _{Ar} (%)	11,11	10,76	8,9	3,57	3,96	2,62
FTIR						
Alcohol (O-H) 3.400 cm ⁻¹	1,375	1,233	1,039	1,349	1,234	1,142
Carbonilo 1.720 cm ⁻¹	0,821	0,833	-	-	-	-
C-H Aromático 1.600, 1.500cm ⁻¹	2,117	2,031	1,919	1,962	1,888	1,896
Metilos 1.460-70 cm ⁻¹	1,183	0,958	0,883	1,065	0,929	0,923
C-O Fenólicos 1.200 cm ⁻¹	1,345	1,173	1,007	1,153	1,044	0,989
GPC						
M _n (Da)	6.701	8.704	11.063	5.409	5.964	5.272
M _w (Da)	87.152	87.739	96.532	24.439	25.616	17.619
M _w / M _n	13,01	10,08	8,72	4,52	4,30	3,34
M _z (Da)	293.612	259.497	300.585	72.465	66.027	40.374

“-” Se refiere a que no se detecta la presencia de este grupo funcional en el análisis realizado.

La banda debida a los enlaces C-H aromáticos (1.600 y 1.500 cm⁻¹) presenta un significado análogo al ya descrito para el contenido de protones aromáticos determinado por RMN. Es decir, cuanto más intensa sea la vibración del referido enlace, más posibilidades hay de que el formaldehído se incorpore al anillo aromático. Como se puede ver en la Tabla 3.6, el lignosulfonato más adecuado en este sentido es el amónico de coníferas, lo que está en consonancia con los resultados de RMN relativos a protones aromáticos. Los datos obtenidos para los restantes lignosulfonatos también guardan un cierto paralelismo con los resultados de RMN de protones aromáticos.

El análisis por cromatografía de permeación de gel (GPC) resulta de interés para comparar la lignina sin modificar con la evolución de la lignina modificada. Los

parámetros obtenidos a través del tratamiento estadístico de los cromatogramas correspondientes a las muestras estudiadas se recogen en la Tabla 3.6. Como se puede apreciar, existen diferencias acusadas entre los valores obtenidos según las muestras sean de coníferas (en polvo) o procedan de maderas frondosas (líquidas). Las diferencias entre los lignosulfonatos de una misma familia no son tan marcadas.

De los diversos parámetros que se obtienen por GPC, el peso molecular medio (M_w) de la muestra es el índice más representativo del peso molecular de la lignina. Los lignosulfonatos procedentes de maderas frondosas tiene un M_w inferior al de los de maderas coníferas.

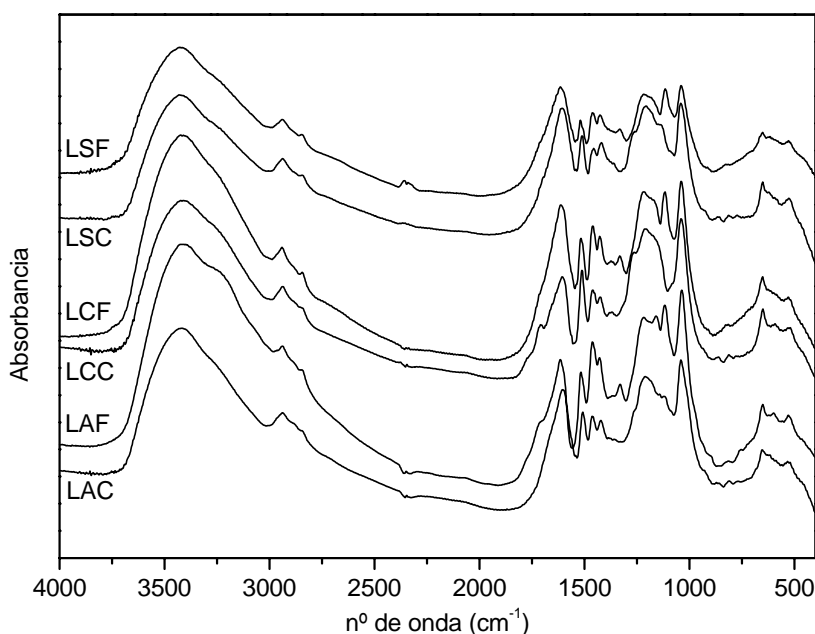


Figura 3.3. Espectros de los seis tipos de lignosulfonatos resultantes del análisis de FTIR.

Desde el punto de vista de la incorporación del lignosulfonato a la formulación de resinas fenol-formaldehído interesan, en un principio, los pesos moleculares medios menores, así como la menor polidispersividad posible. A la vista de la Tabla 3.6, se puede concluir que los lignosulfonatos más favorables son, de acuerdo con el criterio expuesto para el peso molecular medio, los procedentes de maderas de frondosas, en especial el de sodio, que presenta un M_w de tan sólo 17.619 Da. Sin embargo, en la selección de un lignosulfonato para proceder a su hidroximetilación se han de considerar el resto de características, algunas de ellas con mayor peso relativo, cuales son el contenido de protones aromáticos, la intensidad de la vibración de los enlaces C-H o el contenido de

grupos hidroxilo fenólicos. Estas tres propiedades están directamente relacionadas con la reactividad de la lignina frente al formaldehído.

En esta línea y a tenor de la discusión de los resultados obtenidos en la caracterización de partida, el compuesto seleccionado para estudiar la hidroximetilación ha sido el lignosulfonato amónico de conífera. La elección de este tipo de lignosulfonato coincide con la teoría al respecto: la lignina procedente de coníferas ofrece mayor número de posiciones reactivas en el anillo aromático lignínico, *orto* respecto al grupo hidroxilo fenólico, que la proveniente de maderas frondosas. Como se indicó en el epígrafe 2.2 del presente trabajo, las primeras contienen predominantemente unidades con esqueleto guayacilpropano mientras que las segundas aglutinan, junto a las unidades anteriormente mencionadas, otras de siringilpropano, cuyas dos posiciones *orto* respecto al grupo hidroxilo fenólico se encuentran ocupadas (Figura 2.6).

3.2. HIDROXIMETILACIÓN

Una vez establecido el lignosulfonato que mejor disposición ofrece hacia el formaldehído, se pasa a estudiar su hidroximetilación, esto es, la incorporación de un grupo hidroximetilo en su anillo aromático por reacción con el formaldehído en medio básico. La molécula resultante puede, a su vez, reaccionar con el fenol para formar una resina ligno-fenol-formaldehído. Como quiera que los enlaces entre el fenol y la lignina modificada son a través del grupo hidroximetilado, resulta evidente la importancia de esta operación, la hidroximetilación, la cual se desarrolla seguidamente.

3.2.1. Planteamiento experimental

La planificación experimental se centró en la determinación de la influencia de las variables sobre la reacción de hidroximetilación. Para ello, se ha utilizado un diseño factorial de experimentos. Esta técnica se usa habitualmente para estudiar conjuntamente la influencia de varios factores (variables independientes) sobre una o varias respuestas del sistema (variables dependientes), reduciéndose así considerablemente el número de experimentos a realizar (Box y col., 1993).

El efecto de un factor puede definirse como el cambio producido en la respuesta por una modificación en el nivel del factor. Un diseño a dos niveles es aquel en el que existe un nivel inferior (-) y un nivel superior (+) para cada factor a estudiar. En la Tabla 3.7 se recogen las variables seleccionadas para el presente estudio y sus niveles de operación.

Tabla 3.7. Variables seleccionadas y niveles de operación.

VARIABLES	NIVEL (-)	NIVEL (+)
Relación molar S/L	0,55	0,80
Relación molar F/L	1,0	1,6
Temperatura de reacción (°C)	35,0	55,0

En este trabajo se ha aplicado un diseño 2^3 con 3 puntos centrales y 6 estrellas. En la Tabla 3.8 se muestran las condiciones de temperatura (T), relación molar hidróxido sódico/lignosulfonato (S/L) y relación molar formaldehído/lignosulfonato (F/L) que se han empleado durante la experimentación.

Tabla 3.8. Estructura de la experimentación.

EXPERIMENTOS	T (°C)	S/L	F/L
1	45,0	0,675	1,3
2	35,0	0,55	1,0
3	35,0	0,80	1,0
4	35,0	0,55	1,6
5	35,0	0,80	1,6
6	45,0	0,675	1,3
7	55,0	0,80	1,0
8	55,0	0,55	1,0
9	55,0	0,55	1,6
10	55,0	0,80	1,6
11	45,0	0,675	1,3
12	45,0	0,925	1,3
13	65,0	0,675	1,3
14	25,0	0,675	1,3
15	45,0	0,675	1,9
16	45,0	0,675	0,7
17	45,0	0,425	1,3

Además, en cada experimento se han tomado muestras a 38, 109, 180, 251 y 322 min. Las respuestas estudiadas para cada una de las condiciones de operación han sido el pH del medio de reacción, la conversión de formaldehído alcanzada, los cambios estructurales observados (RMN, FTIR) y la distribución de pesos moleculares (GPC).

3.2.2. Instalación experimental

La instalación utilizada para llevar a cabo los ensayos de hidroximetilación (Figura 3.4) consta de un reactor de vidrio con agitación magnética, dotado de una camisa por cuyo interior circula agua procedente de un baño termostático. Esto permite operar a una temperatura dada y eliminar, cuando es el caso, el calor de reacción. La tapa del reactor presenta tres bocas esmeriladas a las que se conectan los siguientes accesorios:

- ❑ Condensador de reflujo, para evitar pérdidas de la mezcla de reacción.
- ❑ Termómetro de inmersión de cero desplazado.
- ❑ Boca para la adición del formaldehído o para la toma de muestras. En ciertas fases de la reacción esta boca se cierra mediante un tapón.

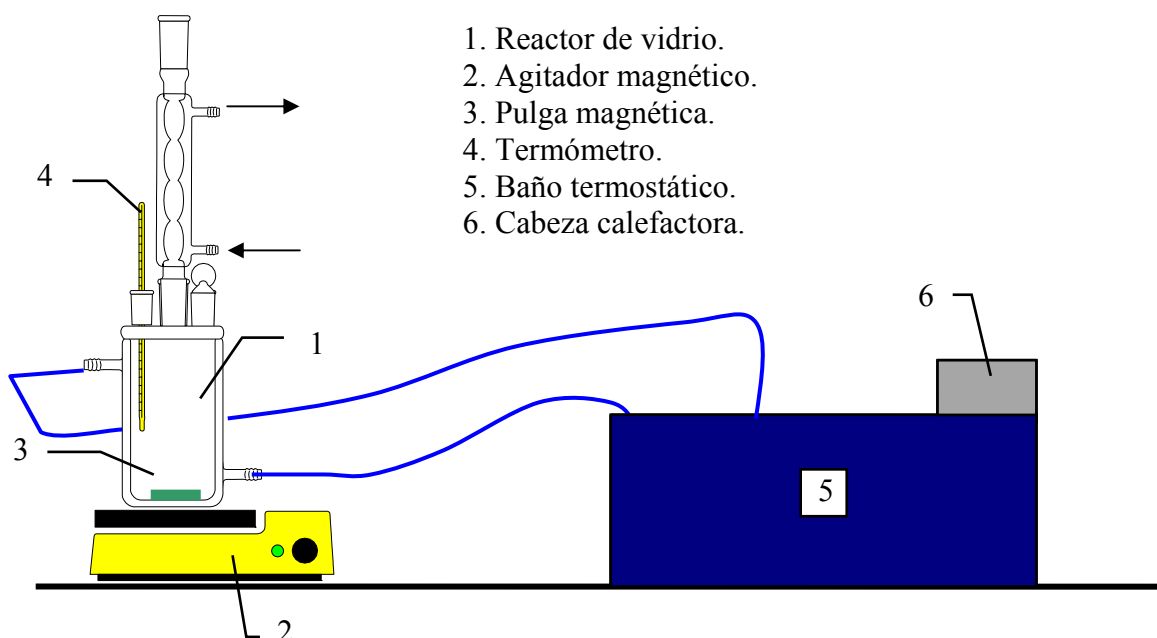


Figura 3.4. Representación de la instalación de hidroximetilación.

3.2.3. Procedimiento de operación

A continuación se detallan las diferentes etapas del procedimiento experimental seguido, tanto en lo que atañe a la reacción (Figura 3.5) como en el acondicionamiento de las muestras antes de su análisis.

Inicialmente se procede a la solubilización de la cantidad de lignosulfonato amónico en polvo correspondiente a cada experimento en 140 ml de una disolución de hidróxido sódico al 8 % en peso. El lignosulfonato se añade al reactor paulatinamente, donde previamente ya se ha introducido la disolución alcalina, para evitar así la formación de grumos.

Una vez que todo el lignosulfonato se ha disuelto, se tapa el reactor y se coloca el tapón de vidrio, el termómetro y el refrigerante. Se inicia a continuación la recirculación del agua del baño termostático a través de la camisa del reactor, con objeto de calentar la mezcla hasta 80 °C, temperatura a la cual se mantiene durante 75 min.

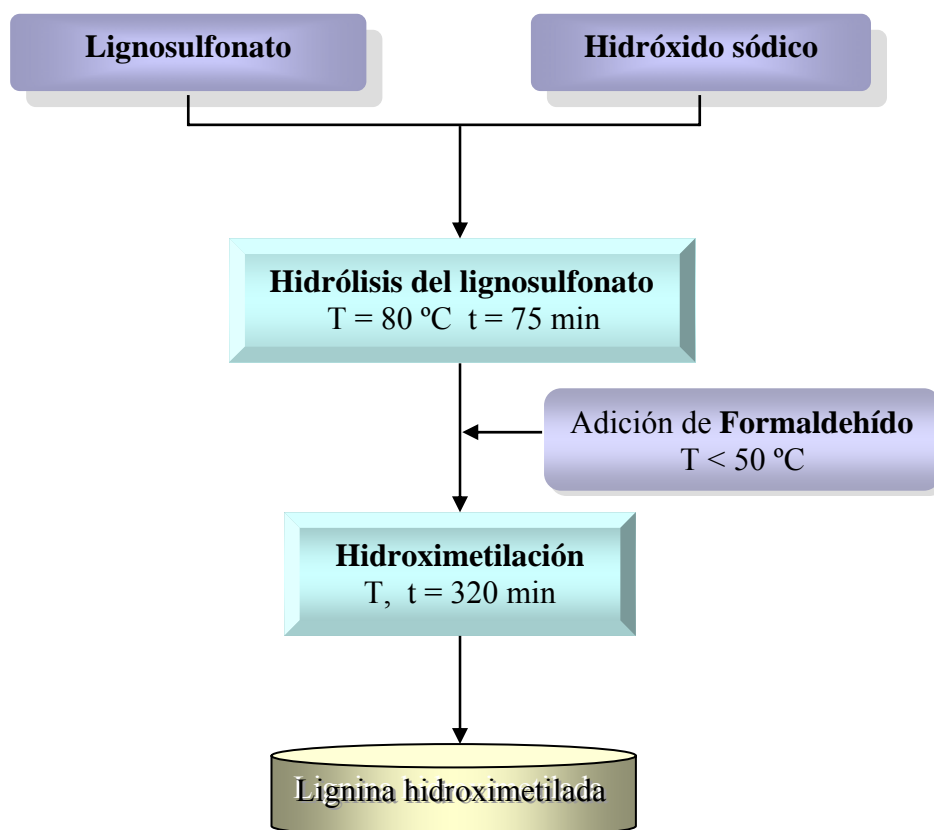


Figura 3.5. Esquema del procedimiento operativo de la hidroximetilación.

Transcurrido este tiempo, se procede a disminuir la temperatura de la mezcla de reacción por debajo de 50 °C para así poder añadir el formaldehído. Es conveniente tener en cuenta que la reacción de hidroximetilación es exotérmica, por lo que la adición del formaldehído a la mezcla de reacción provoca un aumento de temperatura de tres o cuatro grados. Superada esta fase, se fija la temperatura en el valor preestablecido y se mantiene constante haciendo pasar agua fría o caliente por la camisa del reactor, según corresponda.

El tiempo total de todos los ensayos se fijó en 322 min. En este periodo se toman cinco muestras en los tiempos ya indicados, de las que se preparan dos alícuotas. La primera, de 2,5 ml, se tapa para evitar posibles pérdidas de formaldehído y se introduce en la nevera con el fin de detener la reacción; con esta alícuota se realizará el análisis de formaldehído libre. La segunda, de 2 ml, se recoge en un frasco sin tapar y se procede a su congelación en aire líquido con el doble objetivo de interrumpir la reacción y de iniciar su liofilización. Con esta alícuota se realizarán los restantes análisis necesarios para estudiar el transcurso de la reacción.

3.2.4. Técnicas analíticas

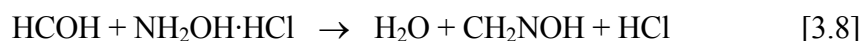
Los análisis llevados a cabo para caracterizar las muestras de lignosulfonato de cada uno de los experimentos realizados han sido: retrovaloración (formaldehído libre), espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (protones aromáticos), espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier (modificación estructural) y GPC (distribución de pesos moleculares). Los métodos seguidos y sus fundamentos han sido comentados en el epígrafe 3.1.1 del presente trabajo, a excepción de la determinación del formaldehído libre, que se pasa a desarrollar seguidamente.

3.2.4.1. Formaldehído libre

La determinación del formaldehído libre permite establecer su conversión. La cantidad de formaldehído libre de las muestras tomadas a diferentes tiempos de la reacción se calculó siguiendo el método de la hidroxilamina hidrocloreuro con valoración al punto de

equivalencia (normas DIN 16 916-02 Sección 6.15 e ISO 9397). Para ello se empleó un titulador METTLER TOLEDO DL-50.

El procedimiento experimental es el siguiente: se pesan entre 0,4 y 0,6 g de muestra, la cual se disuelve en 20 ml de agua desionizada y 40 ml de isopropanol. A continuación se ajusta el pH de la mezcla, primero a un valor comprendido entre 2 y 3 con ácido clorhídrico y, posteriormente, a pH 3,5 con una disolución de hidróxido sódico 0,1 N. Posteriormente, se añaden 10 ml de una disolución de hidroxilamina hidrocloreuro al 10 % y se deja agitando la mezcla durante 10 min. Dicha adición conduce a la siguiente reacción:



La valoración por retroceso del ácido clorhídrico formado en esta reacción con NaOH 0,1 N hasta pH 3,5 proporciona una medida de la cantidad de formaldehído libre existente en la muestra inicial. El porcentaje en peso de formaldehído libre viene dado por la ecuación:

$$F (\%, p) = \frac{3 \cdot N \cdot V}{m} \quad [3.9]$$

donde N representa la normalidad de la disolución de NaOH empleada en la valoración, V la cantidad de NaOH (ml) empleada en la valoración y m la cantidad de muestra (g) analizada.

3.2.5. Reactivos empleados

Los reactivos químicos utilizados en la experimentación se recogen en la Tabla 3.9, junto con su marca, calidad y riqueza.

Tabla 3.9. Reactivos empleados en la experimentación.

REACTIVO	MARCA	CALIDAD	RIQUEZA MÍNIMA
Ácido clorhídrico	Panreac	puro	35 %
Formaldehído	Scharlau	análisis	37 %
Dimetilsulfóxido-d6	Merck	RMN	99,8 %
Hidróxido sódico	Panreac	purísimo	98,0 %
Hidroxilamina hidrocloreuro	Scharlau	síntesis	98,0 %
Potasio di-hidrógeno fosfato	Panreac	purísimo	98,0 %
Potasio hidrógeno ftalato	Panreac	análisis	99,8 %
2-Propanol	Scharlau	síntesis	99 %
Tetrametilsilano	Merck	RMN	99 %

3.2.6. Resultados experimentales y discusión

Los resultados que aquí se exponen corresponden a los 17 ensayos realizados, cada uno de los cuales proporciona 5 muestras, tantas como tiempos de reacción establecidos. Las variables independientes son la temperatura y las relaciones molares hidróxido sódico/lignosulfonato y formaldehído/lignosulfonato. Las respuestas o variables dependientes obtenidas se discuten a continuación por separado.

3.2.6.1. pH del medio de reacción

Los valores de pH de las muestras tomadas a tiempos de reacción crecientes se recogen en la Tabla 3.10. Como se puede apreciar, dichos valores no varían excesivamente con el tiempo para un mismo experimento. El pH sí varía según el ensayo considerado. Con ayuda de la Tabla 3.8 se puede establecer que esta variación obedece a la relación hidróxido sódico/lignosulfonato (S/L) empleada.

Tabla 3.10. Evolución del pH del medio de reacción.

EXPERIMENTO	pH DEL MEDIO DE REACCIÓN				
	38 min	109 min	180 min	251 min	322 min
1	7,1	7,1	7,2	7,2	7,2
2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2
3	9,8	9,8	9,7	9,7	9,7
4	4,9	4,8	4,8	4,8	4,9
5	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6
6	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
7	9,5	9,4	9,4	9,3	9,3
8	4,9	4,9	4,9	5,0	5,0
9	5,0	4,9	4,9	5,0	5,0
10	9,5	9,4	9,3	9,3	9,2
11	7,2	7,3	7,3	7,3	7,3
12	10,4	10,4	10,4	10,3	10,3
13	7,3	7,4	7,4	7,5	7,5
14	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4
15	7,4	7,4	7,4	7,5	7,4
16	7,4	7,4	7,4	7,4	7,4
17	3,7	3,7	3,7	3,8	3,8

A partir de los datos obtenidos se observa que en los experimentos en los que se ha empleado una relación molar de S/L inferior o igual a 0,55, el valor del pH del medio de reacción es inferior a 7. Como la hidroximetilación de la lignina se desarrolla en medio básico, las reacciones con relaciones molares inferiores a las antes mencionados no se producirán con la debida extensión. Por otro lado, en los experimentos en los que la relación molar S/L es de 0,675, el valor de pH es sólo ligeramente superior a 7, con lo que la reacción de hidroximetilación no está muy favorecida. En la bibliografía se recoge que los valores de pH para que la reacción de hidroximetilación de Lederer-Manesse esté favorecida se encuentran entre 8 y 11 (Jolly y col., 1982; Peng, 1994). Así pues, los experimentos en los que *a priori* la reacción debería transcurrir aceptablemente son aquellos en los que se ha empleado una relación molar S/L igual o superior a 0,8. Esto es

debido a que se necesita un medio básico en el medio de reacción para poder sustituir el hidrógeno que se encuentra en el anillo aromático por un grupo hidroximetilo. Sólo un medio básico permite disociar el hidrógeno del grupo hidroxilo del lignosulfonato, dando lugar a una estructura aromática con carga negativa en el anillo, en equilibrio con otras formas cetónicas, lo que facilita las posiciones necesarias para que se introduzca el formaldehído en el anillo del lignosulfonato. En definitiva, es necesario un pH básico para que se desprotone el anillo aromático del lignosulfonato y así poder introducir el grupo hidroximetilo.

3.2.6.2. Formaldehído

A partir del contenido de formaldehído libre se ha elaborado la Tabla 3.11, que recoge los moles de formaldehído reaccionado por cada 100 gramos de lignosulfonato amónico de conífera. Se observa que la mayor parte del consumo de formaldehído se da en los primeros momentos de la reacción, y que a partir de las tres horas su cantidad permanece prácticamente constante, comportamiento de acuerdo con la bibliografía (Peng, 1994).

Por otro lado, los mayores consumos de formaldehído se alcanzan en los experimentos en los que el pH del medio de reacción es igual o superior a 8. Los ensayos con pH inferiores registran menor conversión de formaldehído, exceptuando los experimentos 17 y 13 (relación molar F/L de 1,3, relación molar S/L de 0,425 y 0,675 y temperatura de 45 y 65 °C, respectivamente). En estos dos ensayos sorprende la alta cantidad de formaldehído que reacciona y, sin embargo, el medio de reacción tiene pH ácido (3,7) en el primer caso y ligeramente superior a 7 en el segundo. Este hecho se explica por que a pH ácidos o a temperaturas elevadas (65 °C) el formaldehído reacciona consigo mismo (reacción de Canizarro) y se introduce en la cadena lateral de la unidad C₉ de la lignina (reacción de Tollens), tal y como se expuso en el epígrafe 2.2.4.1. De este modo, aunque la conversión de formaldehído sea elevada, el lignosulfonato que se obtiene apenas se ve modificado en el sentido deseado, esto es, hidroximetilado.

Tabla 3.11. Consumo de formaldehído a lo largo de la hidroximetilación.

EXPERIMENTO	MOLES DE HCOH REACCIONADOS/100 g LAC				
	38 min	109 min	180 min	251 min	322 min
1	0,29	0,31	0,31	0,33	0,33
2	0,21	0,21	0,21	0,22	0,22
3	0,25	0,28	0,29	0,30	0,30
4	0,08	0,09	0,12	0,12	0,12
5	0,23	0,25	0,27	0,27	0,27
6	0,28	0,29	0,29	0,29	0,30
7	0,29	0,32	0,36	0,38	0,37
8	0,22	0,23	0,24	0,25	0,25
9	0,25	0,26	0,29	0,31	0,32
10	0,34	0,36	0,39	0,41	0,43
11	0,19	0,26	0,26	0,30	0,28
12	0,26	0,29	0,31	0,30	0,32
13	0,24	0,27	0,29	0,32	0,33
14	0,20	0,20	0,21	0,20	0,20
15	0,29	0,34	0,31	0,35	0,31
16	0,19	0,22	0,22	0,21	0,22
17	0,29	0,31	0,33	0,33	0,34

Las Figuras 3.6 y 3.7 muestran la influencia de las variables estudiadas sobre la cantidad de formaldehído reaccionado. Así, en la Figura 3.6, que recoge los valores obtenidos en los experimentos en los que se opera con una relación F/L de 1,0, se observa claramente que la reacción del formaldehído se ve favorecida por la temperatura y la relación S/L (mayores pH). En la Figura 3.7 se presentan los resultados de las reacciones en las que se opera con una relación molar F/L de 1,6; las influencias de la temperatura y de la relación molar S/L son similares a las del caso anterior, siendo pues la tendencia general observada independiente de la relación molar F/L.

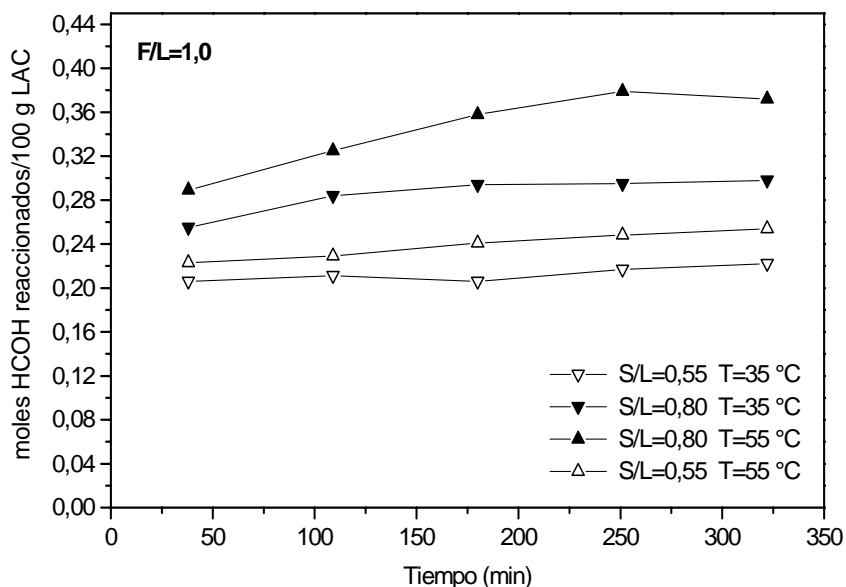


Figura 3.6. Influencia de la temperatura y de la relación molar S/L sobre la conversión de formaldehído.

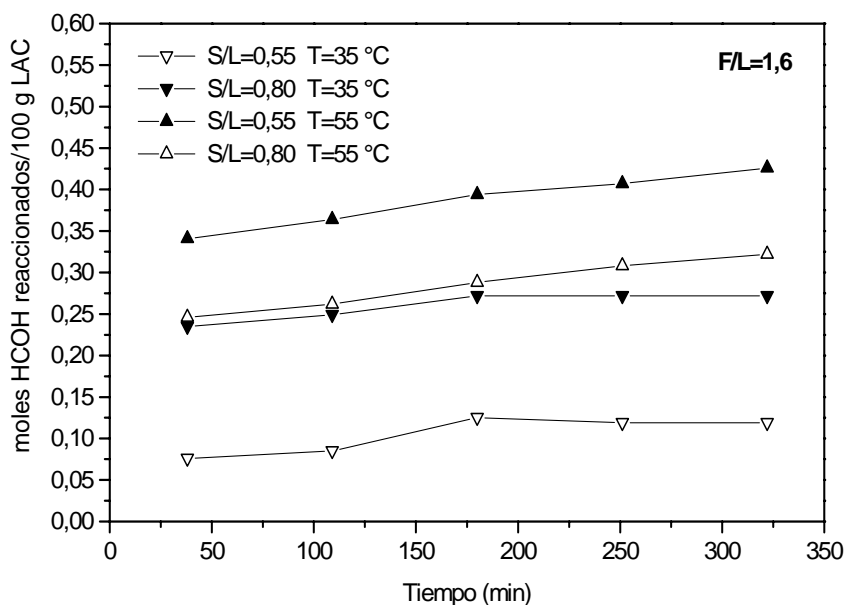


Figura 3.7. Influencia de la temperatura y de la relación molar S/L sobre la conversión de formaldehído.

Por otra parte, en la Figura 3.8 se representan los experimentos con una relación molar S/L de 0,8. En este caso se observa que la influencia de la relación F/L sobre el consumo de formaldehído tiene diferente sentido según cual sea la temperatura establecida. La reacción está favorecida a alta temperatura (55 °C), pero siempre que la relación F/L

esté a su nivel de operación superior (1,6). Por el contrario, cuando la reacción transcurre a baja temperatura (35 °C), el ensayo que ofrece mejores resultados (que no buenos) es el llevado a cabo con la relación F/L unidad. Este hecho se explica debido a que cuanto mayor es la relación F/L, más diluida se encuentra la lignina, ya que el formaldehído se incorpora en disolución acuosa con una concentración del 37 % en peso. Esta circunstancia se contrarresta por la temperatura cuando se opera a 55 °C.

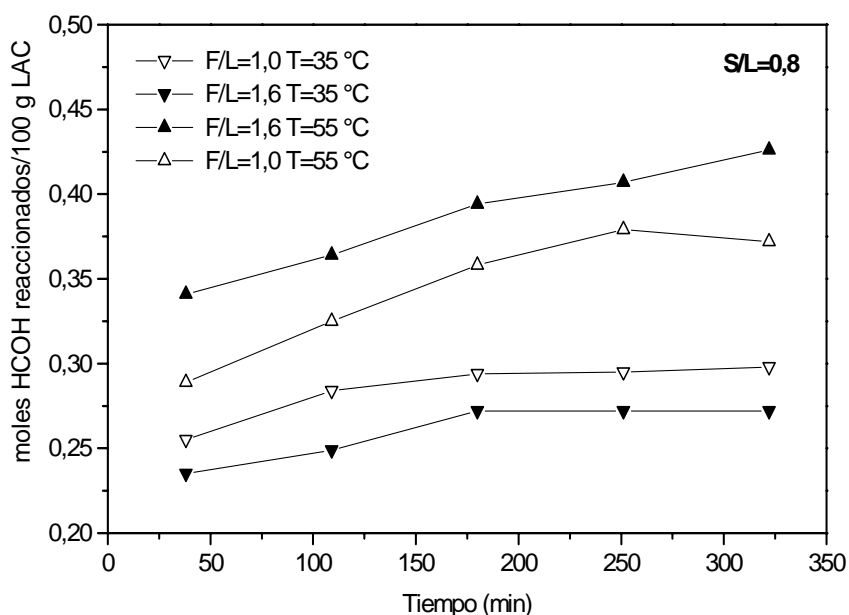


Figura 3.8. Influencia de la temperatura y de la relación molar F/L sobre el consumo de formaldehído.

A la vista de los resultados, se puede concluir que la conversión de formaldehído se encuentra notablemente favorecida para relaciones molares S/L de 0,8, que dan lugar a un medio de reacción con un pH algo superior a 9. Como se ha puesto de manifiesto, la temperatura favorece la reacción del formaldehído. Su valor más apropiado se encuentra entre 45 y 55 °C. Por encima del límite superior se fomentan las reacciones secundarias en detrimento de la hidroximetilación (Lewis y Lantzy, 1989). Por otra parte, a elevadas temperaturas comienzan a darse limitaciones termodinámicas, inherentes al carácter exotérmico de la reacción. Así pues, el compromiso entre cinética y termodinámica se da en torno a los 50 °C. En los ensayos a baja temperatura el cambio en el control de la cinética del proceso global se da antes, sobre los 100 min, lo que limita en gran medida la conversión final (Peng, 1994).

3.2.6.3. Cambios estructurales (^1H RMN)

Los espectros obtenidos en los análisis por ^1H RMN de las cinco muestras tomadas en cada experimento se recogen en el Apéndice IB. Se identificaron las señales más representativas de acuerdo con la Tabla 3.2, entre las que destaca la correspondiente a los protones aromáticos por la información que proporciona acerca del grado de incorporación del formaldehído en el anillo.

Para completar el estudio de la influencia de las variables sobre la reacción de hidroximetilación del lignosulfonato amónico de conífera se realizó la integración de la señal correspondiente a los protones del anillo aromático, puesto que la disminución de su porcentaje constituye una medida de la incorporación del formaldehído en el anillo aromático de la lignina, tal como ya se adelantó.

En la Tabla 3.12 se observa que los porcentajes de protones aromáticos obtenidos para las diferentes muestras tomadas se encuentran alrededor de un mismo valor y que la disminución más acusada se produce en las primeras tres horas de reacción, cuando tiene lugar la incorporación del formaldehído en el anillo aromático. Este hecho también se observó en el análisis del formaldehído libre, cuya concentración apenas varía a partir de ese momento.

Tabla 3.12. Determinación por ^1H RMN del porcentaje de protones aromáticos del LAC hidroximetilado.

EXPERIMENTO	^1H AROMÁTICOS (% H_{Ar})				
	38 min	109 min	180 min	251 min	322 min
1	4,49	3,99	1,65	4,71	4,02
2	7,55	4,56	7,13	5,42	8,07
3	3,00	2,34	2,99	3,65	3,54
4	7,13	3,20	3,95	5,34	5,85
5	3,91	5,05	3,68	4,37	3,98
6	5,26	5,47	5,30	5,22	5,32
7	5,74	3,82	4,32	4,14	4,02
8	6,65	6,89	6,93	6,81	7,26
9	4,29	7,16	5,31	3,17	5,55
10	4,93	3,35	2,55	3,36	3,23
11	3,67	3,93	4,05	4,27	4,61
12*	1,58	1,73	2,86	3,03	2,38
13	6,31	5,32	4,72	6,09	3,34
14	7,26	6,78	8,06	6,77	6,19
15	3,89	4,73	4,65	5,15	4,69
16	5,13	5,16	4,57	4,37	4,69
17	9,96	8,03	9,19	8,64	8,02

* La concentración de la muestra analizada fue menor de la habitual debido a su escasa solubilidad.

El empleo de altas temperaturas ($T = 65\text{ }^\circ\text{C}$) durante la hidroximetilación conduce a un reducido porcentaje de protones aromáticos en la muestra de reacción final. Puesto que la incorporación del formaldehído al anillo aromático no se produce en este caso con la debida extensión durante las primeras etapas de la reacción, se deduce que en ese periodo las reacciones de Tollens y de Canizarro prevalecen sobre la hidroximetilación, la cual sólo adquiere importancia hacia el final de la reacción. Esto justificaría el menor porcentaje de anillos aromáticos en la última de las muestras analizadas en este experimento (ensayo 13).

Los resultados más favorables se obtienen en los ensayos con relaciones molares S/L de 0,8 y temperaturas entre 35 y 55 °C (experimentos 3, 5, 7 y 10). En los experimentos realizados a 35 °C (ensayos 3 y 5) se observan bajas conversiones de formaldehído y moderados porcentajes de protones aromáticos, lo que indica que la incorporación de aquél al anillo aromático no es muy satisfactoria. En esas condiciones no se favorece la reacción del formaldehído en general, ni la hidroximetilación del lignosulfonato en particular, como ya se puso de manifiesto en el estudio de variables correspondiente (Figura 3.8). En los ensayos a 55 °C (experimentos 7 y 10) se obtuvo un elevado grado de sustitución del anillo aromático, hecho que está en concordancia con los resultados alcanzados en la determinación de la cantidad de formaldehído libre.

La Figura 3.9, que muestra los espectros obtenidos en el análisis por ^1H RMN de las muestras tomadas en los experimentos con relación molar F/L de 1,0 y 1,6, relación S/L de 0,8 y temperatura de 55 °C (ensayos 7 y 10), permite seguir la modificación estructural que experimenta el lignosulfonato en el transcurso de la reacción en ambos casos. La señal correspondiente a los protones del anillo aromático ($> 6,0$ ppm) disminuye con el tiempo de reacción debido al formaldehído incorporado. Asimismo, se observa la presencia de nuevos picos, a 3,18 y 4,55 ppm; el primero corresponde a protones metilenos de grupos hidroximetilo de la cadena lateral (reacción de Tollens), mientras que el segundo es debido a protones metilenos de grupos hidroximetilo del anillo aromático (reacción de Lederer-Manasse).

Dado que la modificación observada en el lignosulfonato en estos dos experimentos es similar, puede concluirse que si el pH está comprendido entre 9 y 10 (relación S/L=0,8) y la temperatura es apropiada, la influencia de la relación F/L es poco significativa. Con vistas a una aplicación industrial, es preferible operar con una relación molar de 1,0, que supone un menor consumo de formaldehído.

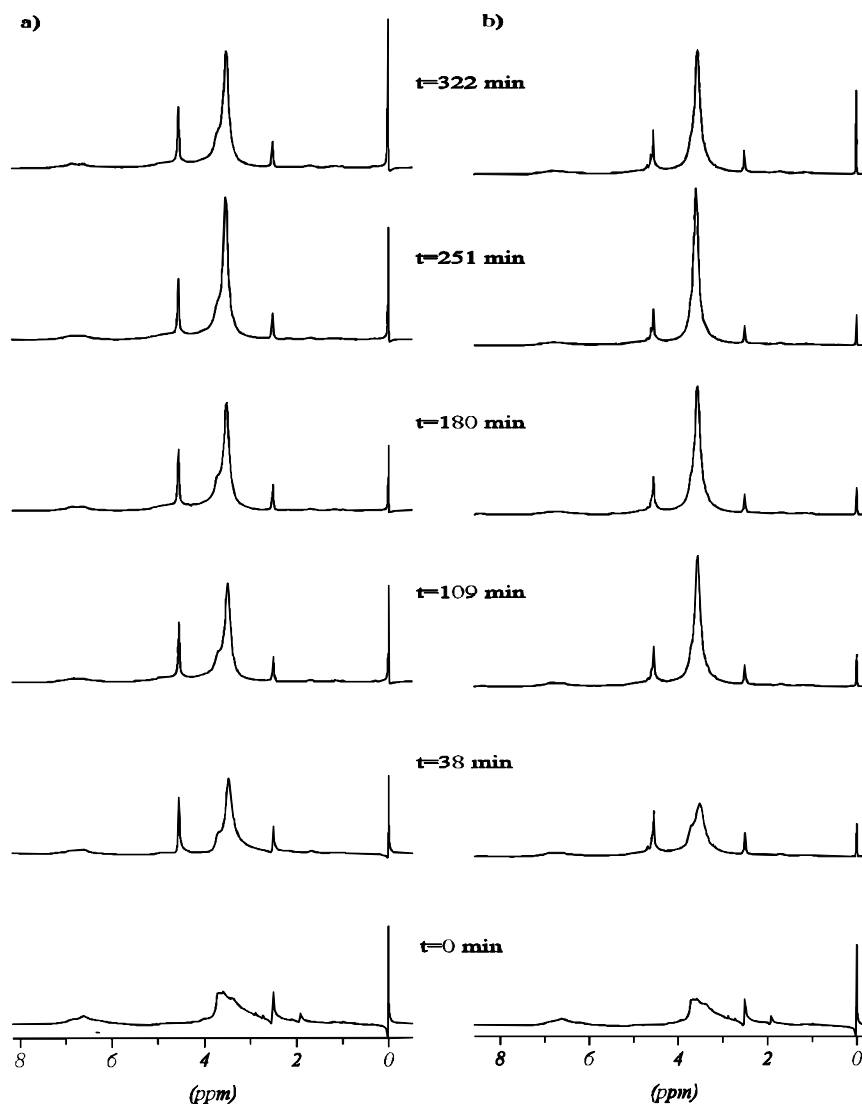


Figura 3.9. Espectros de ^1H RMN para una relación molar a) F/L=1,0 y b) F/L=1,6.

3.2.6.4. Cambios estructurales (FTIR)

Los espectros obtenidos mediante el análisis de FTIR se presentan en el Apéndice IB. Se identificaron las bandas más representativas que se indican en la Tabla 3.3, entre las que destacan las de los grupos alcohol (que aparece a 3.400 cm^{-1}), los enlaces C-H de grupos metilo y metileno (2.900 y 2.800 cm^{-1} , respectivamente), así como la vibración del esqueleto aromático. Esta última aparece a 1.600 y 1.500 cm^{-1} . La intensidad se refirió en todos los casos a la obtenida para 1.600 cm^{-1} . Las deformaciones asimétricas C-H de grupos metilo y metileno se observan a 1.470 y 1.460 cm^{-1} y las bandas características de enlaces C-O (éteres y ésteres) aparecen a 1.400 y 1.100 cm^{-1} , respectivamente.

Debido a la necesidad de normalizar las bandas, esta técnica constituye un método de análisis semicuantitativo, es decir, facilita información acerca de la estructura química del lignosulfonato durante el transcurso de la reacción.

En la Figura 3.10 se recogen, a modo de ejemplo, los espectros de FTIR del lignosulfonato amónico sin modificar (LAC) y los de las diferentes muestras tomadas durante el experimento 7, que se corresponden con las del espectro ^1H RMN del caso a) de la Figura 3.9.

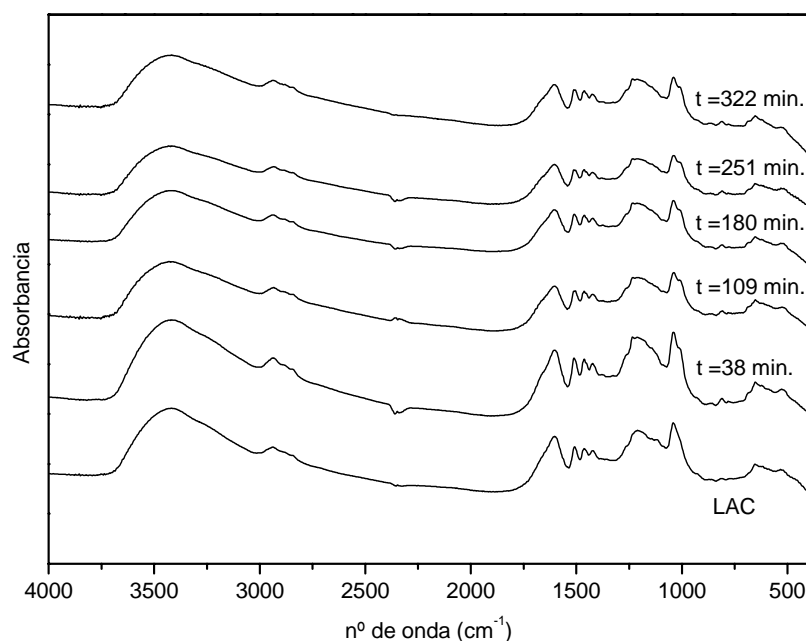


Figura 3.10. Espectros del lignosulfonato sin modificar e hidroximetilado (experimento 7).

En los ensayos en los que la hidroximetilación del lignosulfonato amónico se produce con mayor extensión, caso del experimento 7, se observa una disminución de la intensidad de las bandas asociadas al esqueleto aromático (1.500 y 1.600 cm^{-1}) y un aumento de las correspondientes a los grupos metilo (1.470 cm^{-1}), metileno (1.460 cm^{-1}) y a los enlaces C-O (1.400 y 1.100 cm^{-1}). Para profundizar en el análisis del seguimiento de la hidroximetilación del LAC por FTIR se ha elaborado la Tabla 3.13, en la que se refleja la evolución de las dos bandas principales asociadas a la modificación estudiada.

Tabla 3.13. Señales más representativas del LAC sin modificar e hidroximetilado (LACH) por FTIR.

Tiempo (min)	LAC		LACH			
	0	38	109	180	251	322
Alcohol (O-H) 3.400 cm^{-1}	1,375	1,217	1,097	1,149	1,155	1,189
C-H Aromático $1.600, 1.500\text{ cm}^{-1}$	2,117	1,942	1,887	1,966	1,956	1,966

3.2.6.5. Distribución de pesos moleculares por GPC

El análisis por cromatografía de permeación de gel (GPC) de las muestras recogidas en cada experimento a lo largo del tiempo pone de manifiesto la evolución de la distribución de pesos moleculares del lignosulfonato amónico de conífera durante su hidroximetilación (Tabla 3.14). De su análisis se desprende que el peso molecular promedio (M_w) y la polidispersión (M_w/M_n) del lignosulfonato amónico aumentan con la hidroximetilación, lo que está en consonancia con su mayor tamaño molecular y heterogeneidad conforme se incorporan nuevos grupos a su estructura. Estos resultados no son los más prioritarios para determinar la elección de las condiciones óptimas de la reacción de hidroximetilación. Se ha dado más peso a este respecto a los criterios antes discutidos. Los resultados completos del tratamiento estadístico de los cromatogramas obtenidos se presentan en el Apéndice IC.

Tabla 3.14. Evolución del tamaño molecular del lignosulfonato amónico de conífera (LAC) durante su hidroximetilación.

	LAC		LACH			
	0 min	38 min	109 min	180 min	251 min	322 min
M_n (Da)	6.701	10.042	11.016	10.456	10.618	10.777
M_w (Da)	87.152	200.999	276.780	215.981	222.284	214.582
M_w / M_n	13,01	20,01	25,13	20,65	20,93	19,91
M_z (Da)	293.612	1.095.565	1.336.938	1.127.359	1.140.882	1.100.945

3.2.6.6. Condiciones óptimas

A la vista de los resultados obtenidos en el estudio de hidroximetilación del lignosulfonato amónico de coníferas, las condiciones más favorables para su modificación estructural son las que se muestran en la Tabla 3.15.

Tabla 3.15. Condiciones óptimas de hidroximetilación del LAC.

F/L	S/L	T (°C)	t (h)
1,0	0,8	45	3

Como ya se comentó, una relación F/L superior a 1,0 implicaría un consumo innecesario de formaldehído, que daría como resultado un proceso más costoso. Para que la incorporación de grupos hidroximetilos al anillo aromático sea efectiva y se obtenga un lignosulfonato reactivo hacia el formaldehído el pH de la reacción debe ser básico (S/L=0,8). La temperatura tiene que ser moderada (45 °C) para evitar las reacciones secundarias de Canizarro y Tollens, y así favorecer la reacción de Lederer-Manasse o de hidroximetilación. Y finalmente, el tiempo de reacción es de 3 h, ya que el incremento marginal de la conversión de formaldehído es mínima a partir de ese momento.

4. FORMULACIÓN DE RESINAS RESOL LIGNO-FENOL-FORMALDEHÍDO

4. FORMULACIÓN DE RESINAS RESOL LIGNO-FENOL-FORMALDEHÍDO

La obtención de una resina ligno-fenol-formaldehído que tenga las mismas propiedades que las de una resina fenol-formaldehído comercial requiere determinar los niveles de operación óptimos de todas las variables que influyen sobre su proceso de síntesis. Así, habrá que establecer la relación molar formaldehído/fenol-lignosulfonato (F/PL), la relación molar hidróxido sódico/fenol-lignosulfonato (S/PL) y el contenido en lignosulfonato (L) que den lugar a una resina lo más parecida posible a la comercial. Además, se precisa fijar el nivel de operación de otra serie de variables en unos valores predeterminados durante toda la experimentación, para lo que es fundamental la experiencia en la formulación de resinas, así como la bibliografía al respecto.

En esta parte de la investigación se estudia la influencia de las variables principales del proceso, arriba citadas, sobre las propiedades de la resina ligno-fenol-formaldehído formulada. El objetivo es obtener un modelo matemático que permita predecir y simular la respuesta del sistema ante posibles cambios y establecer las condiciones óptimas de la formulación de la resina fenólica con sustitución parcial del fenol por un lignosulfonato convenientemente modificado, operación desarrollada en el capítulo anterior. Para todo ello se ha recurrido a una metodología basada en el diseño factorial de experimentos y en el análisis estadístico de los datos resultantes.

4.1. PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL

Con objeto de estudiar la incorporación de lignosulfonatos modificados a la formulación de resinas fenólicas resol se ha optado por fijar algunas variables de operación. Los niveles de operación en este caso se han establecido atendiendo, bien a las recomendaciones de Bakelite Ibérica, S.A., bien a la bibliografía.

La metodología empleada se ha basado en un diseño factorial de experimentos con puntos centrales que permite establecer conjuntamente los efectos y posibles interacciones de las variables estudiadas. Como el modelo lineal no es suficiente para ajustar satisfactoriamente los datos experimentales, el diseño se amplía con puntos estrella para ajustarlos a un modelo cuadrático que simule el comportamiento del sistema en un determinado intervalo experimental. En la Tabla 4.1 se muestra el intervalo de los niveles de operación de las variables independientes estudiadas. La Tabla 4.2 muestra la matriz factorial correspondiente al diseño de experimentos. Se trata de un diseño multifactorial, en el que se analiza la respuesta del sistema considerando la variación conjunta de tres factores. Como los métodos estadísticos requieren que los errores sean variables aleatorias independientes, el orden de la experimentación se ha realizado al azar, favoreciendo de este modo la minimización de los factores extraños que pudieran estar presentes (Montgomery, 1991).

Tabla 4.1. Variables y niveles de operación estudiados.

VARIABLES	NIVEL (-)	NIVEL (+)
Relación molar F/PL	1,6	3,0
Relación molar S/PL	0,4	0,8
Contenido en L (%)	25,0	45,0

A partir del análisis de las superficies de respuesta generadas se deduce la combinación óptima de niveles de operación para cada variable dependiente. Las respuestas que se han considerado, todas relativas a la resina formulada, son: pH, número alcalino, contenido en sólidos, tiempo de gelificación, formaldehído libre, fenol libre, viscosidad y estructura molecular.

Tabla 4.2. Matriz factorial del diseño de experimentos.

EXPERIMENTO	F/PL	S/PL	L (%)
1	1,6	0,8	45
2	3,0	0,8	25
3	1,6	0,4	45
4	3,5	0,6	35
5	2,3	0,6	35
6	1,6	0,4	25
7	3,0	0,4	25
8	2,3	0,3	35
9	1,6	0,8	25
10	2,3	0,6	18,2
11	2,3	0,6	51,8
12	2,3	0,6	35
13	1,1	0,6	35
14	3,0	0,8	45
15	2,3	0,6	35
16	2,3	0,94	35
17	3,0	0,4	45

4.2. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

La formulación de resinas resol con incorporación de un lignosulfonato modificado requiere dos instalaciones distintas. La primera corresponde a la modificación del lignosulfonato por hidroximetilación, que ya fue descrita en el capítulo anterior (Figura 3.4). La segunda, que se emplea para llevar a cabo la síntesis de la resina, se esquematiza en la Figura 4.1. El matraz de reacción está dotado de tres bocas esmeriladas, una de ellas doble, donde se alojan un refrigerante de reflujo, un sistema de agitación, un termómetro de cero desplazado y un embudo de adición para el formaldehído. Todo el conjunto se sitúa sobre una manta calefactora con control de temperatura. Superada la etapa de reflujo, se pasa a la de condensación, caracterizada por una duración de cinco horas y en la que se sustituye el sistema de reflujo por un tapón de vidrio.

En la última etapa de reacción se destila a vacío. Para ello se utiliza un sistema constituido por una bomba de aceite, un refrigerante, un controlador de vacío, una válvula y una botella Wölf (Figura 4.1). El controlador mide el vacío dentro de la trampa y según su valor actúa sobre la válvula. La posición de la electroválvula es “normalmente abierta” y sólo se cierra en el caso de sobrepasarse el punto de consigna.

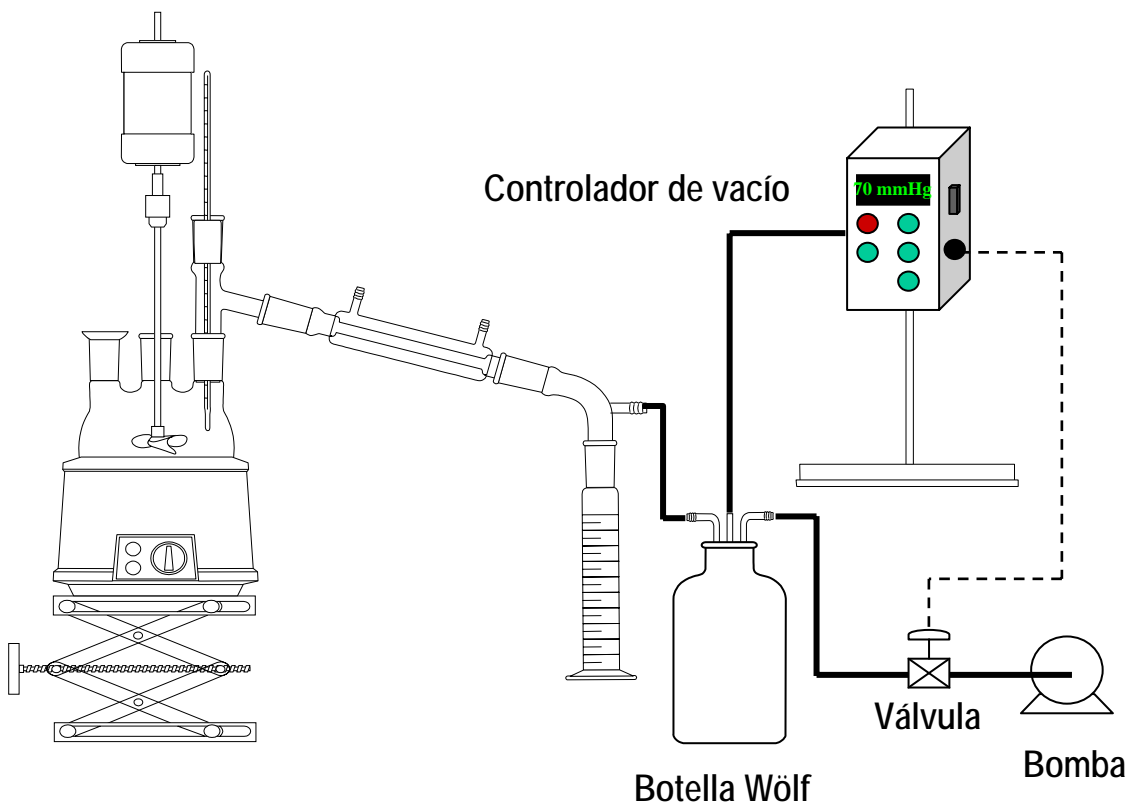


Figura 4.1. Sistema de destilación a vacío.

4.3. PROCEDIMIENTO OPERATIVO

En la Figura 4.2 se recoge el esquema operativo seguido en la formulación de las resinas ligno-fenol-formaldehído. La hidroximetilación del lignosulfonato incorporado se ha llevado a cabo en las condiciones que se establecieron como óptimas en el capítulo anterior (Tabla 3.15).

El procedimiento operativo comienza con la pesada de las cantidades de lignosulfonato hidroximetilado y demás reactivos, que se introducen en el matraz de

síntesis. En todos los casos es necesario adicionar 60 ml de agua destilada al medio de reacción para favorecer la disolución de los reactivos.

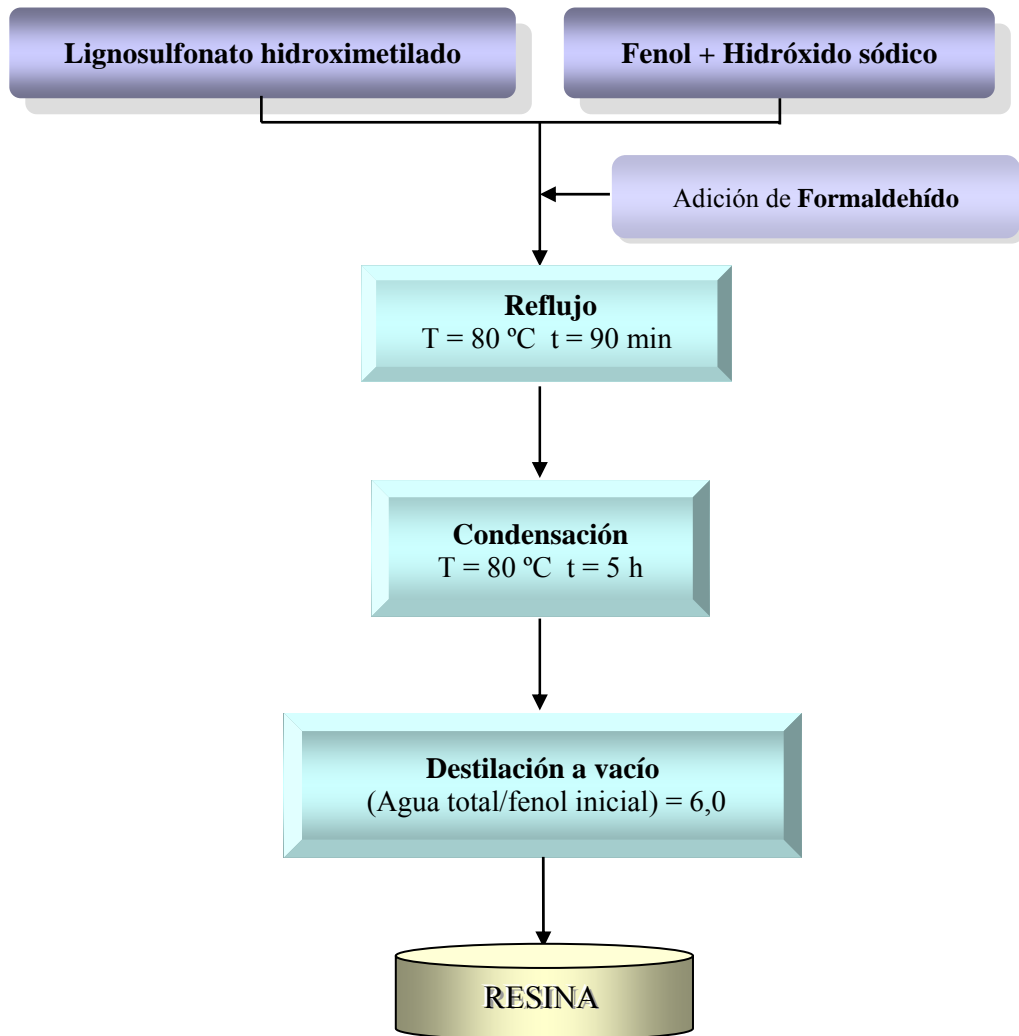


Figura 4.2. Procedimiento operativo para la formulación de resinas ligno-resol.

Tras la carga de todos los reactivos, se conecta la agitación, a una velocidad de 200 rpm, y el sistema de reflujo. Se calienta el medio de reacción hasta una temperatura de 80 °C. Una vez alcanzada dicha temperatura, se añade el formaldehído con ayuda de un embudo. Las sucesivas adiciones de este reactivo se efectúan cada 15 min durante 90 min, dejando un periodo de 15 min más después de la última adición (etapa de reflujo).

Finalizada esta etapa, se retira el condensador a reflujo y se tapa esa boca. En esas condiciones tiene lugar la polimerización de la resina, operación que se prolonga durante

un tiempo de 5 h. A continuación, se procede a destilar a vacío. En cada caso, se destila la cantidad de agua necesaria para que la relación agua/fenol de resina final sea de seis. Además del agua de partida, se ha de considerar la procedente de la lignina, que se incorpora en disolución, del formaldehído y de la propia reacción, aspecto este último por el que su cantidad al final de la síntesis aumenta respecto a su contenido inicial. Una vez terminada la reacción, se vuelca la resina en caliente y se conserva a 4 °C hasta su posterior análisis.

4.4. TÉCNICAS ANALÍTICAS

Como ya se ha indicado, las respuestas consideradas en el diseño de experimentos de la síntesis de resinas ligno-resol han sido fenol y formaldehído libres, viscosidad, tiempo de gelificación, contenido en sólidos, pH, número alcalino y estructura molecular del polímero, para lo cual se han puesto a punto las técnicas analíticas que se describen seguidamente.

4.4.1. Determinación del fenol libre

La determinación de fenol libre se realiza por cromatografía de gases según la norma ISO 8974 (equivalente a la DIN 16916-02-L2). El equipo empleado es un cromatógrafo de gases VARIAN STAR 3400 con un detector de ionización de llama o FID. La columna capilar responde al modelo HP-INNOWAX de 50 m de longitud y 0,2 mm de diámetro interno, con relleno de polietilenglicol entrecruzado.

Para realizar el calibrado se relacionan las áreas correspondientes a las diferentes concentraciones de fenol con sus respectivos picos y con el área del patrón interno utilizado (p-cresol disuelto en metanol). Se obtiene así la recta de calibrado que se muestra, que tiene un coeficiente de correlación de 0,998.

$$\frac{A_p}{A_{pi}} = 9,821 \cdot 10^{-1} \cdot \frac{C_p}{C_{pi}} \quad [4.1]$$

La corriente de gas portador (helio) se encarga de barrer la columna capilar arrastrando la muestra inyectada. El equipo precisa un calentamiento previo antes de procesar la muestra. Una vez alcanzada la temperatura adecuada en el equipo, se inyecta la muestra (1 g de resina disuelta en metanol en presencia del patrón interno). Las condiciones de operación fueron:

Caudales:

- Helio: 30 ml/min.
Gas portador: 2,5 ml/min.
Refrigerante: 27,5 ml/min.
- Hidrógeno: 30 ml/min.
- Aire: 300 ml/min.

Rampa de temperatura:

- $T_i = 100\text{ °C}$ durante 2 min.
- Rampa : 20 °C/min de 100 a 200 °C.
- $T_f = 200\text{ °C}$ durante 10 min.

Temperatura en el inyector: 200 °C.

Temperatura en el detector: 250 °C.

4.4.2. Determinación del formaldehído libre

Para determinar el formaldehído libre presente en el medio se ha utilizado el método de hidroxilamina hidrocloreuro (DIN 19 916-02/ISO 9397) empleando un valorador METTLER TOLEDO DL50. Este método ya ha sido descrito en el epígrafe 3.2.4.1.

4.4.3. Determinación de la viscosidad

La medida de viscosidad se realizó con un viscosímetro digital *Brookfield*, modelo DV-II, siguiendo la norma ISO 2555. Una vez nivelado el equipo, se conecta el motor del rotor a una velocidad de 12 rpm para tener la referencia “cero” o blanco. Posteriormente, se procede de la misma manera pero situando el “spindle” adecuado a la muestra cuya

viscosidad se pretende medir. Los análisis se efectuaron a una temperatura de 25 °C y 30 rpm, condiciones habituales de medida de viscosidad de este tipo de fenoplastos.

4.4.4. Determinación del tiempo de gelificación

Se determinó mediante la norma ISO 9396 B (equivalente a la DIN 16 916-02-D). Se pesan 10 g de muestra, que se transfieren a un tubo de vidrio normalizado de 160 mm de longitud y 16 mm de diámetro, sumergido en un baño de polietilenglicol a 130 °C. Cuando se produce la gelificación de la resina, ésta se adhiere en torno a la varilla central oscilante (también normalizada) de que consta el equipo, de tal forma que todo el tubo de ensayo se desplaza hacia arriba. La intercepción del haz de la célula fotoeléctrica por parte del tubo al ascender éste determina la parada del contador de tiempos. Evidentemente, el tiempo medido se corresponde con el de gelificación.

4.4.5. Determinación del contenido en sólidos

El contenido de sólidos en las resinas se determina gravimétricamente pesando la muestra antes y después de la eliminación del disolvente por calentamiento a 150 °C durante 30 min (Bakelite[®], 1992).

$$\text{Sólidos (\%)} = \frac{m_f}{m_i} \cdot 100 \quad [4.2]$$

4.4.6. Determinación del pH

El valor del pH de todas las resinas formuladas se determinó mediante un pH-metro digital *Crison 2000*, según la norma DIN 19260-19263. Éste se calibra mediante tampones de pH 4, 7 y 10.

4.4.7. Determinación del número alcalino

Para determinar el número alcalino presente en la resina -medida indirecta de la alcalinidad del polímero- se ha empleado un valorador METTLER TOLEDO DL50. Se ha optado por este índice en lugar de la alcalinidad, ya que esta última propiedad se establece por valoración de la muestra con ácido sulfúrico, lo que da lugar a su modificación por sulfonación. El contenido de álcali determinado estaría en exceso respecto a su valor real.

El procedimiento para calcular el número alcalino es el siguiente: se pesa 1 g de resina y se disuelve en 60 ml de una mezcla de agua-acetona (1:1, volumen). Se valora dicha mezcla con ácido clorhídrico 0,1 N hasta alcanzar un pH de 5,0. Este índice se determina a partir de las expresiones [4.3] y [4.4].

$$\frac{V_{HCl0,1N}}{10} = V_{HCl1,0N} \quad [4.3]$$

$$n^{\circ} \text{ alcalino} = \frac{V_{HCl1,0N}}{m} \cdot 100 \quad [4.4]$$

donde $V_{HCl 0,1 N}$ el volumen empleado para valorar la resina hasta un pH de 5 en ml, $V_{HCl 1,0 N}$ el volumen del HCl si tuviera una concentración de 1,0 N, también en ml, y m la cantidad de resina en gramos.

4.4.8. Estructura molecular

Los cambios estructurales de las distintas resinas fenólicas preparadas con incorporación de lignosulfonato amónico modificado se analizaron a través de las técnicas de espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier y de resonancia magnética nuclear.

➤ La técnica de *espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier* permite determinar cualitativamente la estructura química de la resina (Ebewele y col., 1986; Holopainen y col., 1998) debido a que detecta las absorciones vibracionales características

de ciertos grupos funcionales, enlaces y configuraciones moleculares. El equipo y las condiciones de análisis ya se reseñaron en el epígrafe 3.1.1.7. El procedimiento del análisis es bastante parecido al descrito en el epígrafe 3.1.1.7. La diferencia viene dada por la elaboración de la pastilla, constituida sólo por bromuro potásico, la cual se impregna con la resina.

La Tabla 4.3 presenta las bandas más características de los espectros FTIR de la resina. La asignación de estas bandas a sus consiguientes funciones es bibliográfica (Erä y col., 1976; Ebevele y col., 1986; Holopainen y col., 1998).

Tabla 4.3. Asignación de bandas de absorción por FTIR.

Nº de ONDA (cm ⁻¹)	ASIGNACIÓN*	ORIGEN DE LA BANDA
3.350	$\nu(\text{OH})$	Fenólicos y hidroximetilos (banda ancha).
3.060	$\nu(\text{CH})$	Aromáticos.
3.020	$\nu(\text{CH})$	Aromáticos.
2.930	$\nu_{\text{ip}}(\text{CH}_2)$	Alifáticos.
2.860	$\nu_{\text{op}}(\text{CH}_2)$	Alifáticos.
1.610	$\nu(\text{C}=\text{C})$	Anillo de benceno.
1.500	$\nu(\text{C}=\text{C})$	Anillo de benceno.
1.470	$d(\text{CH}_2)$	Alifático.
1.450	$\nu(\text{C}=\text{C})$	Anillo de benceno.
1.370	$d_{\text{ip}}(\text{OH})$	Fenólico.
1.240	$\nu_{\text{ip}}(\text{C}-\text{O})$	Fenólico.
1.160	$d_{\text{ip}}(\text{CH})$	Aromático.
1.100	$d_{\text{ip}}(\text{CH})$	Aromático.
1.010	$\nu(\text{C}-\text{O})$	Hidroximetilo.
880	$d_{\text{op}}(\text{CH})$	H aislado.
820	$d_{\text{op}}(\text{CH})$	Adyacentes 2H, <i>para</i> sustituido.
790	$d_{\text{op}}(\text{CH})$	Adyacentes 3H.
760	$d_{\text{op}}(\text{CH})$	Adyacentes 4H, <i>orto</i> sustituido.
690	$d_{\text{op}}(\text{CH})$	Adyacentes 5H, fenol.

* ν = estiramiento, d = deformación, ip = en el plano y op = fuera del plano.

➤ La técnica de *resonancia magnética nuclear* se emplea para el análisis cuantitativo de la resina (Froass y col., 1998; Brunow y Lundquist, 1991). La espectroscopía de resonancia magnética nuclear del protón (¹H RMN) y del carbono (¹³C RMN) permite cuantificar el contenido de protones y carbonos pertenecientes a los distintos grupos

funcionales y estructuras características de la resina (aromáticos, hidroxilos, fenólicos, metoxilo, ácidos carboxílicos, etc.). Los espectros se obtuvieron en un espectrómetro BRUKER AC 200 con inyector automático. A la resina formulada en las condiciones óptimas de operación se le realizó una ^{13}C RMN con un AMX-500, equipo que proporciona una mejor resolución. Para la integración se empleó el programa *WINNMR*.

Las muestras se prepararon de acuerdo con el procedimiento descrito en el epígrafe 3.1.1.6. Añadir únicamente que los cambios químicos del carbono se midieron respecto al TMS $\{\delta(\text{DMSO}_{d-6}) = 39,5 \text{ ppm}\}$.

Las condiciones para el análisis de la muestra por ^1H RMN son las reseñadas con anterioridad (epígrafe 3.1.1.6). La configuración para el análisis por ^{13}C RMN fue de una frecuencia de 50 MHz, una anchura de pulso de 7,2 μs , una anchura de barrido de 11.627,907 Hz, un total de 400 barridos y una temperatura de 297 K. La configuración del AMX-500 (^{13}C) fue de una frecuencia de 125 MHz, una anchura de pulso de 7,2 μs , una anchura de barrido de 31.250 Hz, un total de 20.000 barridos y una temperatura de 300 K. Las asignaciones de los picos obtenidos mediante la técnica de ^1H RMN se muestran en la Tabla 3.2. Las del ^{13}C se recogen en la Tabla 4.4 (Grenier-Loustalot y col., 1996; Park y Riedl, 2000a y 2000b; Gardziella y col., 2000).

Tabla 4.4. Asignación de las señales de los espectros de ^{13}C RMN.

Desplazamiento químico, δ (ppm)	Asignación de los carbonos
157,1-157,5	Fenoxilo.
156,2-156,4	Fenoxilo, alquilado en posición <i>para</i> .
153,1-153,9	Fenoxilo, alquilado en posición <i>orto</i> .
151,2-152,7	Fenoxilo, alquilado en dos posiciones.
129,0-130,4	Sustituido en <i>para</i> .
128,3-128,5	Sin sustituir en <i>meta</i> .
125,1-125,9	Sustituido en <i>orto</i> .
63,3-64,2	Hidroximetilos en <i>para</i> .
57,4-60,7	Hidroximetilos en <i>orto</i> .
39,5-40	Puentes metilenos <i>para-para'</i> .
34,6-35,1	Puentes metilenos <i>orto-para</i> .

4.5. REACTIVOS EMPLEADOS

En las Tablas 4.5 y 4.6 se recogen los distintos reactivos empleado en la formulación y análisis de las resinas resol.

Tabla 4.5. Reactivos empleados en la formulación de las resinas resol.

REACTIVO	MARCA	CALIDAD	RIQUEZA MÍNIMA
Fenol	Scharlau	análisis	99,5 %
Formaldehído	Scharlau	análisis	37 %
Hidróxido sódico	Panreac	purísimo	98 %

Tabla 4.6. Reactivos empleados en los análisis.

REACTIVO	MARCA	CALIDAD	RIQUEZA MÍNIMA
Acetona	Panreac	purísimo	99,0 %
Ácido clorhídrico	Panreac	puro	35-38 %
Bromuro potásico	Scharlau	IR	-
p-Cresol	Fluka	purísimo	> 99 %
Dimetilsulfóxido deuterado	Merck	RMN	99,8 %
Hidroxilamina clorhidrato	Scharlau	síntesis	98 %
Metanol	Merck	extra puro	99,5 %
Potasio hidrógeno ftalato	Panreac	análisis	99,8 %
2-Propanol	Scharlau	síntesis	99 %
Tetrametilsilano (TMS)	Merck	RMN	99 %
Tris(hidroximetil)aminometano	Panreac	purísimo	99 %
Polietilenglicol 400	Scharlau	síntesis	-

4.6. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

A continuación se van a analizar los resultados de las ocho variables dependientes obtenidas mediante el diseño de experimentos propuesto. Para cada una de estas variables se plantea un modelo cuadrático debido a que el empleo de modelos lineales no es

suficiente para ajustar satisfactoriamente los datos experimentales. La resolución del diseño proporciona el peso relativo de cada uno de los factores y, en suma, las condiciones de síntesis más favorables.

En la Tabla 4.7 se recogen los valores obtenidos para cada una de las respuestas estudiadas. Como se puede observar, existen varios experimentos (4, 7, 8 y 17) en los cuales no fue posible la medida de la viscosidad debido a que las condiciones de operación conducían a resinas resol sólidas. En el caso de las respuestas de formaldehído libre y de contenido en sólidos de los experimentos 7, 8 y 17 los valores que se indican son para los tiempos reseñados a pie de tabla. Ante la imposibilidad de operar con un mismo tiempo para toda la serie de ensayos y dado que cuatro experimentos conducen a resinas sólidas antes de completar la síntesis, no se ha podido aplicar la metodología de superficies de respuesta a las variables afectadas por esta circunstancia, a saber: viscosidad, formaldehído libre y contenido en sólidos. En realidad, en el ensayo 4 sí se llega a completar la síntesis en el tiempo previsto (5 h), aunque el carácter sólido de la resina obtenida impide establecer su viscosidad dinámica.

Tabla 4.7. Resultados obtenidos en la experimentación.

Experimento	P _L (% p)	pH	t _{gel} (min)	Nº alcalino	F _L (% p)	μ (cP)	SS (%)
1	11,0	12,2	34	232,1	1,2	78,6	54,6
2	0,3	11,6	12	202,6	1,3	364	55,9
3	0,7	11,0	10	138,9	1,5	1300	52,8
4	0,01	10,4	2	122,5	2,1	-	55,8
5	0,7	11,4	9	172,0	1,3	621	55,1
6	1,8	11,1	11	150,4	0,8	671	52,8
7	0	10,7	0	83,1	1,3 ^a	-	38,2 ^a
8	0	10,3	0	73,6	1,2 ^b	-	37,7 ^b
9	10,4	12,2	23	257,1	0,8	83,5	56,8
10	0,7	11,4	10	184,7	0,8	655	53,9
11	0,6	11,3	12	151,2	1,5	222	53,4
12	0,4	11,3	9	171,5	1,1	875	54,9
13	8,9	11,9	21	236,6	0,7	111	55,1
14	0,3	11,2	10	167,8	1,4	494	56,5
15	0,41	11,3	10	179,1	0,9	621	54,8
16	4,4	11,9	21	235,8	0,7	119	57,5
17	0	10,6	0	72,7	0,7 ^c	-	35,3 ^c

a) 180 min; b) 205 min; c) 105 min. El tiempo de síntesis para el resto de ensayos fue de 5 h.

4.6.1. Fenol libre

El fenol libre de las resinas formuladas es una de las principales respuestas a analizar, ya que las especificaciones necesarias para su posterior empleo en la aplicación de tableros son muy restrictivas. Así, su contenido no debe ser superior al 0,2 % en peso. En la Tabla 4.8 se recogen los efectos de las variables independientes sobre el fenol libre de las resinas resol obtenidas. Los efectos estimados incluyen los principales, las interacciones y los de segundo orden.

Para un margen de confianza del 95 % y unos grados de libertad de 2 y 1, el valor teórico de la distribución F sería 18,51. Por tanto, por encima de este valor los efectos no son significativos. Cuanto mayor sea P más probabilidad hay de que los efectos sean debidos al azar. Así, se considera que por encima de un P de 0,05 el efecto no es significativo. A la vista de lo expuesto del análisis de varianza de los efectos mencionados, el cual se recoge en la Tabla 4.9, se desprende que hay cuatro efectos no significativos ($F < 18,51$ y $P > 0,05$): lignosulfonato (L) y las interacciones fL, sL y L².

Tabla 4.8. Efectos de los factores principales y sus interacciones, junto con su error, sobre el fenol libre de la resina.

Efecto	Valor	Error
f	-5,594	±0,096
s	3,930	±0,095
L	-0,108	±0,096
f ²	3,012	±0,105
fs	-4,590	±0,125
fL	0,120	±0,125
s ²	1,408	±0,103
sL	0,405	±0,125
L ²	0,357	±0,105
Media	0,467	±0,102

Tabla 4.9. Valor y análisis de varianza de los efectos sobre el fenol libre de la resina.

Efecto	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Grados de libertad	Distribución F	P
f	107,066	107,066	1	3427,93	0,0003
s	53,217	53,217	1	1703,84	0,0006
L	0,039	0,039	1	1,28	0,3755
f ²	25,685	25,685	1	822,09	0,0012
fs	42,136	42,136	1	1349,08	0,0007
fL	0,029	0,029	1	0,92	0,4383
s ²	5,774	5,774	1	184,79	0,0054
sL	0,328	0,328	1	10,50	0,0835
L ²	0,360	0,360	1	11,48	0,0771
Falta de ajuste	6,045	1,028	5	38,72	0,0254
Error puro	0,062	0,031	2	-	-
Total	236,895	-	16	-	-

$$F_{0,05; 1; 2} = 18,51$$

Eliminando los cuatro términos no significativos, el nuevo análisis de varianza para el resto de los efectos, que se muestra en la Tabla 4.10, indica que estos sí son significativos; todos ellos presenta un valor de $P < 0,05$, lo que equivale a una probabilidad superior al 95 % de que sean significativamente distintos de cero. El estadístico R^2 denota que el modelo así ajustado explica el 97,10 % de la variación del fenol libre. El error estándar muestra la desviación de los residuos, mientras que el error medio absoluto refleja su valor medio.

Tabla 4.10. Análisis de varianza de los efectos significativos sobre el fenol libre de la resina.

Efecto	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Grados de libertad	Distribución F	P
f	107,066	107,066	1	1019,65	0
s	53,217	53,217	1	506,81	0
f ²	26,233	26,233	1	249,83	0
fs	42,136	42,136	1	401,29	0
s ²	5,429	5,429	1	51,71	0,0001
Falta de ajuste	6,024	2,008	3	19,12	0,0005
Error puro	0,840	0,105	8	-	-
Total	236,895	-	16	-	-

$$R^2 = 97,10 \%$$

Error estándar de la estimación = 0,32

Error medio absoluto = 0,503

El ajuste de los resultados experimentales mediante regresión múltiple a una función cuadrática con los términos correspondientes a los efectos significativos depara el siguiente modelo:

$$\text{Fenol libre (\%, peso)} = 2,91287 - 7,79832 \cdot f + 27,9959 \cdot s + 2,96478 \cdot f^2 - 16,3929 \cdot f \cdot s + 16,2779 \cdot s^2$$

Para comprobar la validez del modelo se ha elaborado la Figura 4.3, donde se representan los valores de fenol libre observados frente a los predichos por aquél. Como puede observarse, todos los puntos se encuentran próximos a la diagonal, línea representativa del error cero, lo que indica una concordancia entre ambos conjuntos de valores. Otra prueba de diagnóstico para conocer la bondad del modelo es el análisis de los residuos, calculados como la diferencia entre el valor experimental y el predicho por el modelo. En la Figura 4.4 se representa la distribución de éstos frente a los valores predichos que, como puede apreciarse, es aleatoria, lo que confirma la robustez del modelo.

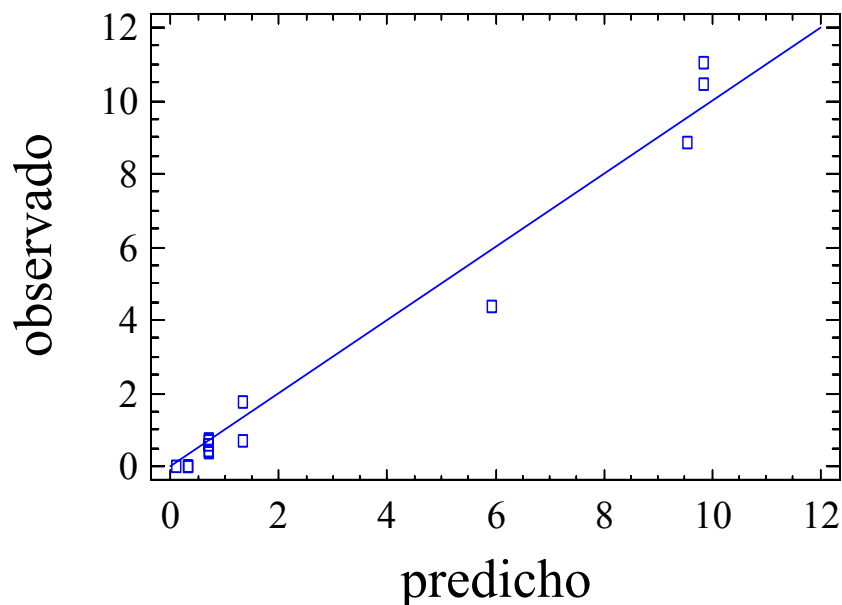


Figura 4.3. Fenol libre. Valores observados frente a predichos por el modelo.

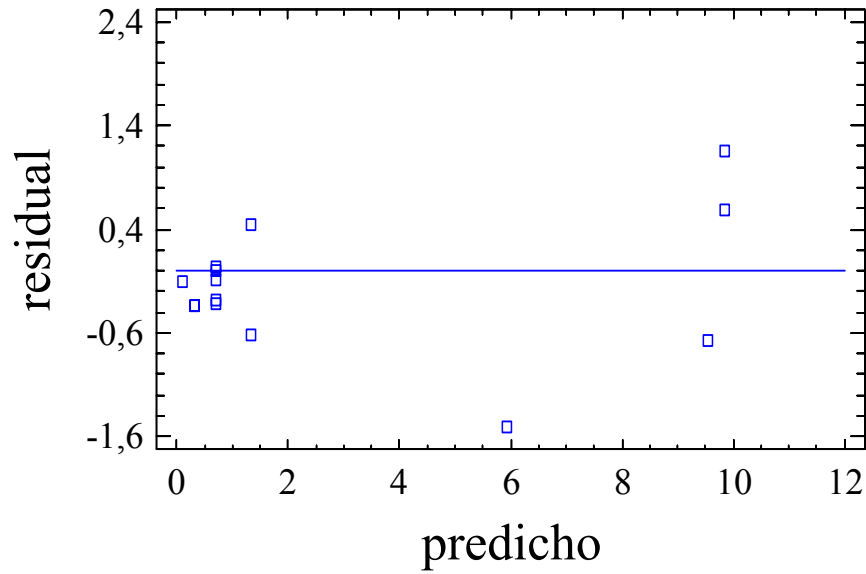


Figura 4.4. Fenol libre. Residuos frente a valores predichos por el modelo.

El mapa de contornos del contenido de fenol libre, que se muestra en la Figura 4.5, pone de manifiesto las combinaciones entre la relación molar F/PL y la relación molar S/PL que dan lugar a un valor determinado de fenol libre de la resina resol.

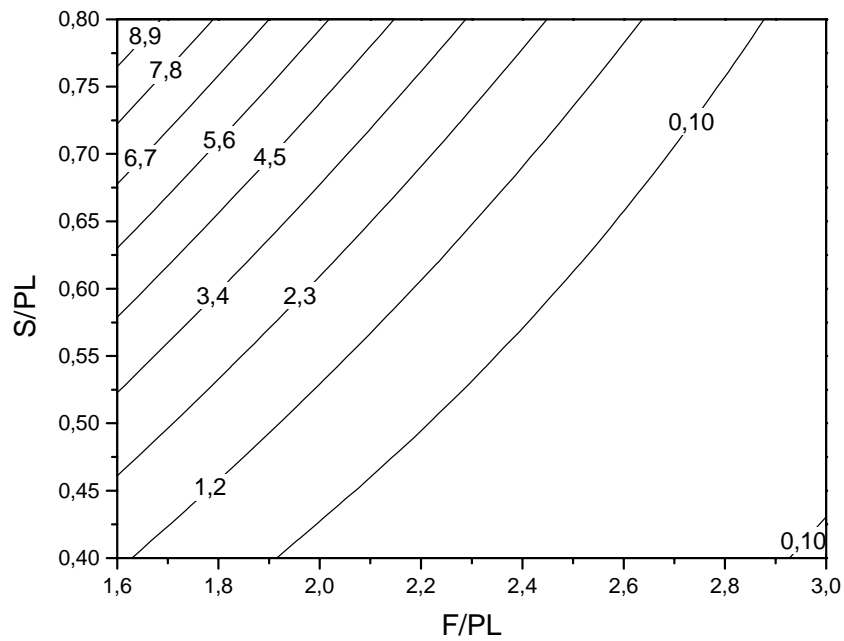


Figura 4.5. Fenol libre. Mapa de contornos para L = 35 %.

El aumento de la relación molar F/PL y la reducción de la relación molar S/PL producen una disminución del fenol libre. Combinando ambas variables se pueden obtener resinas ligno-resol con una cantidad de fenol libre inferior al 0,2 %, que es la especificación exigida para su aplicación en tableros. Así, por ejemplo, si se quiere obtener una resina con un 0,1 % de fenol libre partiendo de una relación S/PL de 0,6, se precisa una relación F/PL de 2,5. Si S/PL es de 0,5, se requiere un F/PL de 2,2 para alcanzar el mismo contenido de fenol libre en la resina

La formulación de resinas resol con un contenido de fenol libre superior al 0,2 % no implica la producción de tableros de peor calidad, sino un encarecimiento del bien fabricado, el cual, además, posee un mayor potencial de toxicidad. El principal inconveniente asociado a este exceso se debe a la etapa de curado, que daría lugar a vapores tóxicos. De manera que el intervalo de trabajo recomendado para esta respuesta se centra en el empleo de relaciones molares F/PL y S/PL superiores a 2,0 e inferiores a 0,7, respectivamente.

4.6.2. pH

Las resinas resol se caracterizan por tener un intervalo de pH básico, cuyo valor final dependerá de la aplicación prevista para las mismas. En la Tabla 4.11 se recogen los efectos de las variables sobre el pH de las resinas resol formuladas. Los efectos estimados incluyen los principales, las interacciones y los de segundo orden.

Tabla 4.11. Efectos de los factores principales y sus interacciones, junto su error, sobre el valor de pH de la resina.

Efecto	Valor	Error
f	-0,730	±0,019
s	0,902	±0,019
L	-0,110	±0,019
f ²	-0,083	±0,021
fs	-0,200	±0,025
fL	-0,090	±0,025
s ²	-0,093	±0,020
sL	-0,065	±0,025
L ²	0,061	±0,021
Media	11,326	±0,020

El análisis de varianza de los efectos mencionados se recoge en la Tabla 4.12. Los resultados obtenidos indican que hay tres efectos no significativos ($F < 18,51$ y $P > 0,05$), correspondientes a las interacciones fL, sL y L².

Tabla 4.12. Análisis de varianza de los efectos sobre el pH de la resina.

Efecto	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Grados de libertad	Distribución F	P
f	1,824	1,824	1	1479,02	0,0007
s	2,803	2,803	1	2272,75	0,0004
L	0,041	0,041	1	33,60	0,0285
f ²	0,020	0,020	1	16,06	0,0570
fs	0,080	0,080	1	64,86	0,0151
fL	0,016	0,016	1	13,14	0,0684
s ²	0,025	0,025	1	20,66	0,0451
sL	0,008	0,008	1	6,85	0,1202
L ²	0,010	0,010	1	8,52	0,1001
Falta de ajuste	0,155	0,031	5	25,16	0,0387
Error puro	0,002	0,001	2	-	-
Total	4,999	-	16	-	-

$$F_{0,05; 1; 2} = 18,51$$

Teniendo en cuenta la influencia de todos los factores, al analizar la falta de ajuste del modelo se puede observar que éste representa adecuadamente los datos obtenidos en la experimentación. En la Tabla 4.13 se expone el análisis de varianza del modelo, una vez se han excluido los tres efectos no significativos.

Tabla 4.13. Análisis de varianza de los efectos significativos sobre el pH de la resina.

Efecto	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Grados de libertad	Distribución F	P
f	1,824	1,824	1	1479,02	0,0007
s	2,803	2,803	1	2272,75	0,0004
L	0,041	0,041	1	33,6	0,0285
f ²	0,032	0,032	1	26,13	0,0362
fs	0,08	0,08	1	64,86	0,0151
s ²	0,040	0,040	1	32,3	0,0296
Falta de ajuste	0,190	0,024	8	19,29	0,0502
Error puro	0,002	0,001	2	-	-
Total	4,999	-	16	-	-

$$R^2 = 96,14 \%$$

$$\text{Error estándar de la estimación} = 0,035$$

$$\text{Error medio absoluto} = 0,078$$

Como el valor de la falta de ajuste está cercano a 0,05, se puede decir que el modelo es válido con una probabilidad del 95 %. En este caso, el coeficiente de correlación del nuevo modelo es de 96,14 % y el ajuste de los resultados experimentales mediante regresión múltiple a una función cuadrática con los términos correspondientes a los efectos significativos depara la siguiente correlación:

$$\text{pH} = 9,36705 + 0,384951 \cdot f + 5,54122 \cdot s - 0,00550803 \cdot L - 0,103908 \cdot f^2 - 0,714286 \cdot f \cdot s - 1,3944 \cdot s^2$$

La validez del modelo se puede comprobar en la Figura 4.6, donde se representan los valores de pH observados frente a los predichos por aquél. Como se puede apreciar, todos los puntos ajustan a la diagonal (error cero), lo que indica una buena concordancia entre ambos conjuntos de valores. En la Figura 4.7, que representa la distribución de los residuos, se puede observar asimismo la bondad del modelo obtenido.

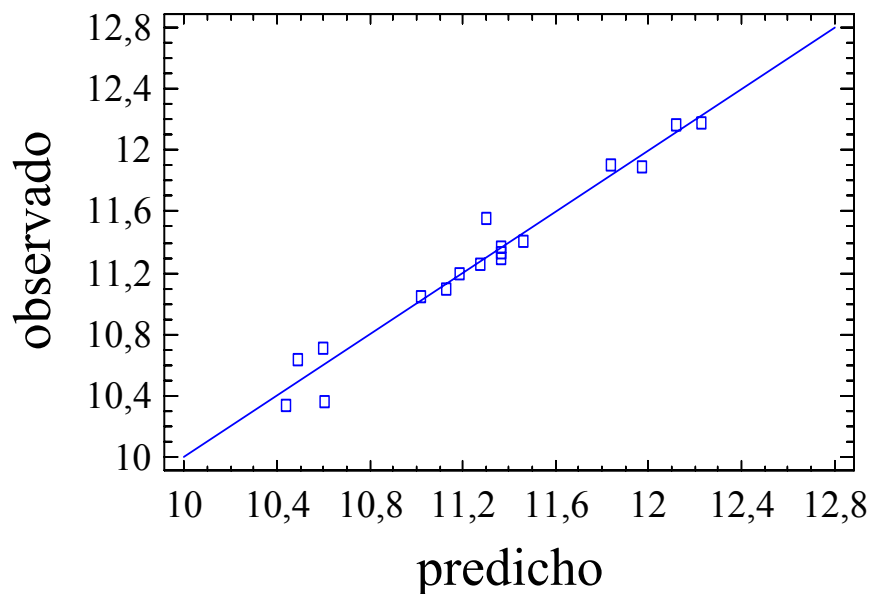


Figura 4.6. pH. Valores observados frente a predichos por el modelo.

Los valores de pH especificados para las resinas resol destinadas a tableros son superiores a 9,5 (Chung-Yung y Qiquing, 1989; Cook y Sellers, 1989; Klasnja y Kopitovic, 1992; Vázquez y col., 1997; Danielson y Simonson, 1998). El pH de las resinas resol tiene su importancia debido a que a valores bajos pueden producirse condensaciones

prematuras. Esta circunstancia afectaría de manera negativa a la resina fenólica, ya que se reduciría su periodo de conservación.

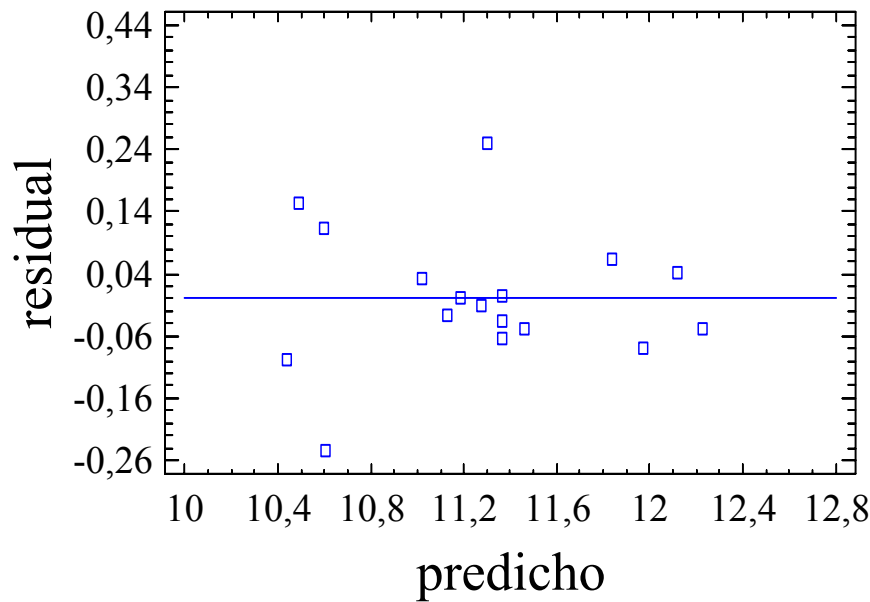


Figura 4.7. pH. Residuos frente a valores predichos por el modelo.

En la Figura 4.8, que recoge el mapa de contornos predicho por el modelo para un contenido en lignosulfonato modificado del 35 %, se puede apreciar cómo el pH aumenta conforme disminuye la relación molar F/PL y se incrementa la relación molar S/PL. Para la aplicación de las resinas objeto de síntesis, el pH debe estar comprendido entre 12 y 13, intervalo de la resina comercial de referencia. En este caso, habrá que trabajar con unas relaciones de hidróxido sódico/fenol-lignosulfonato elevadas y bajas relaciones formaldehído/fenol-lignosulfonato.

En la Figura 4.9, que muestra el mapa de contornos de pH para una relación molar S/PL de 0,8, se observa el efecto casi despreciable de la concentración de lignosulfonato sobre el pH de la resina, formulada para una relación molar F/PL constante. Si se reduce la F/PL, el valor del pH aumenta. De esta manera, se obtienen valores de pH próximos al intervalo deseado en todo el intervalo de relaciones molares S/PL que se refleja en la figura.

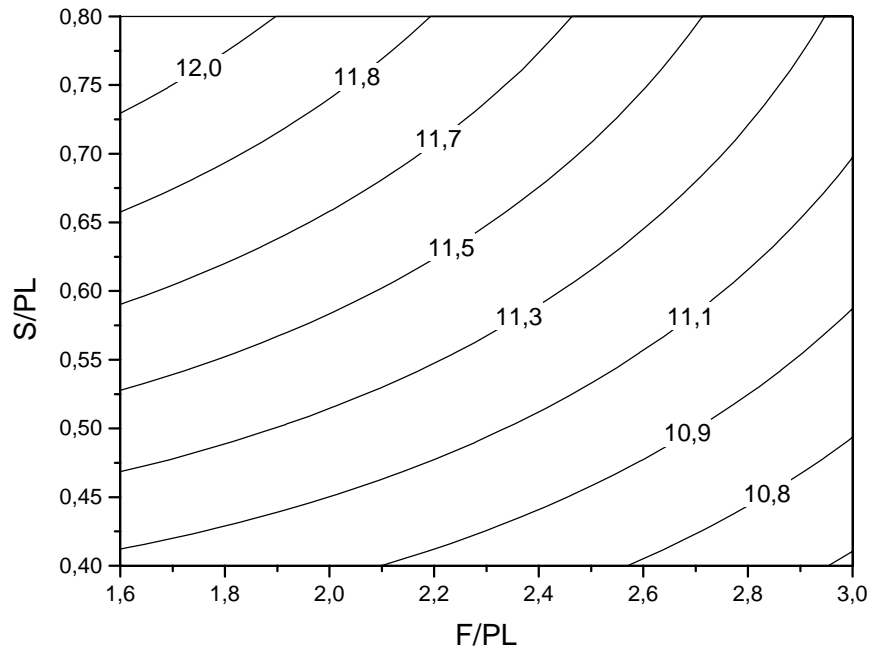


Figura 4.8. pH. Mapa de contornos para L = 35 %.

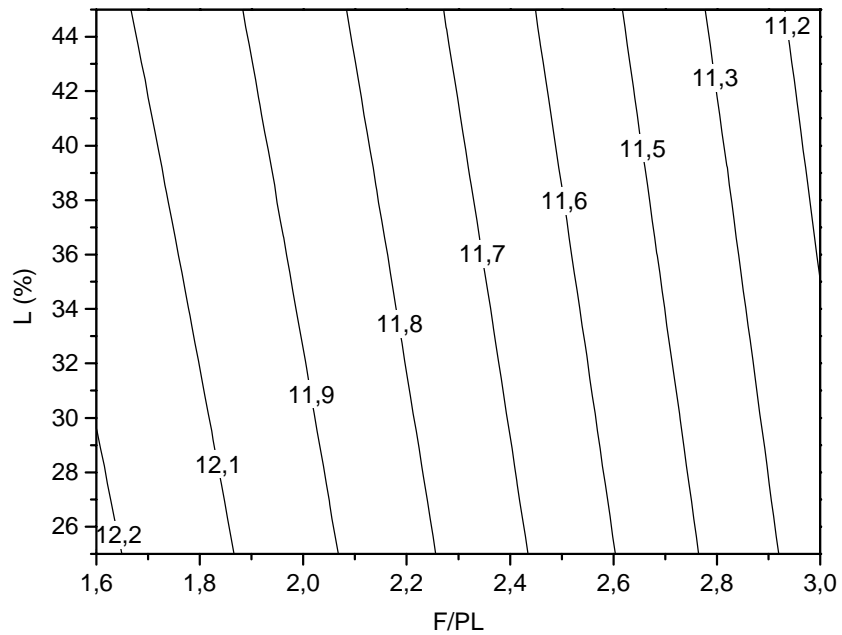


Figura 4.9. pH. Mapa de contornos para S/PL = 0,8.

En la Figura 4.10 se representa el mapa de contornos de pH para una relación F/PL de 2,3. Como se puede apreciar, ambas variables analizadas tienen muy poca influencia sobre el pH de la resina obtenida. Si acaso reseñar que desde el punto de vista del pH de la operación, muy alcalino, interesa trabajar con altas relaciones S/PL, lo cual se puede

conseguir disminuyendo la dosis de fenol, que es por otra parte la materia prima más costosa.

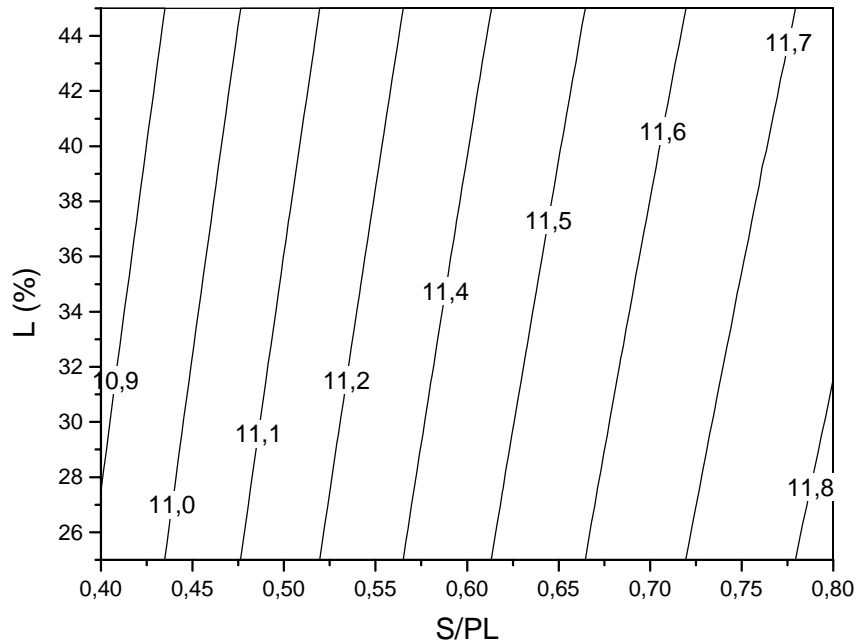


Figura 4.10. pH. Mapa de contornos para F/PL = 2,3.

4.6.3. Número alcalino

El número alcalino es una medida indirecta del mayor o menor grado de alcalinidad de la resina fenólica tipo “resol”. Este análisis se emplea en el control de calidad de la resina resol formulada, ya que permite calcular el contenido de hidróxido sódico necesario para corregir su valor de pH final en caso de ser necesario. En la Tabla 4.14 se recogen los efectos de las variables sobre el número alcalino de las resinas resol formuladas. Los efectos estimados incluyen los principales, las interacciones y los de segundo orden.

Tabla 4.14. Efectos de los factores principales y sus interacciones, junto su error, sobre el valor del número alcalino de la resina.

Efecto	Valor	Error
f	-64,990	±2,298
s	100,180	±2,290
L	-20,225	±2,301
f ²	1,997	±2,526
fs	3,675	±3,006
fL	-2,175	±3,006
s ²	-15,207	±2,490
sL	-9,475	±3,006
L ²	-6,220	±2,541
Media	174,426	±2,451

En la Tabla 4.15 se plasma el análisis de varianza de los efectos mencionados para un intervalo de confianza del 95 %. Los resultados obtenidos indican que hay cinco efectos no significativos, correspondientes a las interacciones fs, fL y sL, L² y f².

Tabla 4.15. Análisis de varianza de los efectos sobre el n° alcalino de la resina.

Efecto	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Grados de libertad	Distribución F	P
f	14448,70	14448,70	1	799,59	0,0012
s	34574,10	34574,10	1	1913,34	0,0005
L	1395,29	1395,29	1	77,22	0,0127
f ²	11,30	11,30	1	0,63	0,5120
fs	27,01	27,01	1	1,49	0,3460
fL	9,46	9,46	1	0,52	0,5445
s ²	673,87	673,87	1	37,29	0,0258
sL	179,55	179,55	1	9,94	0,0876
L ²	108,31	108,31	1	5,99	0,1341
Falta de ajuste	141,70	28,34	5	1,57	0,4333
Error puro	36,14	18,07	2	-	-
Total	51653,80	-	16	-	-

$$F_{0,05; 1; 2} = 18,51$$

El nuevo análisis de varianza para el resto de los efectos significativos ($P < 0,05$) se muestra en la Tabla 4.16. El estadístico R² denota que el modelo así ajustado explica el 98,94 % de la variación del número alcalino. El error estándar da cuenta de la desviación de los residuos mientras que el error medio absoluto refleja su valor medio.

Tabla 4.16. Análisis de varianza de los efectos sobre el n° alcalino de la resina.

Efecto	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Grados de libertad	Distribución <i>F</i>	<i>P</i>
f	14448,70	14448,70	1	799,59	0,0012
s	34574,10	34574,10	1	1913,34	0,0005
L	1395,29	1395,29	1	77,22	0,0127
s ²	687,72	687,72	1	38,06	0,0253
Falta de ajuste	511,84	51,18	10	2,83	0,2890
Error puro	36,14	18,07	2	-	-
Total	51653,80	-	16	-	-

$R^2 = 98,94 \%$

Error estándar de la estimación = 4,25

Error medio absoluto = 4,63

El ajuste de los resultados experimentales mediante regresión múltiple a una función cuadrática que incluye los términos correspondientes a los efectos significativos da lugar al siguiente modelo:

$$\text{n° alcalino} = 100,087 - 46,4217 \cdot f + 464,299 \cdot s - 1,01123 \cdot L - 178,208 \cdot s^2$$

Para comprobar la validez del modelo se recurre a la representación de los valores del número alcalino observados frente a los predichos (Figura 4.11) y al estudio de la distribución de los residuos (Figura 4.12), como se ha venido realizando para el resto de respuestas analizadas. La concordancia encontrada entre los valores enfrentados en la Figura 4.11 y la distribución aleatoria de los residuos mostrada en la Figura 4.12 confirman la validez del modelo.

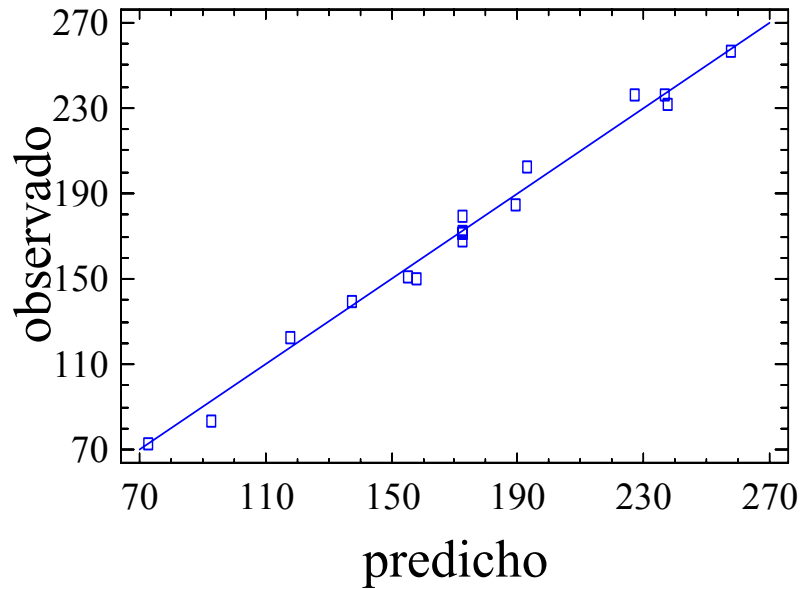


Figura 4.11. Número alcalino. Valores observados frente a predichos por el modelo.

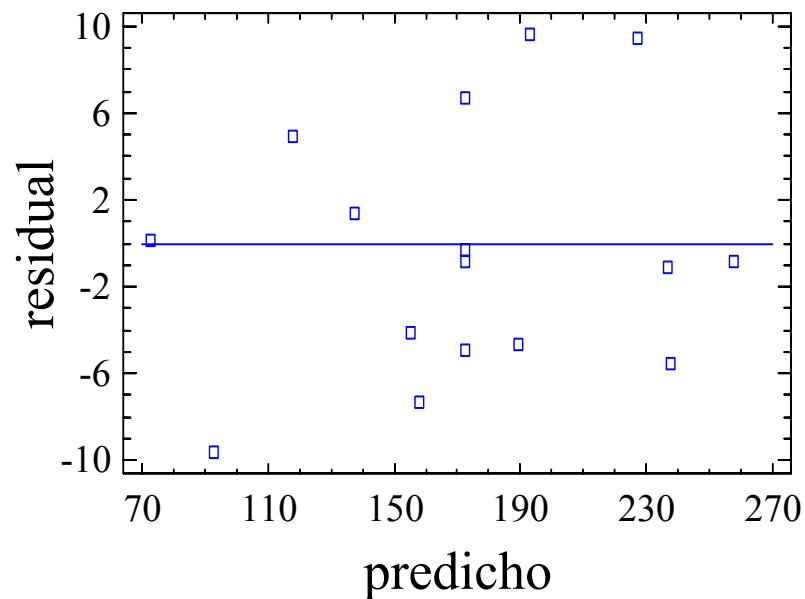


Figura 4.12. Número alcalino. Residuos frente a valores predichos por el modelo.

En la Figura 4.13 se aprecian las mismas tendencias para el número alcalino que las observadas en los mapas de contorno correspondientes al pH. Un incremento de las relaciones S/PL o F/PL da lugar a un aumento del número alcalino de la resina ligno-fenólica. El elevado pH, normalmente comprendido entre 9 y 12, propicia la solubilidad de las resinas en agua.

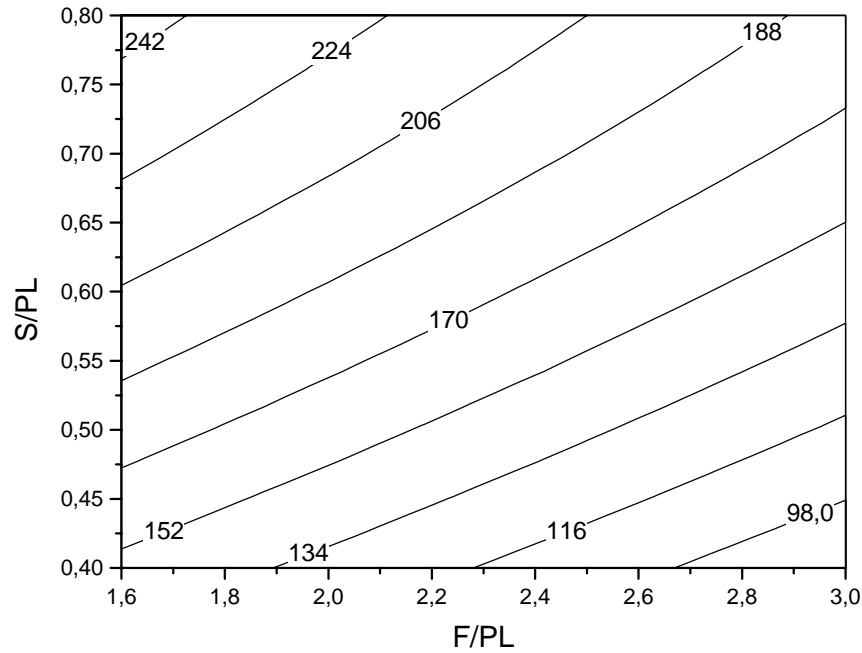


Figura 4.13. Número alcalino. Mapa de contornos para L = 35 %.

4.6.4. Tiempo de gelificación

El tiempo de gelificación es una respuesta que permite determinar el tiempo que tarda la resina formulada en adquirir una consistencia de gel a una temperatura dada. Así pues, proporciona información acerca del posible comportamiento de la resina durante su posterior curado. Evidentemente, el tiempo de gelificación es directamente proporcional al tiempo de curado. En la Tabla 4.17 se muestran los efectos de las variables sobre el tiempo de gelificación de los experimentos ensayados.

Tabla 4.17. Efectos de los factores principales y sus interacciones, junto con su error, sobre el tiempo de gelificación de la resina.

Efecto	Valor	Error
f	-12,867	±0,312
s	13,599	±0,311
L	1,664	±0,312
f ²	2,143	±0,343
fs	-3,500	±0,408
fL	-3,000	±0,408
s ²	1,406	±0,338
sL	2,500	±0,408
L ²	1,802	±0,344
Media	9,255	±0,333

En la Tabla 4.18 se recoge el análisis de varianza de los efectos mencionados. De los análisis de los datos se desprende que el efecto principal corresponde a la relación S/PL (s), que actúa de forma positiva sobre la respuesta considerada. Por el contrario, el siguiente efecto en importancia, la relación F/PL (f), tiene una influencia de signo opuesto sobre el tiempo de gelificación. En este caso, ocho efectos presentan un nivel de significación estadístico inferior a 0,05, por lo que tendrán importancia en el modelo cuadrático planteado con un nivel de probabilidad superior al 95 %.

Como en los casos anteriores, los modelos que engloban todos los efectos presentan una falta de ajuste de los valores obtenidos experimentalmente. El coeficiente de correlación en este caso es de 96,8 %.

Tabla 4.18. Análisis de varianza de los efectos sobre el tiempo de gelificación de la resina.

Efecto	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Grados de libertad	Distribución <i>F</i>	<i>P</i>
f	566,314	566,314	1	1698,94	0,0006
s	637,133	637,133	1	1911,40	0,0005
L	9,458	9,458	1	28,37	0,0335
f ²	13,005	13,005	1	39,02	0,0247
fs	24,500	24,500	1	73,50	0,0133
fL	18,000	18,000	1	54,00	0,0180
s ²	5,759	5,759	1	17,28	0,0533
sL	12,500	12,500	1	37,50	0,0256
L ²	9,143	9,143	1	27,37	0,0346
Falta de ajuste	41,499	8,299	5	24,91	0,0391
Error puro	0,667	0,333	2	-	-
Total	1328,120	-	16	-	-

$F_{0,05; 1; 2} = 18,51$

Al realizar de nuevo el análisis de varianza eliminando del modelo los efectos no significativos, es decir, las interacciones cuadráticas de la relación molar hidróxido sódico/lignosulfonato y contenido de lignosulfonato hidroximetilado, se obtienen los nuevos valores de los efectos significativos recogidos en la Tabla 4.19.

El estadístico R^2 denota que el modelo así ajustado explica el 95,95 % de la variación del tiempo de gelificación. El error estándar muestra la desviación de los residuos mientras que el error medio absoluto refleja su valor medio.

Tabla 4.19. Análisis de varianza de los efectos significativos sobre el tiempo de gelificación de la resina.

Efecto	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Grados de libertad	Distribución <i>F</i>	<i>P</i>
f	566,314	566,314	1	1698,94	0,0006
s	637,133	637,133	1	1911,4	0,0005
L	9,458	9,458	1	28,37	0,0335
f ²	6,454	6,454	1	19,36	0,0480
fs	24,500	24,500	1	73,5	0,0133
fL	18,000	18,000	1	54,00	0,0180
sL	12,500	12,500	1	37,50	0,0256
Falta de ajuste	53,092	7,585	7	22,76	0,0427
Error total	0,667	0,333	2	-	-
Total	1328,120	-	16	-	-

$R^2 = 95,95 \%$

Error estándar de la estimación = 0,58

Error medio absoluto = 1,43

Los resultados experimentales se ajustaron mediante regresión múltiple a una función cuadrática con los términos correspondientes a los efectos significativos, dando lugar al siguiente modelo:

$$\text{Tiempo de gelificación (min)} = - 5,113357 - 0,77048 \cdot f + 40,8735 \cdot s + 0,20106 \cdot L + 1,43045 \cdot f^2 - 12,5 \cdot f \cdot s - 0,214286 \cdot f \cdot L + 0,625 \cdot s \cdot L$$

La validez del modelo se comprueba en las Figuras 4.14 y 4.15, donde se representan los valores del tiempo de gelificación observados y la distribución de los residuos frente a sus respectivos valores predichos. Puede apreciarse que el valor de falta de ajuste es significativo, con un valor de 0,0427 ($P < 0,05$), de ahí que se considere aceptable.

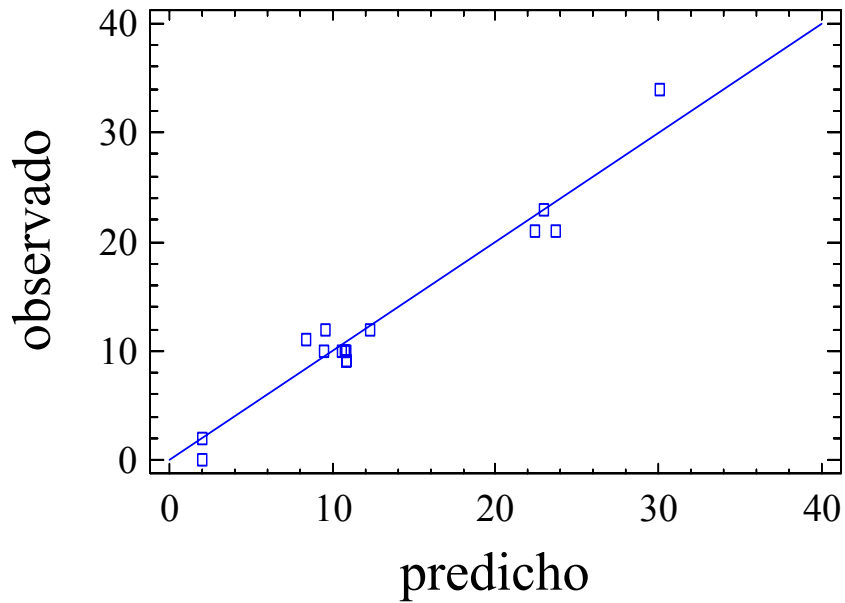


Figura 4.14. Tiempo de gelificación. Valores observados frente a valores predichos por el modelo.

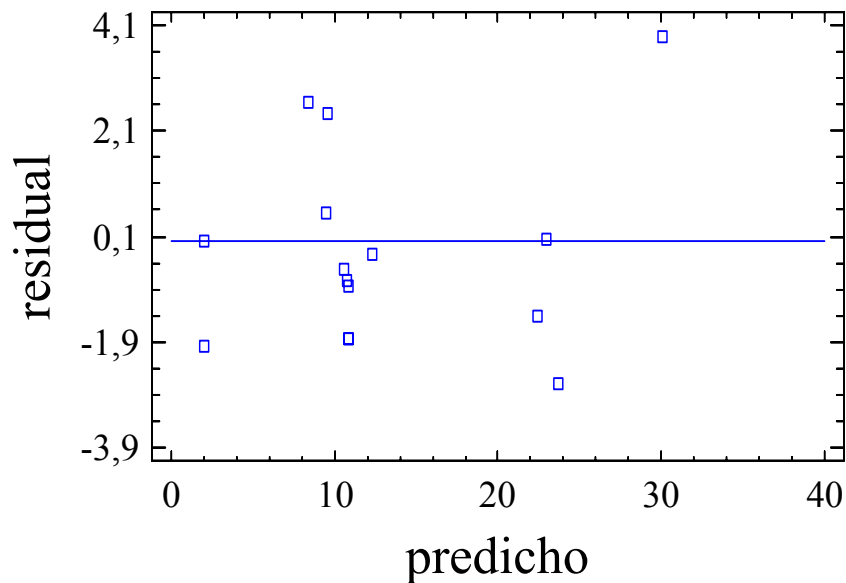


Figura 4.15. Tiempo de gelificación. Residuos frente a valores predichos por el modelo.

El intervalo aceptado para el tiempo de gelificación en este tipo de resina debe estar comprendido entre 9 y 10 min (medidos a 130 °C). Por encima de este intervalo, es previsible que el tiempo de curado de la resina se alargue en exceso, con el consiguiente sobrecoste de la fabricación del tablero. Un valor inferior a 9 min condiciona el almacenamiento de la resina, muy proclive a curar.

La Figura 4.16 muestra el mapa de contornos del tiempo de gelificación con un contenido en lignosulfonato modificado del 35 %. Se observa que según se disminuye la relación molar S/PL y se incrementa la relación F/PL se reducen los valores del tiempo de gelificación. Asimismo, cuando se opera con valores de S/PL próximos a 0,6 se alcanzan tiempos de gelificación de 18 a 5,6 min para todo el intervalo estudiado de la relación F/PL.

Como la influencia del lignosulfonato sobre esta respuesta es prácticamente despreciable, las condiciones de trabajo más favorables, aquellas que conducen a tiempos de gelificación de 9-10 min, son relaciones de S/PL intermedias y valores de F/PL superiores a 2,1.

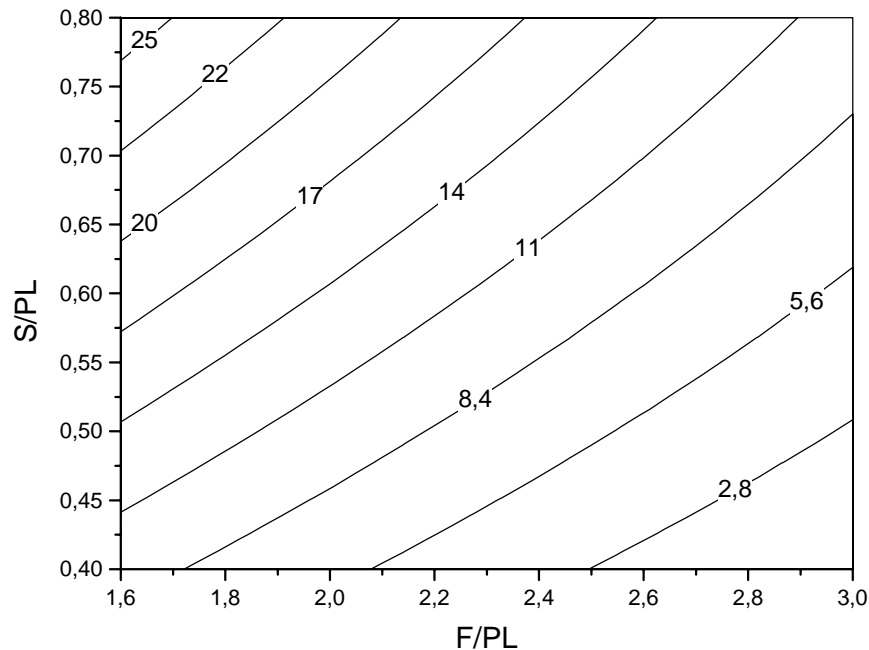


Figura 4.16. Tiempo de gelificación. Mapa de contornos para L = 35 %.

La Figura 4.17 muestra los mapas de contorno del tiempo de gelificación para las relaciones molares F/PL de 1,6, 2,3 y 3,0. La Figura 4.17 A) muestra que los valores del tiempo de gelificación en el intervalo considerado son siempre superiores a 10 min. Hay que destacar que el contenido de lignosulfonato favorece la gelificación de la resina. Este hecho posiblemente se deba a que el lignosulfonato actúa como relleno en lugar de como copolímero.

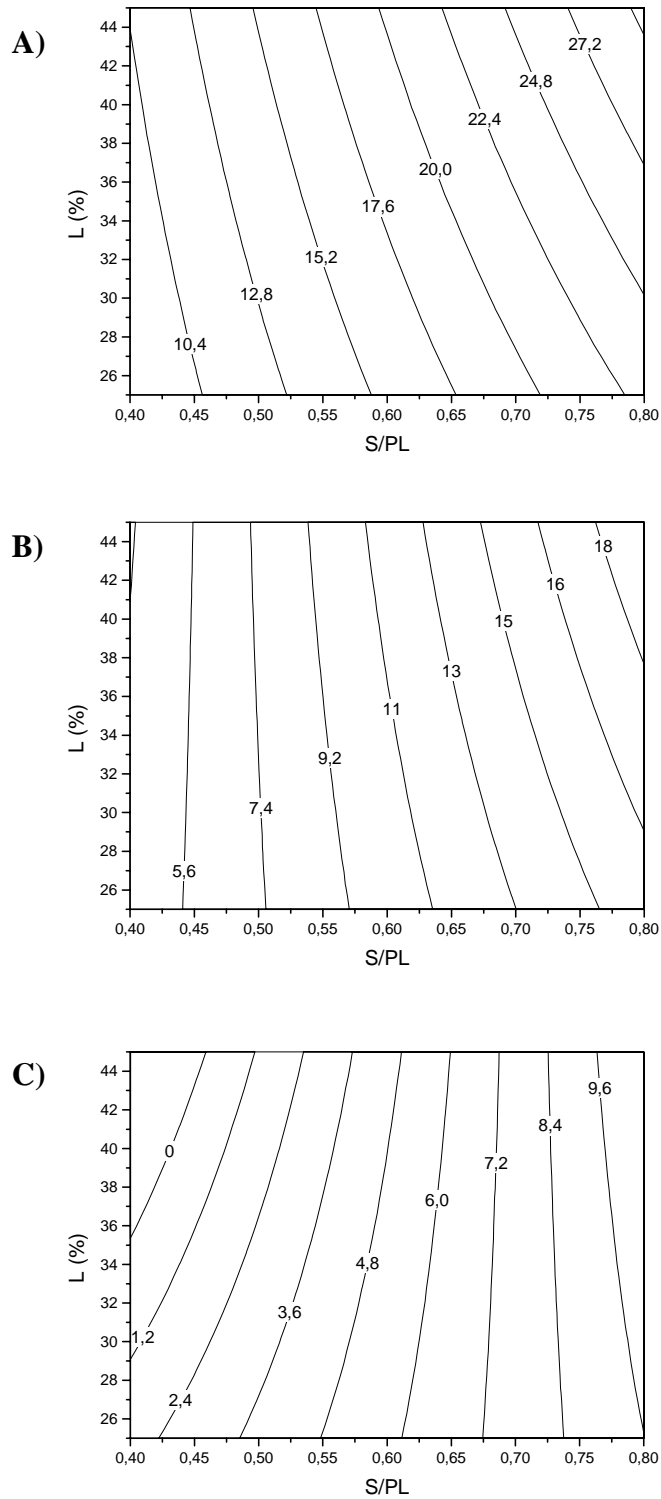


Figura 4.17. Tiempo de gelificación. Mapa de contornos para A) F/PL = 1,6; B) F/PL = 2,3 y C) F/PL = 3,0.

En la Figura 4.17 B) se observa la misma tendencia que para la relación molar F/PL=1,6 pero con menores tiempos de gelificación, como corresponde al mayor grado de polimerización de la resina (F/PL más elevada). El empleo de relaciones molares $S/PL \leq$

0,65 para cualquier contenido de lignosulfonato proporciona unos tiempos de gelificación acordes con la bibliografía (Cook y Sellers, 1989; Jiménez y col., 1997; Vázquez y col., 1997; Gardziella y col., 2000).

La Figura 4.17 C) muestra que, para obtener tiempos de gelificación adecuados, se puede trabajar con relaciones S/PL superiores a 0,75 para cualquier contenido de lignosulfonato estudiado. La tendencia de las isóneas de la gráfica C) difiere respecto a las otras dos figuras, A) y B). Ello se debe a un cambio en el mecanismo de curado de las resinas resol. En este caso, para un mismo valor de la relación S/PL, las resinas con menor contenido de lignosulfonato gelifican antes.

Finalmente, en la Figura 4.18 se ha representado el mapa de contornos del tiempo de gelificación para una relación S/PL de 0,6. Como se puede observar, los tiempos de gelificación en el intervalo F/PL de 2,6 a 3,0 son bastante reducidos, lo cual no se corresponde con el objetivo perseguido. El empleo de relaciones de F/PL inferiores a 2,1 proporciona tiempos de gelificación comprendidos en el intervalo 12-19 min. Si se desea obtener un tiempo de gelificación razonable hay que operar, por tanto, con relaciones molares F/PL comprendidas entre 2,1 y 2,6, que dan lugar, respectivamente, a 11 y 8 min, valores que delimitan un intervalo habitual en lo que atañe a esta respuesta.

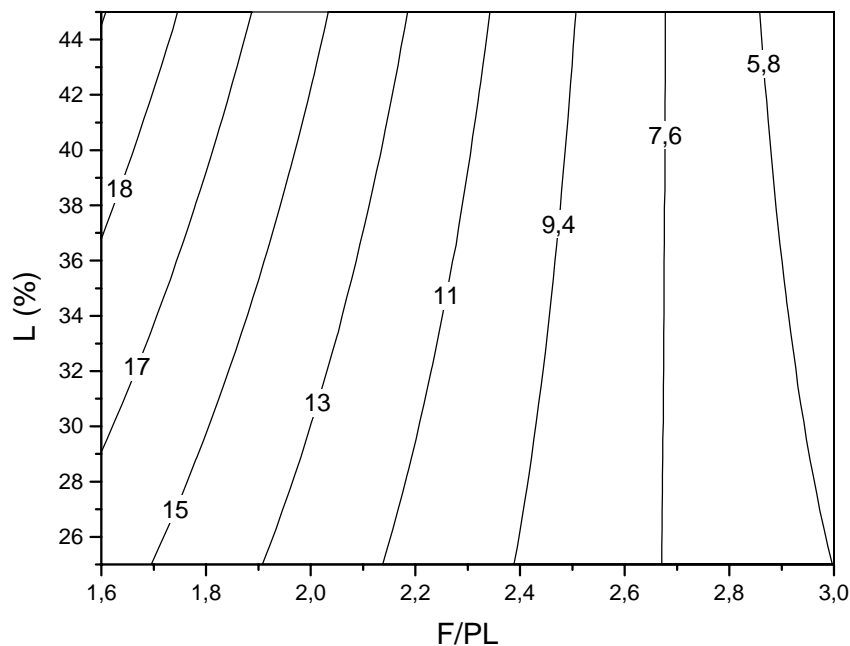


Figura 4.18. Tiempo de gelificación. Mapa de contornos para S/PL = 0,6.

De todo lo anteriormente expuesto se deduce que las condiciones óptimas para esta respuesta son: relaciones molares elevadas, tanto de F/PL ($> 2,2$) como de S/PL ($> 0,6$), y un contenido de lignosulfonato superior al 35 %, lo que no deja de abaratar el coste de producción de la resina formulada.

4.6.5. Formaldehído libre

Conviene indicar que el formaldehído libre (F_L) no se trató de forma análoga a las respuestas anteriores, sino que se analizó de forma cualitativa por las razones ya apuntadas. En la Tabla 4.7 se recogen los valores obtenidos en los diferentes ensayos.

Como ya se adelantó, las condiciones de operación han de ser tales que el contenido final de formaldehído libre en la resina esté por debajo del 0,2 % en peso. Como las resinas resol se formulan con exceso de formaldehído, no es posible alcanzar los valores exigidos. Para ello, se suele añadir urea a las resinas ya formuladas. Por tanto, se ha procurado operar en unas condiciones que aseguren una baja concentración final de formaldehído libre y evitar así el consumo adicional de reactivos.

A la vista de los resultados obtenidos (Tabla 4.7), los experimentos realizados en el punto central (relación molar F/PL = 2,3) son los que más se aproximan a la condición exigida: valores de $F_L < 0,2$ %. En esas condiciones, las relaciones molares S/PL que conducen a valores moderados de formaldehído libre son también las del punto central (0,6).

Analizando por separado los valores de formaldehído libre obtenidos, se observa que su contenido aumenta con la relación F/PL. Este hecho coincide con los resultados de otros investigadores (Klansja y Kopitovic, 1992; Manfredi y col., 1999) y resulta evidente. Cuando se emplean relaciones F/PL comprendidas entre 1,6 y 2,3, según se reduce el contenido de lignosulfonato hidroximetilado en la resina formulada menor es la concentración de formaldehído libre. Este comportamiento obedece a que el formaldehído tiene tanta más dificultad para incorporarse, por problemas estéricos, cuanto mayor es la concentración de lignosulfonato en la resina formulada.

Cabe destacar que, si se utilizan relaciones F/PL de 3,0 y S/PL de 0,8, el pasar de un 25 a un 45 % de lignosulfonato en la resina ligno-resol no supone un incremento significativo del contenido de formaldehído libre. No sucede lo mismo con la relación F/PL de 1,6, que, independientemente del valor de S/PL utilizado, da lugar a la duplicación del contenido de formaldehído libre al pasar del 25 al 45 % de lignosulfonato.

En la Figura 4.19 se muestra la relación existente entre los valores del tiempo de gelificación y el contenido de formaldehído libre presente en las resinas sintetizadas. Se pretende valorar, en este caso, la influencia de las condiciones, que han determinado un bajo contenido final de formaldehído libre, sobre el tiempo de gelificación, toda vez que ambas respuestas deben cumplir especificaciones. Cuando la relación F/PL es alta (> 3,0) y las relaciones S/PL son iguales o inferiores a 2,3, se obtienen unos tiempos de gelificación comprendidos entre 0 y 2 min. En el caso contrario, es decir, cuando se disminuye la relación F/PL y se emplean relaciones molares S/PL medias o altas, se produce un aumento del tiempo de gelificación, que pasa a 20-35 min. Hay que tener en cuenta que se pretende obtener tiempos de gelificación comprendidos entre 9 y 10 min a 130 °C. Esto sucede cuando simultáneamente se opera con ambas relaciones (F/PL y S/PL) en sus niveles superiores, inferiores o intermedios.

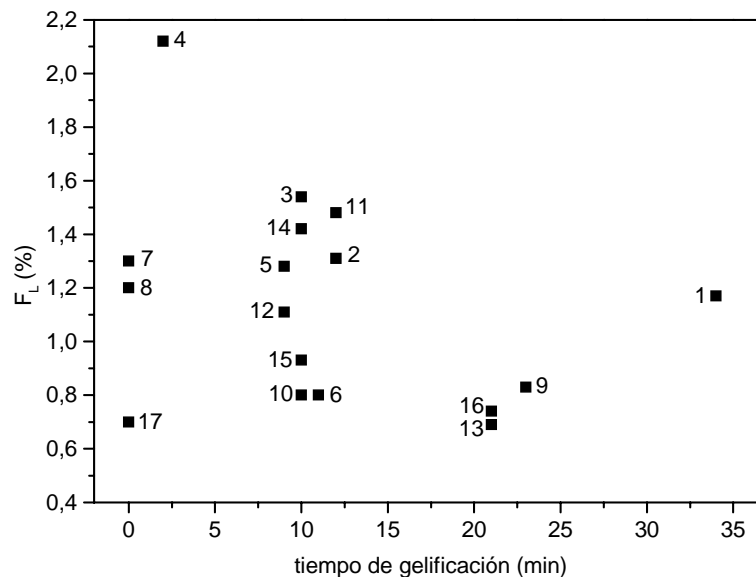


Figura 4.19. Variación del tiempo de gelificación frente al formaldehído libre.

4.6.6. Viscosidad

La viscosidad, al igual que ocurrió con el formaldehído, no se va a analizar a partir de criterios estadísticos. Esta circunstancia se debe a que, como anteriormente se comentó, cuatro ensayos condujeron a resinas finales sólidas. Sin embargo, sí se van a comparar los resultados obtenidos con los alcanzados para otras respuestas.

Las especificaciones de viscosidad de las resinas resol aplicadas a tableros se centran en el intervalo 275-450 cP ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$). A estas resinas se les adicionan cargas y aditivos durante su manufactura, lo que les proporciona las características adecuadas para su aplicación como adhesivos. También se añade urea, que como se ha indicado, permite rebajar su contenido en formaldehído libre. Como este aditivo reduce la viscosidad de las resinas ya formuladas, se amplía el extremo superior del intervalo antes citado hasta casi los 600 cP.

En las Figura 4.20 y 4.21 se comparan las viscosidades obtenidas con el fenol libre y el tiempo de gelificación y el pH, respectivamente. Como se puede apreciar, existe un amplio intervalo de viscosidades (78 a 1.300 cP) según las condiciones de formulación de las resinas ligno-fenol-formaldehído. Las resinas con un mayor contenido de fenol libre son aquellas que presentan un menor grado de condensación, lo que se traduce en una viscosidad más baja, como así lo avala el prolongado tiempo de gelificación obtenido (> 20 min).

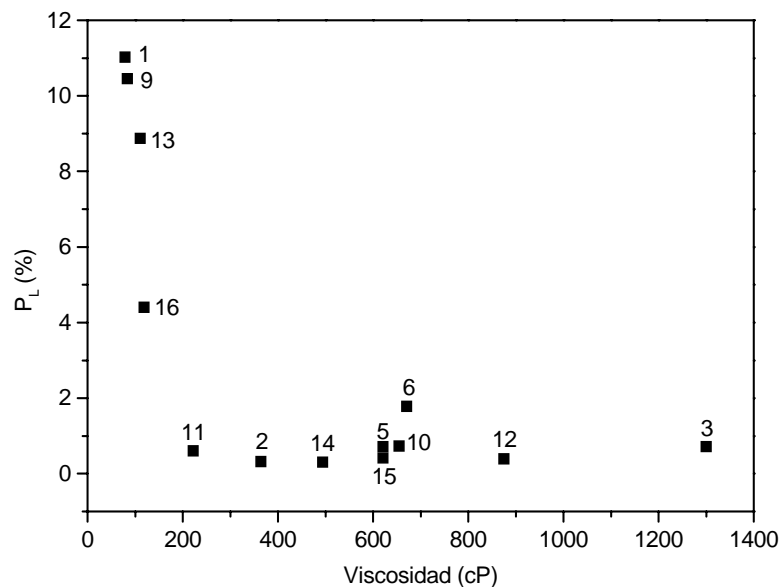


Figura 4.20. Viscosidad de la resina ligno-fenólica frente fenol libre

Es interesante destacar en la Figura 4.21 los elevados tiempos de gelificación cuando se opera con un $\text{pH} > 12$ (experimento 1 frente a 9). Cuando la concentración de hidróxido sódico es elevada y se alcanzan esos valores de pH tan básicos, se produce la reacción del formaldehído consigo mismo (reacción de Canizarro), de modo que se obtienen compuestos de bajo peso molecular, poco viscosos, de ahí que el tiempo de gelificación se vea incrementado. En el caso opuesto ($\text{pH} < 9,7$), situación que no se da en la formulación de este tipo de resinas, no se favorecería la reacción de condensación, de tal forma que la concentración de compuestos de menor peso molecular sería tan elevada que el tiempo de gelificación se dispararía (Hse, 1972; Chung-Yung y Qiqing, 1989; Sarkar y Adhikari, 2000).

En la situación intermedia, pH entre 11 y 11,5, el tiempo de gelificación de la resina se mantiene constante, aunque su contenido de fenol libre es, en este caso, inferior al 2 % en peso (Figura 4.20). Sin embargo, su viscosidad en ese intervalo de pH sí varía. El tiempo de gelificación depende en esta ocasión de la estructura molecular de la resina. En la Figura 4.22 se puede apreciar cómo se puede alcanzar un mismo tiempo de gelificación de una resina ($t_{\text{gel}} \cong 10$ min) por medio de condiciones diferentes. Según las condiciones que se empleen, se obtendrán resinas con un mismo tiempo de gelificación pero de diferentes estructuras moleculares. Las distintas resinas serán tanto menos viscosas cuanto más predomine la configuración lineal sobre la ramificada (Levine, 1991).

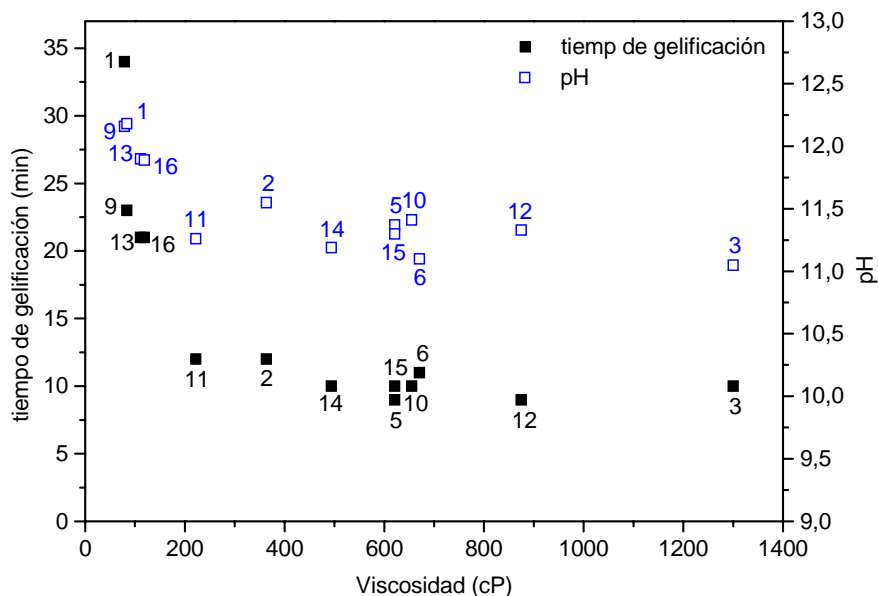


Figura 4.21. Viscosidad de la resina ligno-fenólica frente al tiempo de gelificación y al pH .

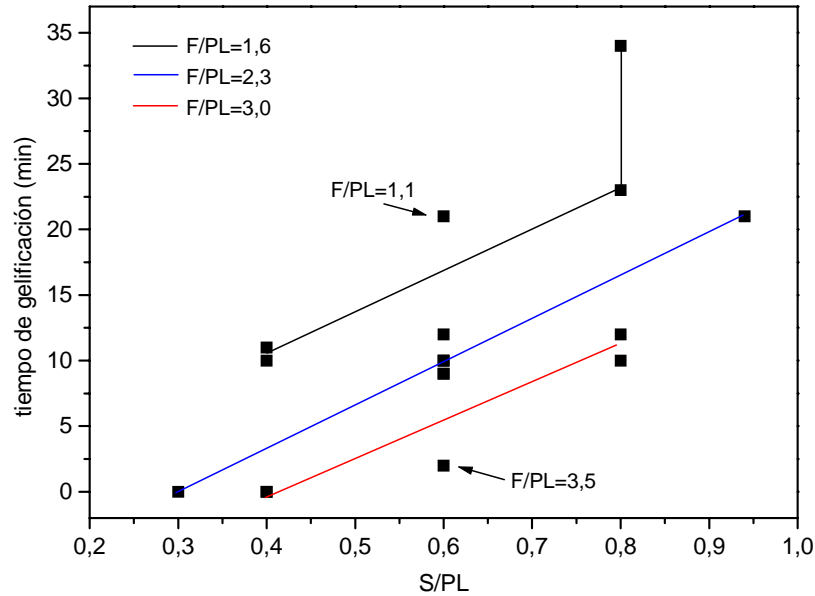


Figura 4.22. Relación molar S/PL frente al tiempo de gelificación.

Las condiciones de operación que permiten cumplir a la vez las especificaciones propuestas para viscosidad, fenol libre y formaldehído libre son relaciones molares F/PL elevadas ($> 1,8$) y contenidos en S/PL intermedios ($\cong 0,5$). Como el contenido de lignosulfonatos no tiene una influencia significativa, se ha optado por un valor intermedio, 35 %, que supone un grado de sustitución de fenol considerable y que permite trabajar en los niveles de operación antes citados. Por encima del 35 % en peso de lignosulfonatos, se corre el riesgo de que su papel pase de copolímero (reactivo) a relleno.

4.6.7. Contenido en sólidos

La última respuesta analizada corresponde al contenido en sólidos de las resinas formuladas. Dado que la relación molar agua total¹/fenol inicial se fijó en seis, es de esperar que el contenido en sólidos no presente grandes variaciones. En la Tabla 4.7 se recogen los resultados de contenido en sólidos obtenidos.

En los tres experimentos en los que el contenido de sólidos es inferior al 40 %, la reacción de polimerización se detuvo antes de finalizar las cinco horas de reacción, dado

¹ Agua incorporada en la hidroximetilación, en la formulación (60 ml) y junto con el formaldehído (35 % de riqueza).

que de lo contrario se llegaría a una resina sumamente viscosa, cuyo curado progresaría en el propio matraz de reacción.

El intervalo de variación encontrado para esta respuesta está comprendido entre el 52 y el 57 %, que son valores superiores a los de bibliografía, los cuales oscilan entre el 38 y el 48 % (Chung-Yung y Qiqing, 1989; Vázquez y col., 1997; Benar y col., 1999). Hay que indicar que la lignina empleada por estos autores es organosolv o lignina Kraft, mientras que la utilizada en el presente trabajo es un lignosulfonato amónico de madera de coníferas.

Sin embargo, se conocen resinas con incorporación de lignosulfonato y que con un tiempo de reacción de tan sólo 3 h contienen un 45 % de sólidos (Klansja y Kopitovic, 1992). Por tanto, los valores que se han obtenido en esta experimentación pueden considerarse adecuados. En cualquier caso, la posterior adición de urea garantiza la reducción del contenido en sólidos hasta valores aceptables.

4.6.8. Estructura molecular

En el Apéndice IIA se presentan los espectros obtenidos mediante la técnica de FTIR para cada una de las resinas formuladas. Las bandas más representativas de los diferentes grupos funcionales de las resinas resol ensayadas se identificaron de acuerdo con la Tabla 4.3. Conviene destacar dos zonas espectrales: 4.000-2.500 cm^{-1} y 1.800-400 cm^{-1} . La primera de ellas presenta dificultades para la identificación de grupos funcionales por la solapación de bandas y por la interferencia del agua presente. En la segunda zona espectral se distinguen dos tipos de modificaciones:

- Sustituciones en el anillo aromático (Figura 4.23).
- Deformaciones y elongaciones del enlace C-O en alcoholes primarios ($\lambda=1.050 \text{ cm}^{-1}$).

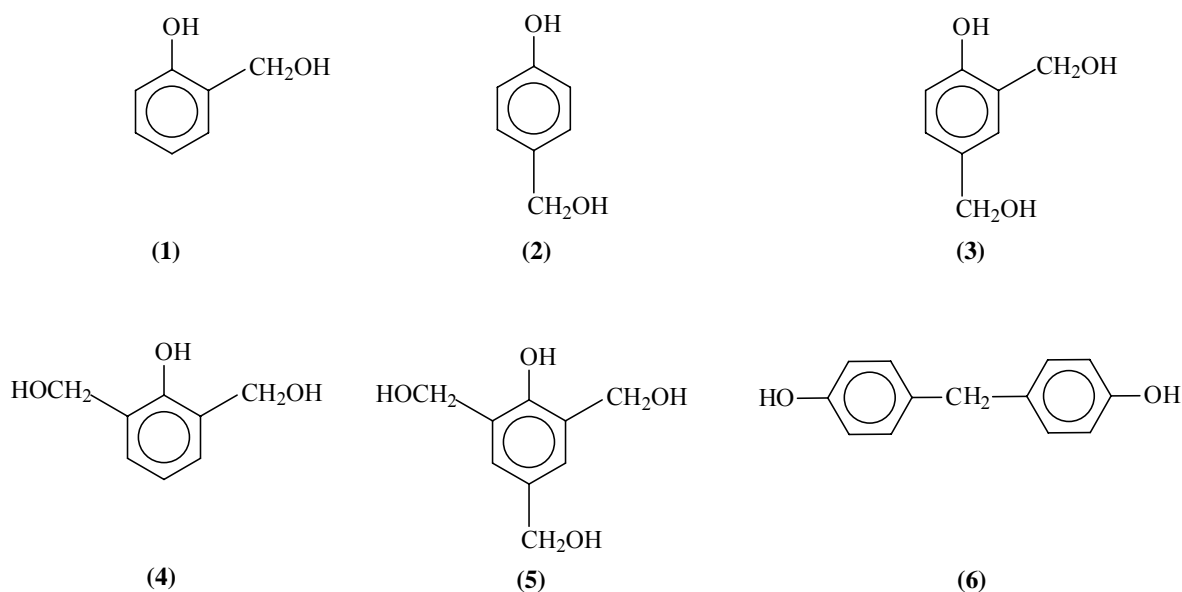


Figura 4.23. Monómeros y dímero formados durante la síntesis de la resina ligno-fenólica: (1) 2-HMP, (2) 4-HMP, (3) 2,4-DHMP, (4) 2,6-DHMP, (5) 2,4,6-THMP y (6) 4,4'-DHDPM.

Por otro lado, la región $950\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ es característica de la deformación del enlace C-H fuera del plano del anillo aromático. Dependiendo del número y posición de los sustituyentes -tipo hidroximetilo- en el anillo se pueden identificar entre una y siete bandas. A 690 cm^{-1} se identifican anillos monosustituídos como el fenol. De forma similar, aquellas bandas que están próximas a 735 y 757 cm^{-1} corresponden a mono y disustituciones 1,2 en el anillo, respectivamente. Las bandas que aparecen a un número de onda de 813 y 837 cm^{-1} están referidas a sustituciones 1,4 y 1,2,4 en el anillo aromático, respectivamente, mientras que la banda a 890 cm^{-1} se debe a las tetrasustituciones.

Las resinas resol, en general, entre las que se incluyen las formuladas con lignosulfonato, se caracterizan por una fuerte banda de grupos hidroximetilos a 1.050 cm^{-1} y una banda débil de uniones éter a 1.120 cm^{-1} . La presencia de uno o más grupos hidroximetilos en posición *orto* (991 cm^{-1}) favorece la formación de enlaces de hidrógeno intermolecular.

Para conocer de forma más completa la estructura molecular de las distintas resinas resol se empleó la resonancia magnética del protón y del carbono. En el Apéndice IIB se recogen los espectros de las resinas ligno-fenólicas ensayadas. En la Tabla 4.20 se

muestran los resultados experimentales obtenidos por ^1H RMN para las distintas resinas. El menor contenido en protones aromáticos ($\delta > 6$ ppm), tanto de la lignina como del fenol, indica una mayor sustitución en los anillos. Por otro lado, el mayor contenido de grupos hidroximetilo presentes en los anillos aromáticos de la resina dará lugar a un grado de entrecruzamiento más elevado durante la etapa de curado.

Tabla 4.20. Contenido de algunos de los grupos funcionales de las resinas ligno-resol por ^1H RMN.

Experimento	H _{Ar} (%)	H _{Ar, -CH₂OH} (%)	H _{CH₂OH} (%)
1	6,49	1,09	0,79
2	4,59	0,59	0,83
3	3,95	0,78	0,64
4	2,02	0,13	0,94
5	4,71	0,76	0,59
6	6,21	0,49	0,79
7	-	-	-
8	-	-	-
9	7,84	0,59	0,97
10	6,08	0,51	1,09
11	2,44	1,01	0,43
12	4,43	0,94	0,45
13	7,54	0,86	0,60
14	3,15	1,07	0,31
15	4,21	0,87	0,43
16	5,39	0,83	0,45
17	-	-	-

“-” Sin dato, la resina curó antes de finalizar el tiempo de reacción previsto.

En la Tabla 4.4 se recogen las señales de los espectros de ^{13}C RMN de las resinas ligno-resol y sus correspondientes asignaciones. Los espectros muestran una señal debida a carbonos fenoxilo (C₁-OH) en 165 ppm y otra a 118 ppm de los carbonos sin sustituir en el anillo aromático en posición *para*. La ausencia de una señal a 114 ppm indica que las posiciones *orto* están sustituidas. La presencia de alguna señal en la zona entre 80-100 ppm delataría la presencia de formaldehído libre en forma de hemiformales, circunstancia que no se ha dado en este caso (Apéndice IIB). Los carbonos del grupo metileno que une los

monómeros en posición *p-p'* y *o-p* no se pueden observar porque solapan con el disolvente utilizado (DMSO).

En condiciones de altas temperaturas o elevados pH en el medio de reacción se produce la hidrólisis de los grupos metoxilo del lignosulfonato en la etapa de polimerización de la resina ligno-fenólica, formando grupos hidroxilo que reaccionan con el formaldehído. Dicha hidrólisis se puede confirmar a través de la señal a 55,6 ppm de los grupos metoxilo, que no aparece en los espectros de las resinas ligno-fenólicas formuladas.

4.6.9. Condiciones óptimas de formulación

La determinación de las condiciones óptimas de la resina ligno-fenólica (LPF) se efectuó atendiendo a las propiedades que caracterizan a las resinas fenol-formaldehído (PF) tipo “resol” para su aplicación en tableros. En la Tabla 4.21 se muestran tanto los datos obtenidos de la resina comercial de Bakelite Ibérica como los de la resina ligno-fenólica, la cual se sintetizó en las siguientes condiciones: relación molar F/PL = 2,5, relación molar S/PL = 0,6 y sustitución de un 35 % de fenol por lignosulfonato amónico de conífera hidroximetilado. Para disminuir el contenido de formaldehído libre en la resina final se utilizó como aditivo urea. El contenido de urea se fijó en un 3 % en peso respecto al contenido de resina, valor habitual en la preparación de adhesivos. Sin esta adición, no es posible cumplir la especificación exigida para el formaldehído libre (< 0,2 %), toda vez que éste se incorpora siempre en exceso. El análisis de la Tabla 4.21 denota que el contenido de fenol libre en la resina con lignosulfonato es nulo, de tal manera que cumple las especificaciones al respecto. En cuanto al formaldehído libre, como la resina ya tiene incorporada la urea, también cumple especificaciones en este sentido.

Tabla 4.21. Datos comparativos de la resina ligno-fenólica y una comercial.

Respuesta	LPF	PF
Fenol libre (%)	-	< 0,2
Formaldehído libre (%)	0,09	< 0,2
pH	11,3	12-13
Tiempo de gelificación* (min)	8	9-10
Contenido en sólidos (% peso)	49	45-47
Viscosidad a 25 °C (cP)	360	275-425

* Se determinó antes de adicionar urea a las resinas.

Para evitar el efecto del aditivo sobre la viscosidad de la resina, a la baja, se optó por reformularla. Así, se formularon finalmente resinas con viscosidades de 615 cP que, una vez incorporada la urea, daban valores de 360 cP (viscosidad que está comprendida dentro del intervalo de aplicación).

La disminución de la viscosidad de la resina merced a la adición de urea hace pensar en un cambio importante de su estructura molecular. Sin embargo, los espectros de ¹³C RMN de la resina resol sin y con urea no muestran ningún cambio estructural (Figura 4.24). En realidad, el cambio sí se da. Lo que ocurre es que la rotura de los puentes de hidrógeno tiene lugar en tan poca proporción que no es posible apreciar los desplazamientos de las señales del espectro de la resina resol con urea (Gramstad y Sandstroem, 1969).

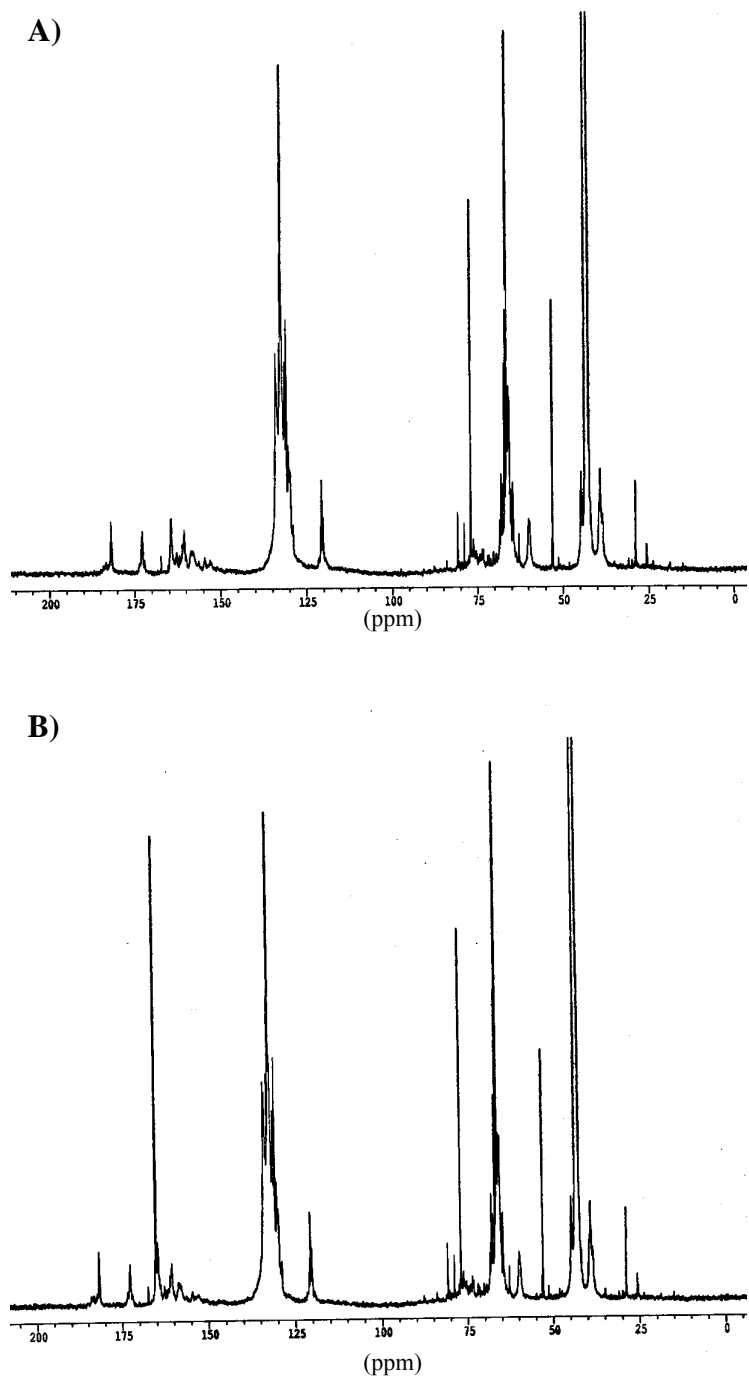


Figura 4.24. Espectro de ^{13}C RMN de la resina ligno-fenólica óptima. A) resina sin urea, B) resina con un 3 % de urea.

En el espectro de ^{13}C RMN representado en la Figura 4.24 conviene también resaltar la identificación de una serie de señales interesantes, como son:

- ✓ 181 ppm, grupos carbonilo α , β insaturados del lignosulfonato modificado.
- ✓ 173 ppm, carboxilos α , β insaturados.

- ✓ 160 ppm, fenoxilo.
- ✓ 152-157 ppm, mono-, bi- y tri- sustituciones en unidades monómeras.

La ausencia de una señal a 115 ppm indica la sustitución en posición *orto*, sin embargo, la señal a 120 ppm muestra la presencia de posiciones libre en *para*. La señal de los metoxilos (55,6 ppm) no está presente en el espectro, lo que indica que este grupo ha sido sustituido por un grupo hidroximetilo en el anillo del lignosulfonato amónico modificado. Respecto a las uniones de monómeros por puentes metilenos en posiciones *para-para*, *orto-para* y *orto-orto* no todas se pueden observar. Así, la unión en *orto-orto* no es detectable, ya que se da en un porcentaje despreciable. No se puede asegurar que la señal a 45 ppm sea la debida a la unión *para-para* (teniendo en cuenta que el DMSO está desplazado 3 ppm respecto a su posición habitual, $\delta=39,5$ ppm). La otra posibilidad es que dicha señal solape con el disolvente. Los puentes metilenos en posición *orto-para* aparecen a 39 ppm en un porcentaje importante.

En la Figura 4.25 se muestra un espectro de una resina fenol-formaldehído (comercial), el cual revela que la estructura de este polímero es menos compleja que la de la resina ligno-fenólica (Figura 4.24 B) por no tener entrecruzada en su red al lignosulfonato. En general, coinciden en los enlaces característicos de este tipo de resinas, como son las uniones de los monómeros por puentes metilenos (39 ppm), que indican la condensación del polímero. A continuación, en la Tabla 4.22 se recogen sólo las señales características de las resinas ligno-fenólica y que las fenol-formaldehído no presentan en su espectro. Esto se debe, como ya se ha indicado, a la incorporación del lignosulfonato como copolímero en la formulación de la resina ligno-fenol-formaldehído.

Tabla 4.22. Asignaciones de las señales de los espectros de ^{13}C RMN típicas de la resina ligno-fenólica.

Desplazamiento químico, δ (ppm)	Asignación de los carbonos
181	Grupos carbonilo α , β insaturados del lignosulfonato.
173	Carboxilos α , β insaturados.
151,2-156,4	Fenoxilo, alquilado en posición <i>para</i> , <i>orto</i> y en dos posiciones.
57,4-60,7	Hidroximetilos en <i>orto</i> .

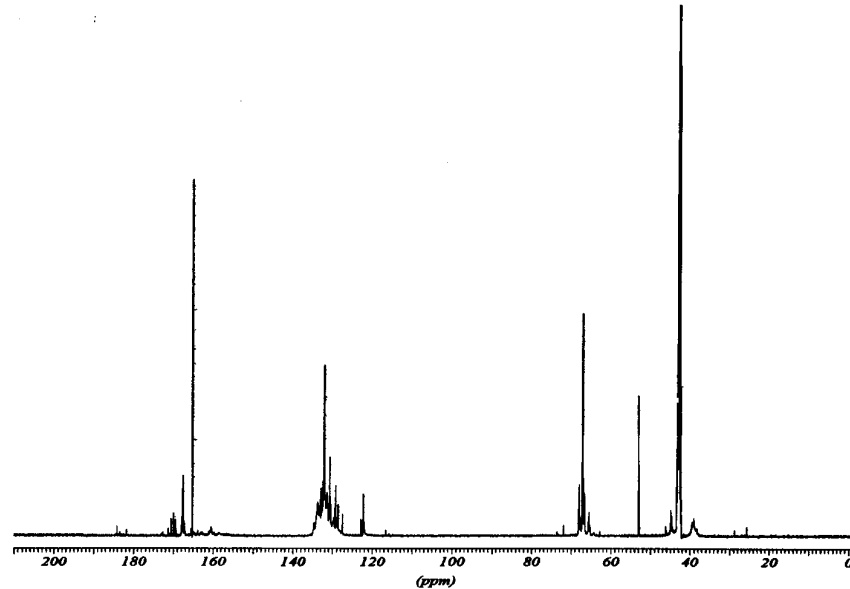


Figura 4.25. Espectro de ^{13}C RMN de la resina fenol-formaldehído, comercial.

El valor de pH obtenido para la resina óptima (11,3) es algo inferior al de la resina comercial (12-13) empleada como patrón, debido a que la incorporación del lignosulfonato acidula el medio de reacción. Aun así, el pH de la resina sintetizada, de acuerdo con los datos bibliográficos, tiene un valor adecuado para su empleo en tableros contrachapados (pH entre 9 y 12).

El tiempo de gelificación de la resina es un parámetro importante desde el punto de vista de su manejo o transporte en cisternas, ya que como anteriormente se comentó, puede curarse durante alguno de estos procesos. Por el contrario, un tiempo de gelificación elevado implica un largo período de curado de la resina en su aplicación final, lo que se traduce en un mayor coste. La resina ligno-fenólica óptima presenta menor tiempo de gelificación que la resina comercial, de modo que su tiempo de curado durante la etapa de prensado de los tableros será también inferior.

A la vista de los resultados obtenidos se puede afirmar que la resina ligno-fenólica que se formuló tiene propiedades similares a la resina fenol-formaldehído comercial que se empleó como patrón de referencia. Por tanto, la resina formulada puede ser utilizada como adhesivo para tableros, a expensas de lo que determine el estudio de su curado, el cual se aborda en el próximo capítulo.

5. ESTUDIO DEL CURADO DE RESINAS LIGNO-FENOL-FORMALDEHÍDO POR MÉTODOS CINÉTICOS

5. ESTUDIO DEL CURADO DE RESINAS LIGNO-FENOL-FORMALDEHÍDO POR MÉTODOS CINÉTICOS

En este capítulo se estudia, por métodos cinéticos, el curado de la resina ligno-fenólica (LPF) formulada en las condiciones óptimas establecidas, la cual se compara con los resultados de este proceso para una resina fenol-formaldehído comercial. Los métodos cinéticos del curado se basan en el empleo de modelos fenomenológicos deducidos a partir de las técnicas de análisis térmico desarrolladas. No se pueden emplear en este estudio modelos mecanísticos debido a la complejidad del mecanismo de reacción. Además del estudio cinético, el curado ha permitido determinar la vida útil o de almacenamiento de la resina ligno-fenólica y de la resina comercial. El interés de estudiar la cinética del proceso radica en poder optimar el tiempo y la temperatura de curado de las resinas. El conocimiento de estos parámetros es fundamental para plantear la aplicación final de la resina formulada.

5.1. CINÉTICA DEL PROCESO

Una vez que se ha formulado una resina ligno-fenólica con propiedades similares a las de una resina comercial, empleada como referencia, se lleva a cabo el estudio de la

cinética del curado de ambas resinas. Para ello, se emplearán métodos cinéticos dinámicos y un modelo isoterma.

5.1.1. Planteamiento de la experimentación

En la primera parte del estudio del curado químico de las resinas se probaron los modelos fenomenológicos de Borchardt-Daniels, de Ozawa, de Kissinger, tres métodos de isoconversión, el de Ozawa, Friedman y Kissinger-Akahira-Sunose, y un modelo isoterma. Estos ensayos se realizaron mediante análisis térmico por calorimetría de barrido diferencial (DSC). En la Tabla 5.1 se resumen los métodos empleados, las técnicas analíticas correspondientes, los datos que proporciona el equipo en cuestión, una vez procesados, una serie de datos intermedios, calculados a partir de los datos anteriores y de la aplicación de las ecuaciones pertinentes y, por último, los parámetros cinéticos obtenidos en cada caso.

La Tabla 5.2 comprende las condiciones de operación de los métodos dinámicos utilizados, así como las de los modelos de isoconversión, también dinámicos. La tabla incluye, asimismo, las condiciones del método isoterma empleado. En este caso, a los resultados obtenidos por el método dinámico de Ozawa se les somete a un tratamiento matemático para simular los datos dinámicos como isotermos. Los datos tratados se ajustan así a un modelo cinético isoterma para poder compararlos con los resultados experimentales obtenidos al aplicar el DSC isoterma a ambas resinas.

La isoconversión significa que cuando el proceso de curado de la resina permite alcanzar el tiempo de gelificación, el grado de curado obtenido es siempre el mismo, independientemente de la temperatura utilizada. El interés de la isoconversión radica en que, si efectivamente se confirma esta propiedad de las resinas ensayadas, se pueden aplicar también los modelos cinéticos basados en dicha característica. Así pues, se requiere una comprobación al efecto, que se ha dado en llamar validación, término que aparece en la Tabla 5.1. La validación de la isoconversión en ambas resinas se realizó a través del curado mecánico de las mismas mediante la técnica de TMA. En este caso, el DSC es también necesario para establecer el grado de curado de la resina en los tiempos de gelificación obtenidos por TMA para las diferentes temperaturas ensayadas. En la Tabla

5.3 se recogen las condiciones de operación tanto empleadas, en el TMA como en el DSC, para comprobar si se cumple el fenómeno de isoconversión (validación), por medio del estudio del curado mecánico mediante un modelo isoterma (DSC), el cual proporciona la energía de activación y el factor pre-exponencial de la cinética del proceso.

Tabla 5.1. Modelos aplicados en el estudio cinético del curado.

Método	Técnica	Datos directos	Datos calculados	Parámetros cinéticos
Borchardt-Daniels (B&D)	DSC	$\Delta H_0, T, t$	$(\Delta H_p)_t, \alpha, r$	k_0, E, n
Ozawa	DSC	T_p		E
Kissinger	DSC	T_p		E
ISOCONVERSIÓN				
<i>Validación</i>				
	TMA	T, t_{gel}		
	DSC	$\Delta H_0, T, t$	$(\Delta H_p)_t, \alpha$	
<i>Curado químico</i>				
Ozawa	DSC	$\Delta H_0, T_\alpha$	$(\Delta H_p)_t, \alpha$	E
Friedman	DSC	$\Delta H_0, T_\alpha$	$(\Delta H_p)_t, \alpha, r$	A, E
Kissinger-Akahira-Sunose	DSC	$\Delta H_0, T_\alpha$	$(\Delta H_p)_t, \alpha$	E
ISOTERMO				
Ozawa modificado*		A, E, T, α	t	k, k_0, E
<i>Curado mecánico</i>				
	TMA	T, t_{gel}		
	DSC	$\Delta H_0, T, t$	$(\Delta H_p)_t, \alpha$	A, E

* Datos obtenidos por transformación matemática del modelo de ozawa de isoconversión.

Tabla 5.2. Condiciones de los experimentos correspondientes al estudio cinético del curado químico.

DSC dinámico	Experimento	β (°C/min)	T (°C)	Modelos aplicados
Resina LPF y Resina PF	1	2	30-250	-Borchardt-Daniels
	2	4	30-250	-Ozawa
	3	6	30-250	-Kissinger
	4	8	30-250	-Ozawa isoconversión
	5	10	30-250	-Friedman
	6	12	30-250	-Kissinger-Akahira-Sunose
	7	14	30-250	-Ozawa modificado
	8	16	30-250	
	9	20	30-250	
DSC isoterma	Experimento	T (°C)	t (min)	Modelos aplicados
Resina LPF y PF	1 ^{er} barrido	130	30	-Comprobación del modelo de Ozawa modificado.
	enfriamiento	-	60	
	2 ^o barrido	130	30	

β : velocidad de calentamiento.

Tabla 5.3. Condiciones de los experimentos correspondientes al estudio cinético del curado mecánico.

Resina	Experimento	TMA			DSC dinámico		Modelo aplicado
		T (°C)	t (min)	F (N)	β (°C/min)	T (°C)	
	11	110	20	0,03	10	30-230	
LPF	12	120	20	0,03	10	30-230	-Validación
y	13	130	20	0,03	10	30-230	-Curado
PF	14	140	20	0,03	10	30-230	mecánico
	15	150	20	0,03	10	30-230	

F: fuerza (N).

5.1.2. Procedimiento operativo y técnicas analíticas

Para el estudio del curado se preparó una resina ligno-fenólica siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 4. En una primera etapa, se hidroximetila el lignosulfonato amónico de madera de conífera, que es el más apto para el fin previsto, materia prima de la síntesis de resinas fenólicas resol, de acuerdo con el estudio que se

recoge en el capítulo 3. A continuación, se lleva a cabo la formulación de la resina resol sustituyendo parcialmente un 35 % en peso del fenol por el lignosulfonato modificado. Finalmente, se adiciona un 3 % de urea (en peso, respecto al contenido de resina) para disminuir el contenido de formaldehído libre. La resina comercial con la que se comparó la sintetizada en el laboratorio fue suministrada por la empresa Bakelite Ibérica, S.A. Una vez formuladas las resinas resol, se determinaron los siguientes parámetros:

- Calor total del curado.
- Calores parciales en función de la temperatura.
- Grado de curado.
- Temperatura a la que se alcanza la mayor velocidad de reacción.
- Tiempo de gelificación.

Para ello, se emplearon dos técnicas de análisis térmico: la calorimetría de barrido diferencial y el análisis termomecánico.

➤ *Calorimetría de barrido diferencial (DSC)*

El fundamento del DSC se basa en la medida de la diferencia de flujo de calor de un crisol vacío, llamado referencia, y un crisol con la muestra objeto de estudio, como ya se adelantó.

El calorímetro de barrido diferencial utilizado en esta investigación es el modelo DSC 821^e de la marca METTLER TOLEDO. Con este equipo se determinaron los calores parciales, el calor total del curado y la conversión de curado de las dos resinas. El procesado de los termogramas para obtener los datos de tiempo, temperatura, calores de reacción parciales y calor total de las muestras se realizó mediante el programa informático STAR^e. La balanza utilizada para la pesada de las muestras también es de la marca METTLER TOLEDO, modelo AG245, cuya precisión es de 10^{-5} g.

El DSC se emplea para obtener valores de temperatura y de calor de fusión asociados a distintas transiciones. El sistema debe estar calibrado para asegurar que los datos obtenidos sean fiables. Los tres parámetros necesarios para la calibración del equipo

son el valor del “tau lag”, la temperatura y el flujo de calor (señal del DSC). Estos valores se pueden determinar en un único calibrado con indio y zinc, que dura aproximadamente unas 3 h, como se muestra en la Figura 5.1.

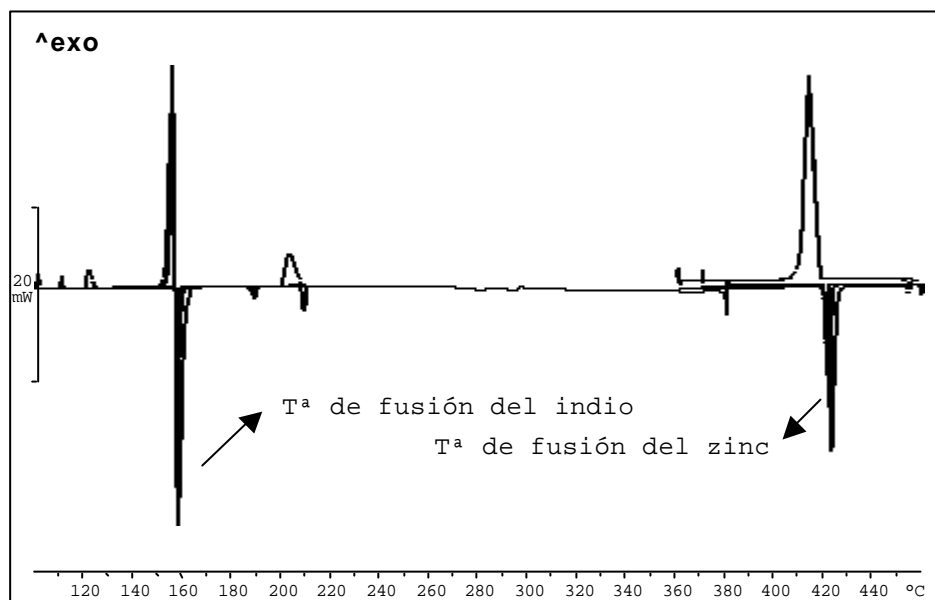


Figura 5.1. Calibrado del DSC con indio y zinc a una velocidad de calentamiento de 5, 10 y 20 °C/min.

- *Calibración de tau lag.* Conocido este parámetro, la temperatura de fusión de una sustancia es independiente de la velocidad de calentamiento empleada en los ensayos. La determinación de este valor se obtiene a partir de la medida de la temperatura de fusión del indio y del zinc a las siguientes velocidades de calentamiento: 5, 10 y 20 °C/min.

- *Calibración de temperatura.* Se funden el indio y zinc, sustancias patrón, y se comparan las temperaturas de fusión determinadas con los valores teóricos. Con estos datos, el programa informático del equipo ya es capaz de autocalibrarse, a través de una función cuadrática dependiente de la temperatura, en todo el intervalo de operación.

- *Calibración del flujo de calor.* En este caso, al igual que en las calibraciones anteriores, se funden las dos sustancias patrón -indio y zinc- y se comparan los calores de fusión experimentales con los valores teóricos. Es imprescindible para esta calibración introducir el peso de la muestra con objeto de referir los calores de fusión a la unidad de masa.

Para el análisis se pesan de 10 a 15 mg de muestra con una precisión de 0,01 mg. Seguidamente, con el empleo de una prensa manual de la marca METTLER TOLEDO, modelo ME-00119410, se realiza el encapsulado o cierre del crisol de media presión. A continuación, se prepara otro crisol vacío para utilizarlo como referencia. Finalmente, ambos crisoles se introducen en el horno. Las condiciones de operación empleadas para el estudio cinético del curado de la resina ligno-fenólica y de la resina comercial por métodos dinámicos fueron:

- Crisol de media presión de 120 μ l.
- Intervalo de temperatura barrido: 30-250 °C.
- Velocidad de calentamiento (β): 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16 y 20 °C \cdot min⁻¹.
- Línea base: modalidad “spline”.

Los datos de DSC isoterma son necesarios para compararlos con los datos dinámicos, una vez transformados en isoterms. El modo de operar en los ensayos de DSC comienza con la preparación de la muestra en un crisol siguiendo la metodología anteriormente descrita. A continuación, una vez se realiza la isoterma se retira el crisol que contiene la muestra y se enfría. Como el primer barrido isoterma no da lugar al curado completo de la resina, se efectúa un segundo barrido. De esta forma, se determina el calor de curado total. Las condiciones de operación fueron:

- Crisol de media presión de 120 μ l.
- Temperatura: 130 °C.
- Tiempo de calentamiento: 20 min.
- Línea base: modalidad “lineal”.

➤ *Análisis termomecánico (TMA)*

Esta técnica se basa en el estudio de los cambios dimensionales que experimentan las muestras como una función del tiempo, la temperatura y la fuerza a la que se someten, dentro de una atmósfera controlada. El equipo empleado es el modelo TMA/SDTA840 de la marca METTLER TOLEDO. El procesado de datos se efectuó también mediante el programa STAR^e.

Para el óptimo funcionamiento del equipo se necesitan realizar las siguientes calibraciones: fuerza, longitud, tau lag y temperaturas del horno y de la muestra. Las tres últimas calibraciones se realizan mediante el mismo método que el del DSC. En la Figura 5.2 se recoge el calibrado de la temperatura del horno.

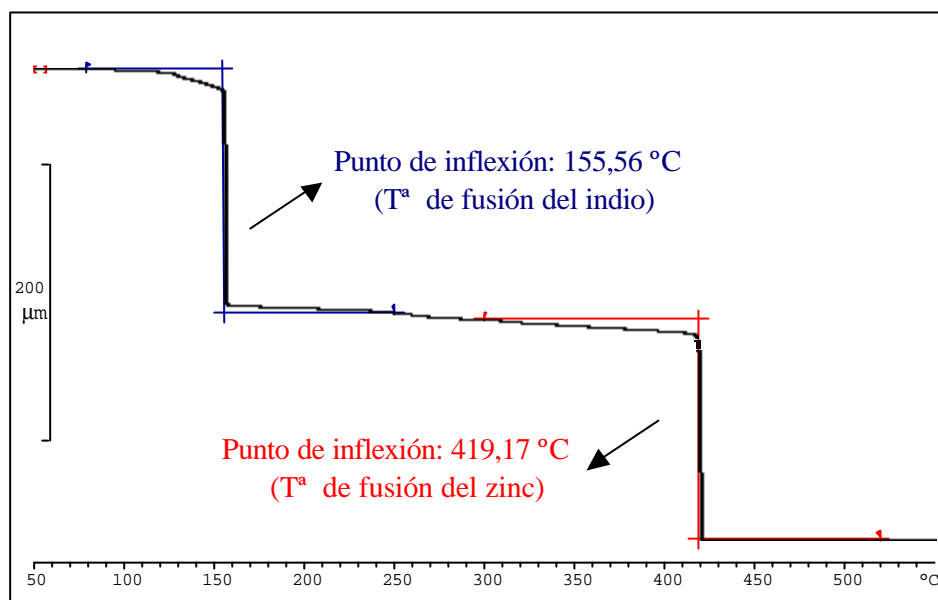


Figura 5.2. Calibrado de la temperatura del horno del TMA con indio y zinc.

- *Calibrado de fuerza.* Este tipo de calibración se debe realizar cada vez que se cambia de sonda o cuando se quieren efectuar medidas muy pequeñas de fuerza. La calibración de fuerza se lleva a cabo con una pesa de 51,0 g (precisión de $\pm 0,1$ g)
- *Calibrado de longitud.* La calibración de longitud se basa en la medida de diferentes piezas estándar. Dichas piezas tienen un espesor de 1, 1,7 y 2 mm, con una tolerancia de $\pm 0,0004$ mm.

Para llevar a cabo el análisis por TMA se deposita una cierta cantidad de muestra entre dos discos de sílice, los cuales a su vez se asientan sobre un soporte alineado con respecto a la sonda empleada (Figura 5.3). Previamente, se configura el equipo con las siguientes condiciones de operación:

- Crisol: discos de sílice de 5 mm de diámetro.
- Programa de temperatura isoterma: 100, 110, 120, 130 y 140 °C.
- Tiempo de calentamiento: 15 min.
- Sonda metálica de expansión.
- Fuerza ejercida por la sonda: 0,03 N.
- Inertización del horno: 50 ml N₂/min.
- Inertización del resto del equipo: 20 ml N₂/min.

Una vez determinados por TMA los tiempos a los que gelifican las resinas (ligno-fenólica y comercial) para las diferentes temperaturas, se ensaya en el DSC dinámico cada una de las muestras curadas parcialmente hasta el tiempo de gelificación obtenido. De esta manera, se puede determinar el grado de curado para cada una de las temperaturas ensayadas.



Figura 5.3. Esquema de la sonda de expansión del TMA utilizado.

5.1.3. Modelos cinéticos dinámicos

En las Figuras 5.4 y 5.5 se representan los termogramas de las dos resinas fenólicas ensayadas a distintas velocidades de calentamiento. Ambas representaciones, referidas a la masa de muestra pesada en cada ensayo, surgen de sustraer a los termogramas originales sus respectivas líneas de base.

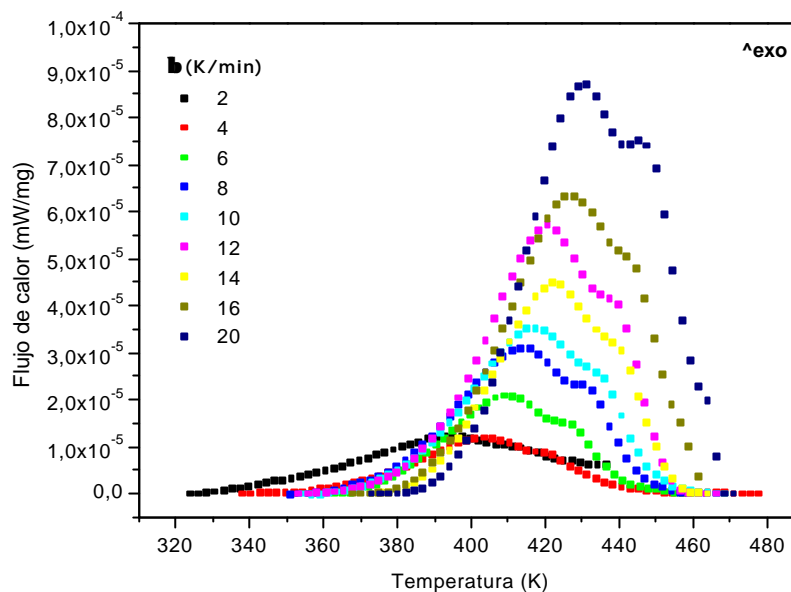


Figura 5.4. Termogramas por DSC de la resina ligno-fenólica.

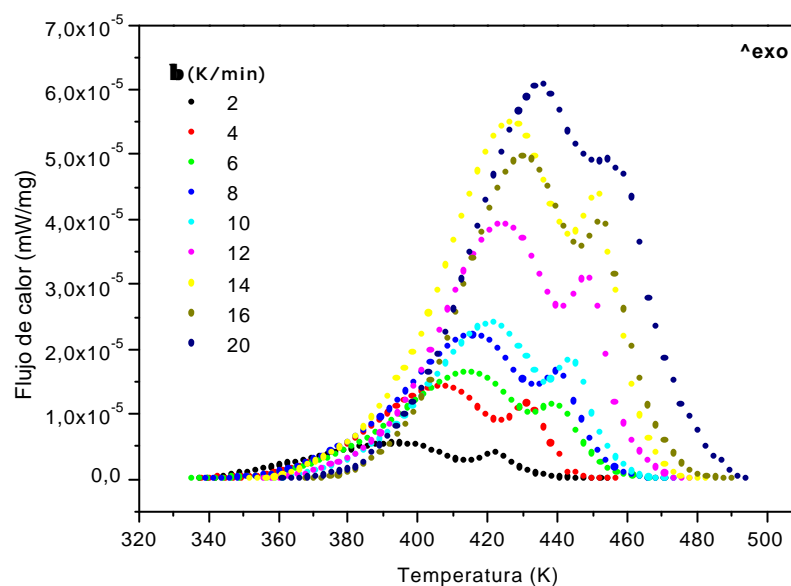


Figura 5.5. Termogramas por DSC de la resina comercial fenol-formaldehído.

Los resultados representados en las Figuras 5.4 y 5.5 se recogen, asimismo, en el Apéndice III. De este modo, se puede calcular de una forma más rigurosa los calores parciales y el calor total del curado de las resinas. Una vez se dispone de estos datos, el siguiente paso consiste en determinar el grado de conversión en función de la temperatura, para lo cual se aplica una nueva ecuación, la [2.24]. En las Figuras 5.6 y 5.7 se muestran los grados de curado obtenidos en las dos resinas estudiadas.

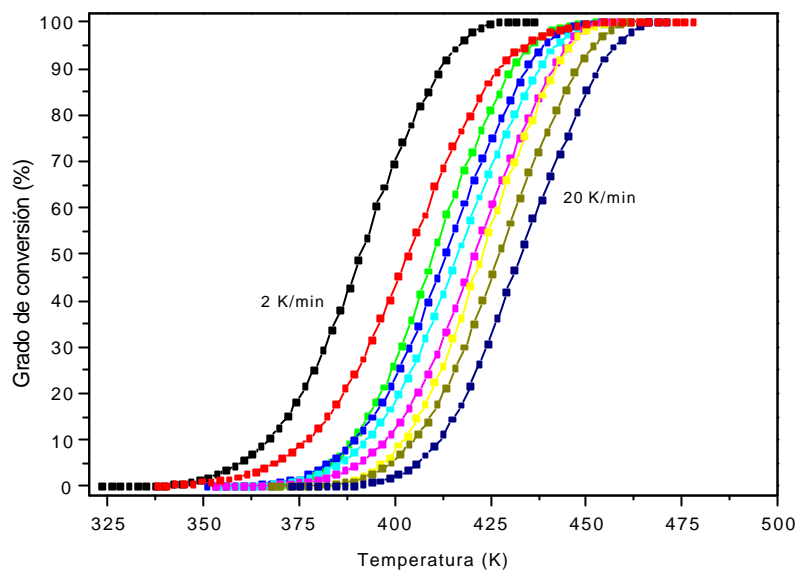


Figura 5.6. Grado de curado de la resina ligno-fenólica frente a la temperatura.

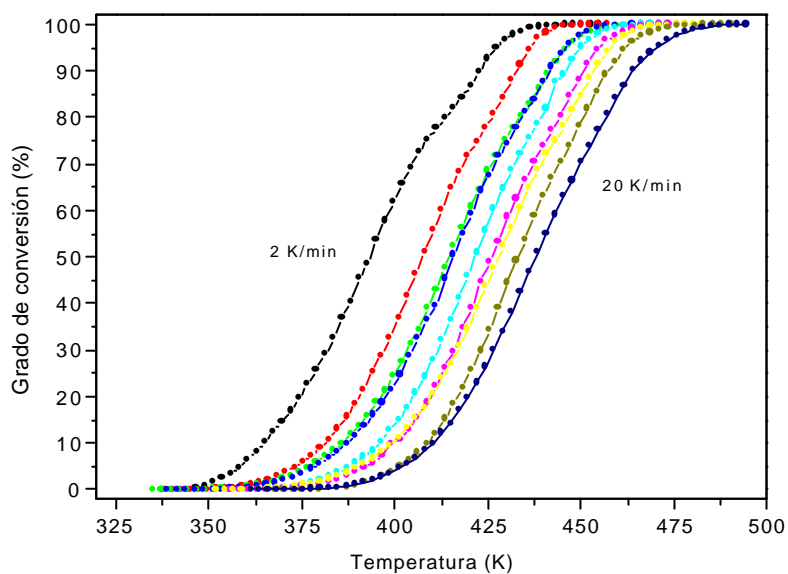


Figura 5.7. Grado de curado de la resina fenol-formaldehído frente a la temperatura.

Por el momento, se puede adelantar que los resultados obtenidos en ambos casos son muy parecidos. Es decir, la resina que incorpora el lignosulfonato modificado muestra un comportamiento térmico similar al de la resina comercial. Conocido el grado de curado de ambas resinas, ya se puede pasar a aplicar los modelos cinéticos propuestos, enumerados en la Tabla 5.1.

5.1.3.1. Modelo de Borchardt-Daniels

Aunque en origen se trata de un modelo basado en la realización de un único barrido de temperaturas en el DSC a una velocidad de calentamiento, en el presente trabajo se efectúan nueve a otras tantas velocidades de calentamiento (Tabla 5.2).

El tratamiento matemático de los datos se basa en el empleo de un ajuste no lineal (Marquadt, 1963), para lo que se requiere conocer la velocidad de reacción, el calor total, los calores parciales y el grado de curado a lo largo del tiempo y de la temperatura. Así pues, sólo falta por determinar la velocidad de reacción, para lo cual se aplica la ecuación [2.23].

Previo al ajuste no lineal, se realiza un ajuste por regresión múltiple de los datos de cada uno de los termogramas obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento. Este primer ajuste preliminar permite obtener los valores iniciales de $\ln k_0$, E/R y n , necesarios para proceder al ajuste no lineal por iteraciones sucesivas. Dicho ajuste, que es en realidad el método de Borchardt-Daniels, proporciona los valores definitivos de los parámetros cinéticos antes citados.

En las Tablas 5.4 y 5.5 se muestran los parámetros cinéticos de las resinas ligno-fenólica y fenol-formaldehído, respectivamente, así como su error estándar y la suma del cuadrado de los residuos.

En la Tabla 5.4 se puede observar que los valores estimados con velocidades de calentamiento de 2 y 20 K/min se desvían con respecto al resto de resultados. Esto se explica por el hecho de que a velocidades iguales o inferiores a 2 K/min se produce un calentamiento tan lento que sólo da lugar al curado parcial de la resina. En el caso de la velocidad de calentamiento superior, el curado completo de la resina se ve acompañado por la descomposición de la misma. Los comportamientos descritos están de acuerdo con la bibliografía al respecto (Prime, 1973; Sourour y Kamal, 1976). Por estas razones se ha optado por despreciar estos dos valores en el cálculo de los valores medios estimados (Tabla 5.6). En el caso de la resina fenol-formaldehído (Tabla 5.5), los datos cinéticos no se ven afectados por la velocidad de calentamiento, por lo que todos son válidos para calcular los parámetros cinéticos promedios (Tabla 5.6).

En la Tabla 5.6 se presentan los valores medios de los parámetros cinéticos de las resinas ligno-fenólica y de la comercial. El menor valor de la energía de activación de la resina fenol-formaldehído (96,3 kJ/mol), comparado con el de la ligno-fenólica (119,2 kJ/mol), indica su mayor reactividad durante el proceso de curado.

Tabla 5.4. Parámetros obtenidos por aplicación del modelo B&D. Resina ligno-fenólica.

Velocidad de calentamiento, \mathbf{h} (K/min)	Parámetros (*)	Valor estimado \pm error estándar	SQR ¹
2	Ln k_0	4,15±1,16	0,844
	E/R	6.000,21±420,67	
	n	0,32±0,04	
4	Ln k_0	16,08±1,27	0,938
	E/R	10.828,04±480,61	
	n	1,16±0,04	
6	Ln k_0	32,67±4,25	0,756
	E/R	17.444,02±1.654,53	
	n	1,36±0,14	
8	Ln k_0	20,64±2,31	0,864
	E/R	12.614,31±901,21	
	n	0,98±0,06	
10	Ln k_0	19,53±1,59	0,926
	E/R	12.181,25±630,78	
	n	0,99±0,04	
12	Ln k_0	24,32±1,59	0,930
	E/R	14.045,77±627,20	
	n	1,02±0,05	
14	Ln k_0	25,15±3,34	0,828
	E/R	14.707,05±1.355,78	
	n	0,96±0,07	
16	Ln k_0	34,83±4,83	0,728
	E/R	18.580,58±1.938,06	
	n	1,23±0,19	
20	Ln k_0	45,31±5,22	0,778
	E/R	23.087,78±2.119,54	
	n	1,49±0,22	

(*) k_0 : [s⁻¹]; E/R: [K]

¹Suma del cuadrado de los residuos.

Tabla 5.5. Parámetros obtenidos por aplicación del modelo B&D. Resina comercial.

Velocidad de calentamiento, \mathbf{b} (K/min)	Parámetros (*)	Valor estimado \pm error estándar	SQR ¹
2	Ln k_0	10,74 \pm 1,64	0,919
	E/R	8.681,01 \pm 614,55	
	n	1,17 \pm 0,05	
4	Ln k_0	17,67 \pm 1,37	0,945
	E/R	11.395,10 \pm 523,69	
	n	1,16 \pm 0,04	
6	Ln k_0	14,05 \pm 1,02	0,933
	E/R	10.139,48 \pm 389,13	
	n	1,02 \pm 0,04	
8	Ln k_0	18,96 \pm 1,87	0,853
	E/R	12.014,44 \pm 713,81	
	n	1,04 \pm 0,08	
10	Ln k_0	16,07 \pm 1,12	0,952
	E/R	11.022,37 \pm 443,94	
	n	0,96 \pm 0,03	
12	Ln k_0	17,06 \pm 1,01	0,952
	E/R	11.344,52 \pm 400,44	
	n	0,98 \pm 0,03	
14	Ln k_0	17,66 \pm 1,26	0,925
	E/R	11.454,45 \pm 499,29	
	n	1,02 \pm 0,04	
16	Ln k_0	25,34 \pm 2,19	0,873
	E/R	14.932,94 \pm 889,72	
	n	1,17 \pm 0,07	
20	Ln k_0	21,41 \pm 1,78	0,867
	E/R	13.324,44 \pm 723,46	
	n	1,09 \pm 0,07	

 (*) k_0 : [s⁻¹]; E/R: [K]

¹Suma del cuadrado de los residuos.

Tabla 5.6. Valores medios de los parámetros cinéticos obtenidos a partir del modelo B&D.

Tipo de resina	Parámetros (*)	Valor estimado \pm error estándar	SQR ¹
Ligno-fenólica (LPF)	Ln k_0	24,74 \pm 2,74	0,853
	E/R	14.343,00 \pm 1.084,02	
	n	1,10 \pm 0,01	
Fenol-formaldehído (PF)	Ln k_0	17,66 \pm 1,47	0,913
	E/R	11.589,86 \pm 577,56	
	n	1,07 \pm 0,05	

 (*) k_0 : [s⁻¹]; E/R: [K]

¹Suma del cuadrado de los residuos.

En las Figuras 5.8, 5.9 y 5.10 se comparan los resultados experimentales de ambas resinas con los predichos por el modelo propuesto.

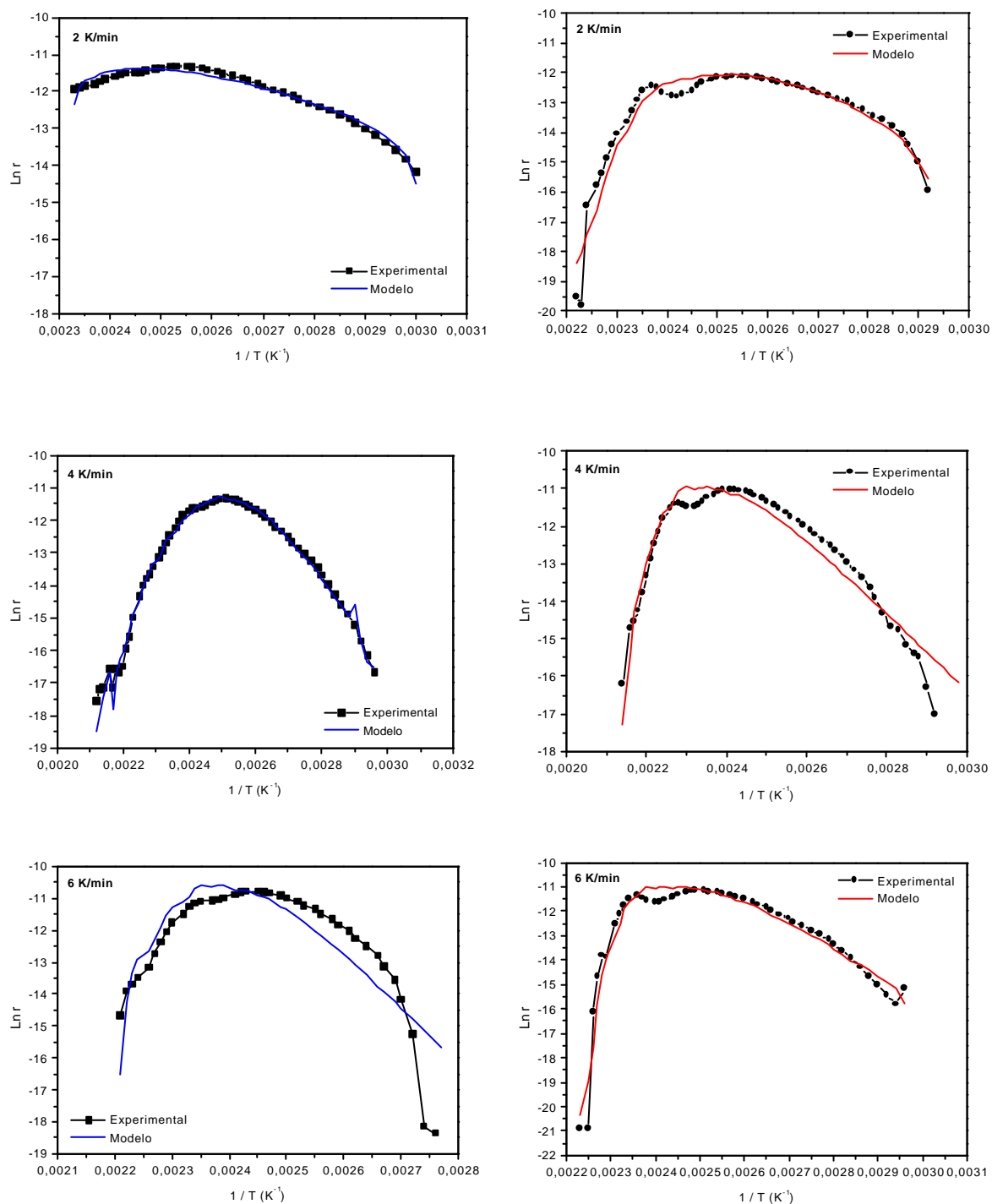


Figura 5.8. Resultados experimentales frente a predichos por el modelo en el curado de las resinas ligno-fenólica (¼) y comercial (¾). Velocidad de calentamiento: 2, 4 y 6 K/min.

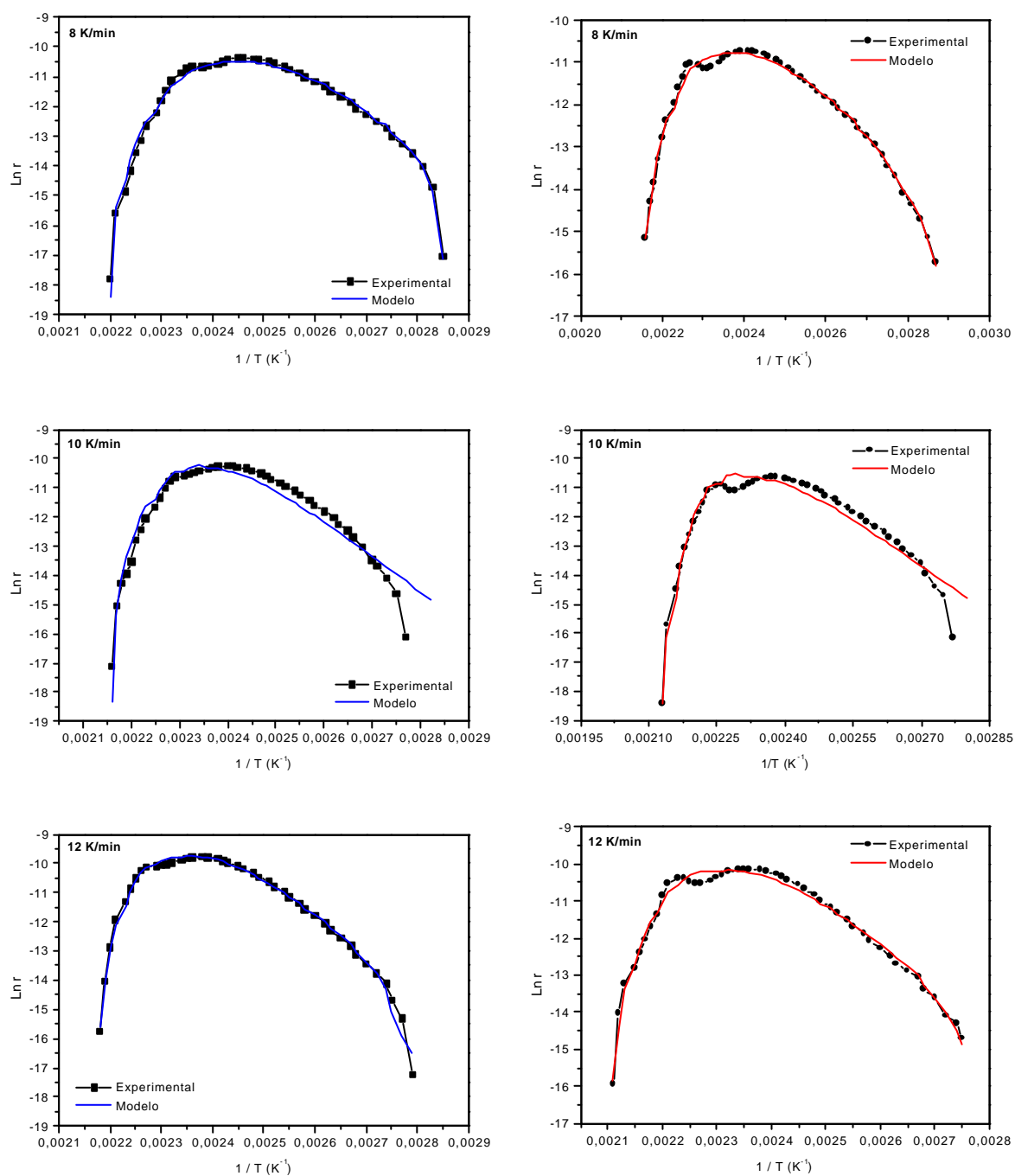


Figura 5.9. Resultados experimentales frente a predichos por el modelo en el curado de las resinas ligno-fenólica (3/4) y comercial (3/4). Velocidad de calentamiento: 8, 10 y 12 K/min.

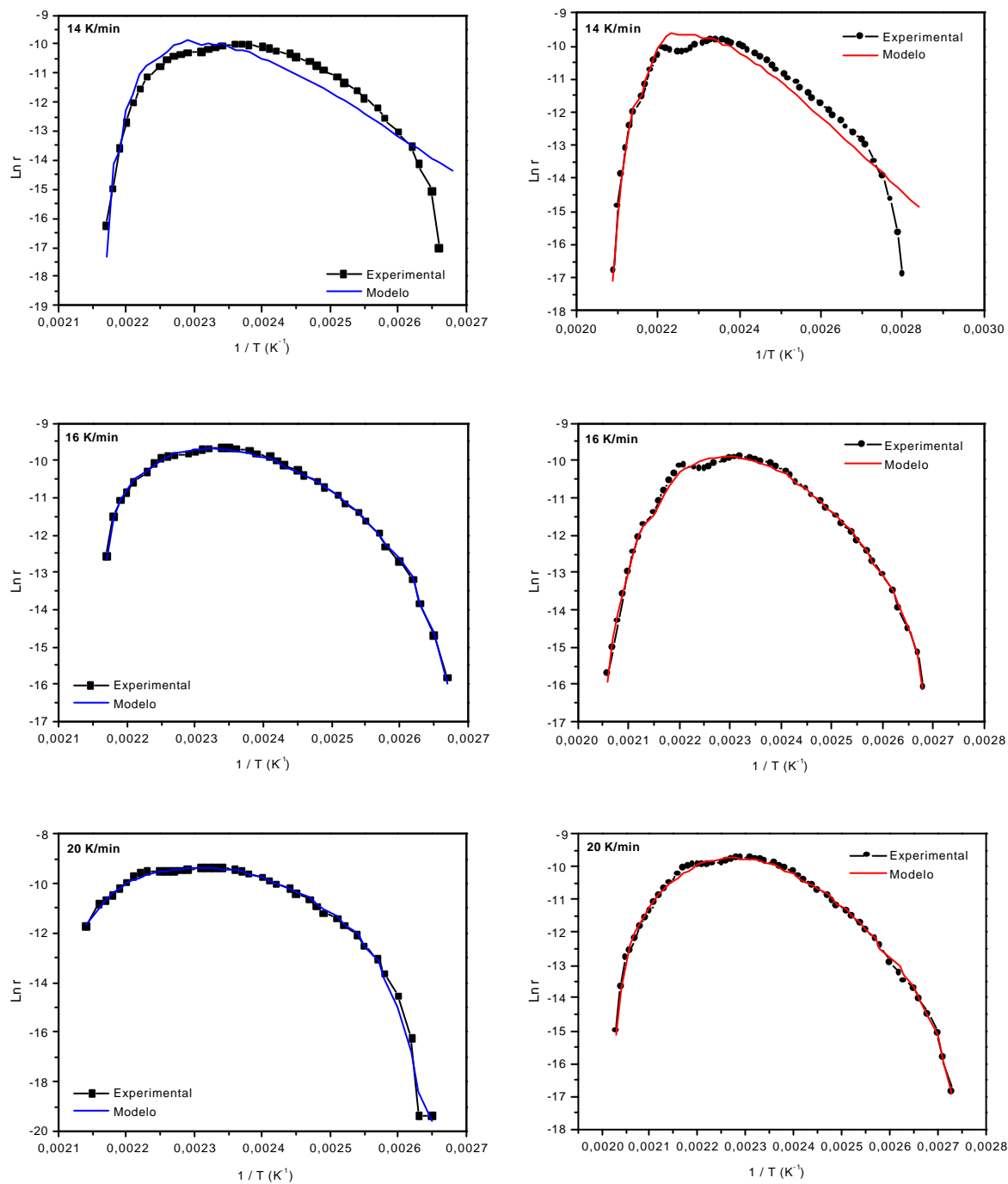


Figura 5.10. Resultados experimentales frente a predichos por el modelo en el curado de las resinas resina ligno-fenólica (¾) y comercial (¾). Velocidad de calentamiento: 14, 16 y 20 K/min.

A tenor de los resultados, se puede concluir que la reproducción de los resultados experimentales por el modelo aplicado es, en general, satisfactoria. Las anomalías más destacables corresponden a los datos de la resina ligno-fenólica obtenidos con velocidades de calentamiento de 2 y 20 K/min, como era de esperar. Si bien los ajustes no son malos, las funciones resultantes no se corresponde con las formas de las curvas tipo de un proceso de curado, que muestran un $\ln r$ máximo. El ajuste, de acuerdo con los datos de la Tabla 5.6, es mejor en el caso de la resina comercial: SQR de 0,913 frente a 0,853 de la resina ligno-fenólica. En ambas resinas, se estima un orden de reacción prácticamente idéntico y próximo a la unidad, valor coincidente con el obtenido por otros autores (Sebenik y col., 1974; Krajnc y col., 2000; Rosu y col., 2001).

5.1.3.2. Modelo de Ozawa

Mientras que el método de Borchardt-Daniels se basa en el empleo de una única velocidad de calentamiento por DSC dinámico y una cinética de orden n , Ozawa presenta un modelo que se sustenta en múltiples velocidades de calentamiento (Ozawa, 1965 y 1970). En este caso el estudio cinético del curado de las resinas por el método de Borchardt-Daniels se ha efectuado con nueve barridos de temperatura. La aplicación del modelo en estos nueve casos ha dado lugar a otras tantas series de resultados, de los que se tomaron los valores medios. Así pues, en realidad es como si se hubiese operado con una única velocidad de calentamiento, pero que proporciona unos resultados mucho más fiables. Ozawa, por su parte, opera con diferentes velocidades de calentamiento, pero utiliza todos los resultados que obtiene, y no sus valores medios. La expresión desarrollada por este autor relaciona la energía de activación con la velocidad de calentamiento sin necesidad de conocer la función $f(\alpha)$, que describe un proceso tan complejo como es el curado de este tipo de polímeros.

La determinación de las energías de activación de las resinas ligno-fenólica y fenol-formaldehído a partir del modelo de Ozawa requiere concretamente la realización de tres o más termogramas por DSC a diferentes velocidades de calentamiento (β). En el presente estudio se han realizado nueve barridos, con velocidades de calentamiento comprendidas entre 2 y 20 °C/min, por cada resina ensayada. Los datos de partida son los ya reseñados para el modelo de Borchardt-Daniels, que obviamente son válidos también para este caso

(Figuras 5.4 y 5.5). A partir de cada termograma se determina la correspondiente temperatura del pico exotérmico (T_p). Una vez conocida esta temperatura, se emplea la expresión [2.35], que relaciona el $\log \beta$ con $1/T_p$, para establecer el valor de la energía de activación.

En las Figuras 5.11 y 5.12 se representa el ajuste lineal del modelo de Ozawa para las resinas ligno-fenólica y comercial. En ambos casos, la suma del cuadrado de los residuos es de 0,993. El valor de la energía de activación es de 77,7 kJ/mol para la resina LPF y de 77,1 kJ/mol para la resina PF. Dichos valores están en concordancia con estudios sobre el curado de resinas epoxi y fenol-formaldehído, en los que se obtiene una energía de activación de 74,7 kJ/mol y 76,2 kJ/mol, respectivamente (Kenny y col., 1995; Boey y Qiang, 2000).

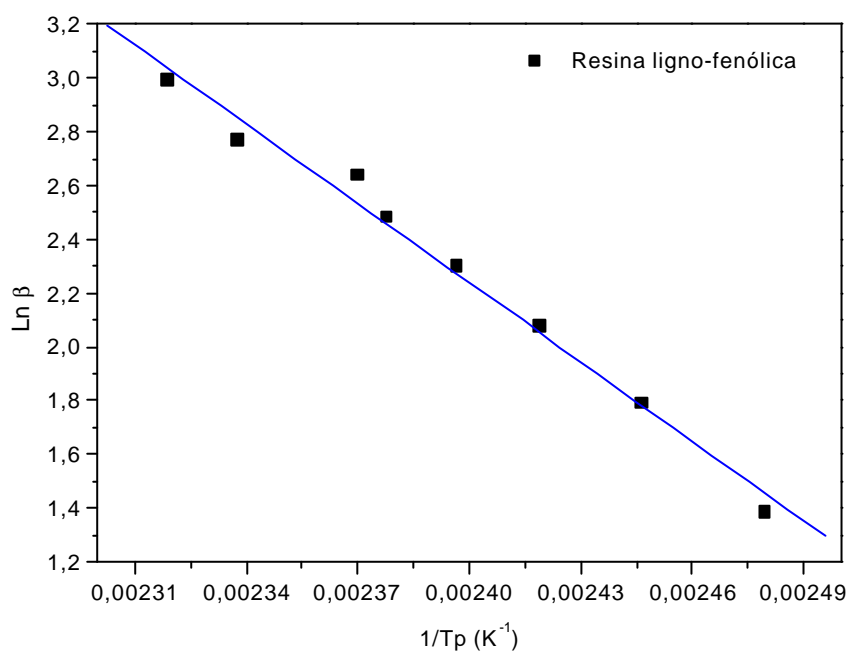


Figura 5.11. Determinación de la energía de activación del curado de la resina ligno-fenólica según el modelo de Ozawa.

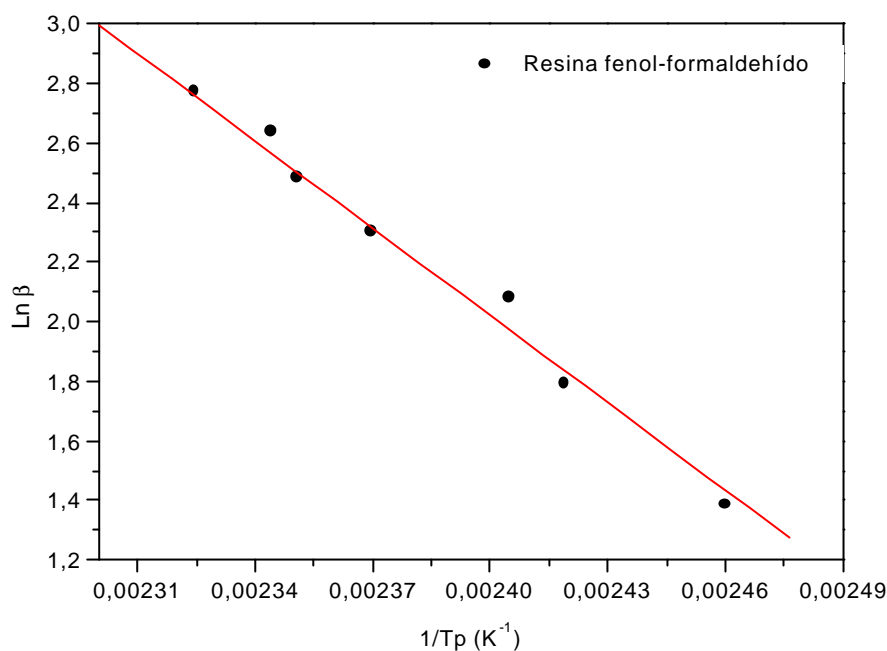


Figura 5.12. Determinación de la energía de activación del curado de la resina fenol-formaldehído según el modelo de Ozawa.

A la vista de los resultados obtenidos, se aprecia que los valores de energía de activación del curado de ambas resinas son muy similares. Este hecho resulta muy satisfactorio, en cuanto que las expectativas de sustituir parte del fenol de la resina por el lignosulfonato modificado se ven así reforzadas. Para terminar este punto, únicamente añadir que el error asociado al empleo de este modelo viene dado por la determinación de la temperatura del pico exotérmico en cada termograma.

5.1.3.3. Modelo de Kissinger

Se trata, junto con el de Ozawa, de uno de los métodos más empleados para determinar la energía de activación del curado de resinas en general. Está basado en la utilización de múltiples velocidades de calentamiento para determinar la temperatura máxima de cada termograma, al igual que en el caso del modelo de Ozawa.

El modelo de Kissinger relaciona la velocidad de calentamiento con la temperatura del pico exotérmico a través de la expresión [2.40]. Al representar el $\ln (\beta/T_p^2)$ frente a $1/T_p$ se obtiene, como pendiente de la recta, la energía de activación del curado de las

resinas, como se muestra en las Figuras 5.13 y 5.14, relativas a las resinas ligno-fenólica y fenol-formaldehído, respectivamente.

El ajuste realizado mediante regresión lineal alcanza un valor de la suma del cuadrado de los residuos para ambas resinas de 0,992. La energía de activación obtenida para la resina ligno-fenólica y fenol-formaldehído es de 74,8 kJ/mol y 74,2 kJ/mol, respectivamente. Los resultados obtenidos son del mismo orden de magnitud que los de estudios bibliográficos sobre resinas epoxi (Boey y Qiang, 2000). En cualquier caso, se confirman las expectativas apuntadas en la discusión de los resultados alcanzados en la aplicación del método de Ozawa. El ajuste es muy bueno en ambos casos, amén de coincidente, y las energías de activación son prácticamente iguales. La desviación de estos valores respecto a los obtenidos mediante el modelo de Ozawa es inferior al 4 %.

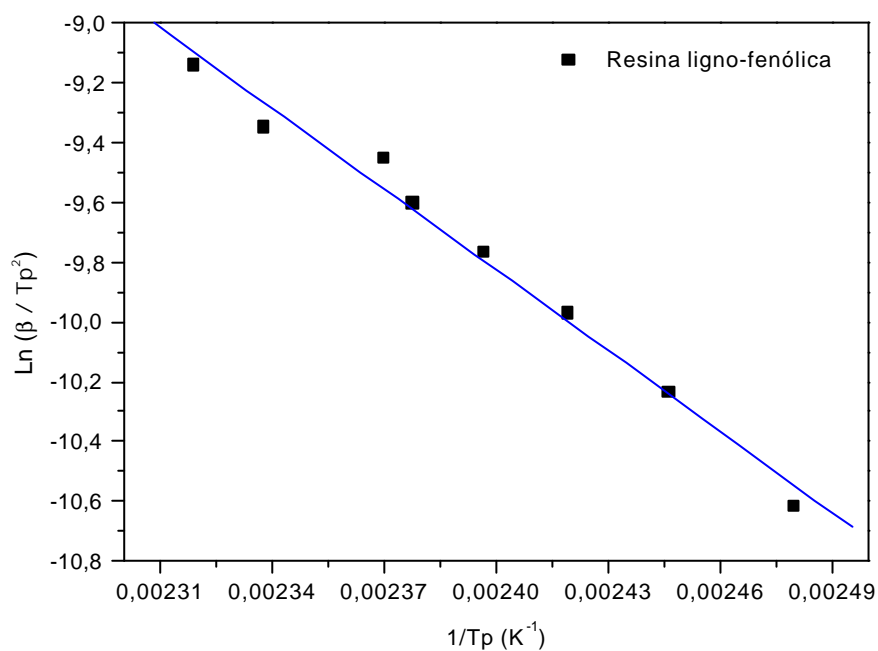


Figura 5.13. Determinación de la energía de activación del curado de la resina ligno-fenólica según el modelo de Kissinger.

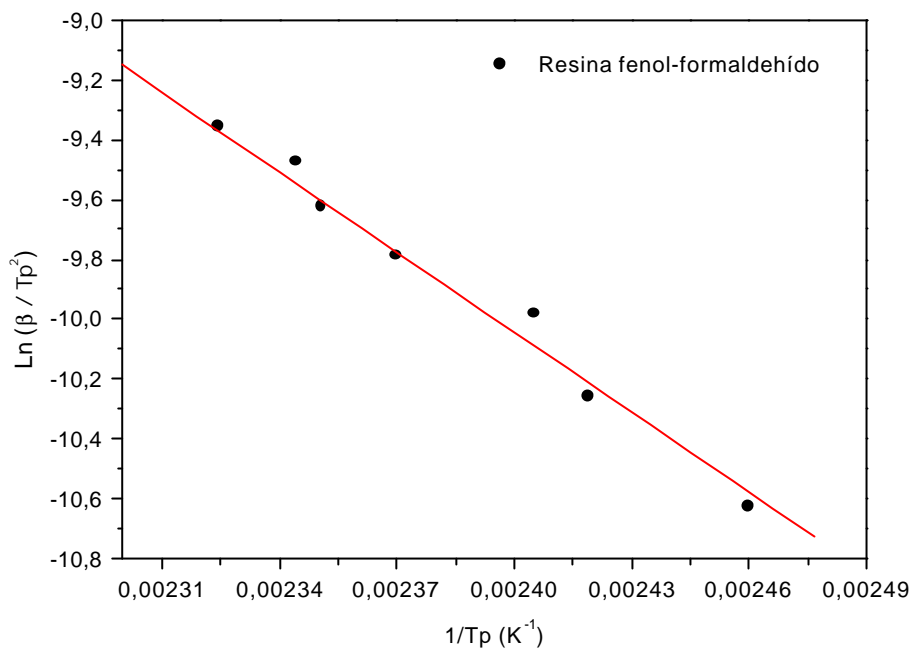


Figura 5.14. Determinación de la energía de activación del curado de la resina fenol-formaldehído según el modelo de Kissinger.

5.1.3.4. Comprobación del fenómeno de isoconversión

Otra alternativa para el estudio del curado de las resinas resol es el empleo de métodos de isoconversión. Dichos métodos se basan en el hecho de que, independientemente de la temperatura de curado aplicada, el grado de conversión que alcanza la resina en el punto de gelificación es constante, cuestión que se ha de verificar.

Este tipo de métodos hasta ahora han sido utilizadas con resinas epoxi, epoxi-amina y poliésteres insaturados, pero no se han llegado a aplicar a las resinas fenol-formaldehído. En este trabajo se pretende comprobar si las resinas fenol-formaldehído y ligno-fenólicas pueden ser estudiadas por métodos de isoconversión. Para ello, se ha de comprobar que las resinas resol cumplen la premisa de que estos polímeros gelifican durante su curado en condiciones de isoconversión. Se comienza por determinar el tiempo de gelificación por TMA a diferentes temperaturas de curado, tal y como operaron Ramis y Salla, 1997, con ciertas resinas epoxi. El calor residual para cada tiempo de gelificación obtenido por TMA y el grado de conversión de las resinas, cociente entre dicho calor residual y el calor total del curado, se establecieron mediante DSC.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que, aunque el tiempo en el que las resinas alcanzan la gelificación varía con la temperatura, el grado de curado en el momento de la gelificación (α_{gel}) es independiente de la temperatura de curado (Figuras 5.15 y 5.16). El grado de conversión de las resinas LPF es aproximadamente de un 47 %, mientras que el de las resinas PF es del orden del 65 %. Por tanto, se puede afirmar que la etapa de gelificación de ambas resinas cumplen el fenómeno de isoconversión.

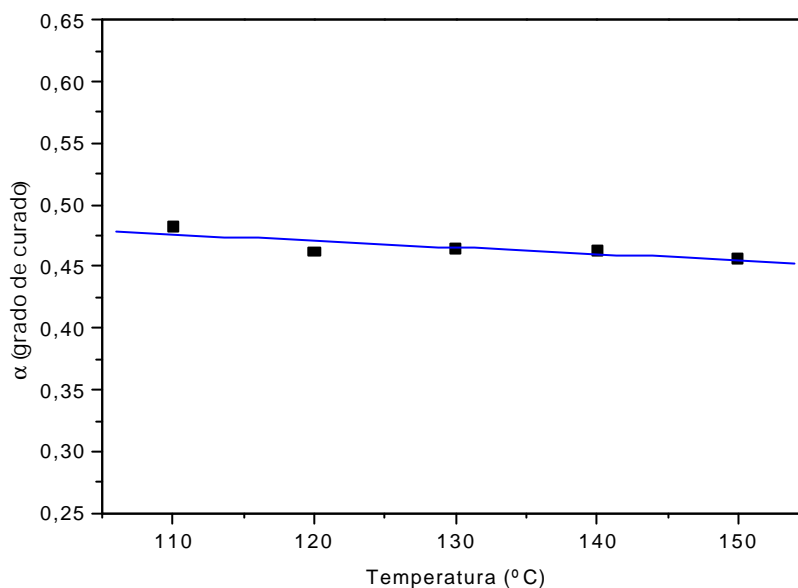


Figura 5.15. Grado de curado de la resina LPF frente a la temperatura.

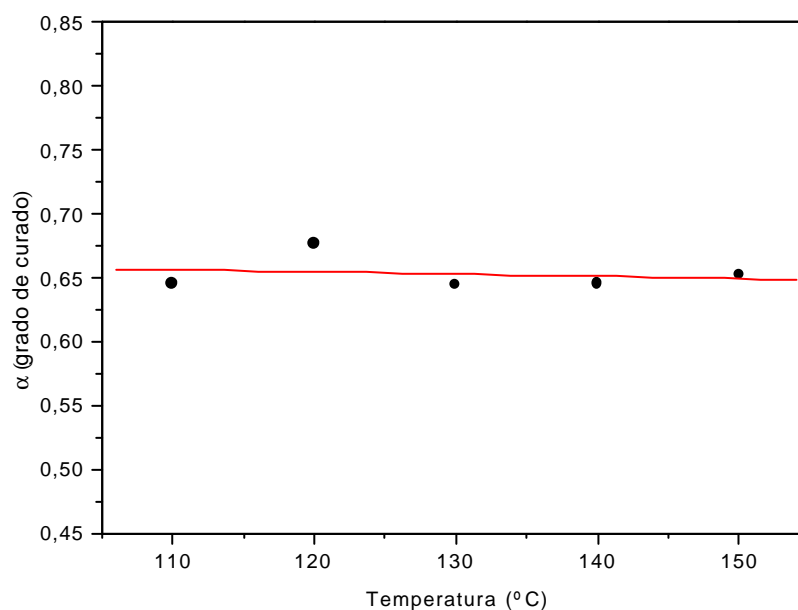


Figura 5.16. Grado de curado de la resina PF frente a la temperatura.

5.1.3.5. Modelos de isoconversión

Para la determinación de los parámetros cinéticos del curado químico de las resinas ligno-fenólica y fenol-formaldehído se proponen tres modelos basados en la isoconversión. El primero de ellos, conocido como modelo de Ozawa, relaciona la velocidad de calentamiento con la temperatura en función del grado de curado de las resinas. Este modelo es similar al de Kissinger-Akahira-Sunose. En el caso del modelo de Friedman, se relaciona la velocidad de reacción con la temperatura para un grado de curado dado. En estos tres modelos, basados en la isoconversión, se describe la evolución de la energía de activación con el grado de curado para las dos resinas fenólicas ensayadas.

•• *Modelo de Ozawa*

El modelo presentado por Ozawa parte de las ecuaciones [2.43] y [2.44], las cuales se pueden combinar entre sí, dando lugar, previa transformación logarítmica, a la siguiente expresión:

$$\log \mathbf{b} = \log \left(\frac{k_0 \cdot E}{g(\alpha) \cdot R} \right) - 2,315 - 0,4567 \cdot \frac{E}{R \cdot T_a} \quad [5.1]$$

La expresión [5.1], que se puede aplicar con diferentes grados de conversión, se puede expresar como sigue:

$$\log \mathbf{b} = A' - 0,4567 \cdot \frac{E}{R \cdot T_a} \quad [5.2]$$

donde $A' = [\log(k_0 E / g(\alpha) R) - 2,315]$.

A partir del valor de A' y de la energía de activación se puede determinar, mediante la expresión [5.2], la constante $A = \ln[g(\alpha)/k_0]$, que es función únicamente del grado de curado (Ramis y Salla, 1997).

En el método de Ozawa para cada grado de conversión, se correlaciona el logaritmo de la velocidad de calentamiento con la inversa de la temperatura (ecuación [5.2]). Así pues, la aplicación del método pasa por conocer las temperaturas, para cada velocidad de calentamiento ensayada, que proporcionan un grado de curado dado, información que se recoge en las Figuras 5.6 (resina ligno-fenólica) y 5.7 (resina fenólica). Con esta información y aplicando la ecuación [5.2], se calculan los valores de A' y E que figuran en las Tablas 5.7 y 5.8. A se determina a partir de A' .

Los resultados parecen coherentes, a excepción del obtenido para la resina LPF con un grado de curado de un 2 %, cuya energía de activación no es del mismo orden de magnitud que la del resto. Lo más probable es que esta desviación respecto al valor de la energía de activación media se deba a que se está ante una fase incipiente del proceso. Cabe pensar que, sin embargo, el dato de E correspondiente a un grado de curado del 2 % sí entra dentro de lo normal. Esta diferencia obedece a que la curvatura de los respectivos termogramas a partir de los cuales se han calculado el grado de curado del 2 % para ambas resinas no es la misma. En el primer caso, dicha curvatura es menos pronunciada, de ahí que el cálculo de α , $(\Delta H_p)_t/\Delta H_0$, implique un mayor error. De hecho, algunos autores ya han adelantado que la altura que representa el calor parcial, $(\Delta H_p)_t/\Delta H_0$, debe ser al menos un 5 % de la altura del pico máximo del termograma (Prime, 1997; Keller y col., 1997). En suma, en el cálculo del valor medio de la energía de activación del curado de la resina LPF se ha despreciado el dato correspondiente a $\alpha=2$ %. Los valores medios de las energías de activación del curado de las resinas son 78,6 (LPF) y 75,1 kJ/mol (PF). Así pues, la resina LPF es menos reactiva, como corresponde a la presencia del lignosulfonato en su formulación. Esta diferencia de reactividad ya se comprobó con los modelos antes aplicados.

Tabla 5.7. Resultados del modelo de isoconversión de Ozawa para la resina LPF.

a (%)	A'=[log(k₀E/g(a)R)-2,315]	E (kJ/mol)	A=ln[g(a)/k₀]	SQR¹
2	707,54	2.258,2	-	0,997
10	9,80	63,33	-18,96	0,989
20	10,23	67,80	-19,88	0,995
30	10,67	71,93	-20,83	0,994
40	10,93	74,76	-21,38	0,992
50	11,02	76,20	-21,58	0,995
60	11,13	77,95	-21,81	0,994
70	11,20	79,37	-21,96	0,994
80	11,28	80,99	-22,12	0,987
90	11,87	86,90	-23,41	0,990
95	11,62	85,70	-22,84	0,993
98	11,94	89,07	-23,54	0,991
100	11,72	89,74	-23,04	0,959

¹Suma del cuadrado de los residuos.

Tabla 5.8. Resultados del modelo de isoconversión de Ozawa para la resina PF.

a (%)	A'=[log(k₀E/g(a)R)-2,315]	E (kJ/mol)	A=ln[g(a)/k₀]	SQR¹
2	9,46	58,42	-18,26	0,973
10	9,54	61,42	-18,39	0,984
20	9,71	64,25	-18,73	0,992
30	9,88	66,61	-19,09	0,992
40	10,32	70,80	-20,04	0,993
50	10,48	72,90	-20,38	0,990
60	10,36	72,90	-20,10	0,990
70	10,60	75,84	-20,62	0,993
80	11,18	81,71	-21,88	0,994
90	12,07	90,30	-23,83	0,990
95	11,68	88,05	-22,96	0,986
98	11,18	84,79	-21,84	0,983
100	11,23	88,61	-21,91	0,948

¹Suma del cuadrado de los residuos.

La evolución de la energía de activación con el grado de curado es similar para las dos resinas estudiadas (Figuras 5.17 y 5.18). El incremento de la energía de activación al

inicio del proceso es debido al entrecruzamiento de la resina. A continuación, permanece prácticamente constante ($\alpha=50-60\%$). Una vez se supera el control de la reacción química en la velocidad del proceso de curado, que pasa a ejercerlo la difusión, consecuencia de que se alcanza la fase de vitrificación de la resina, la energía de activación aumenta (Prime, 1997).

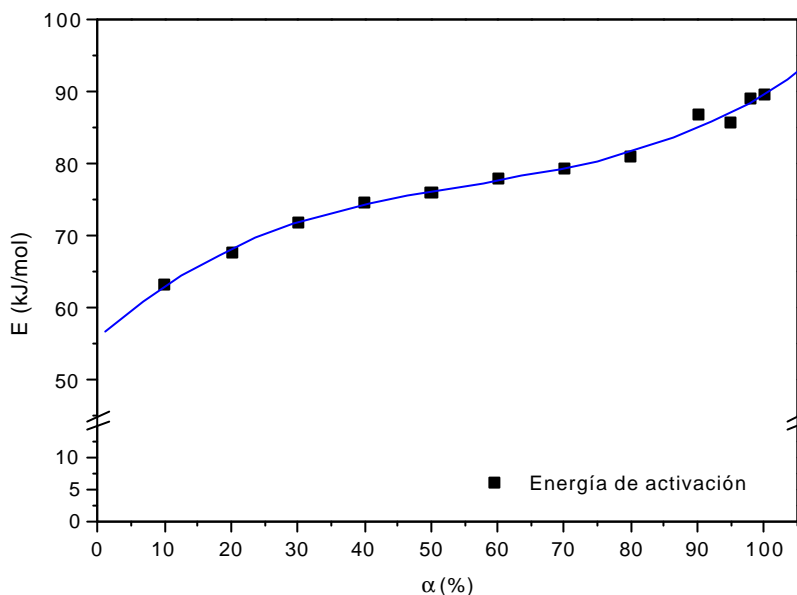


Figura 5.17. Evolución de la energía de activación con el grado de curado de la resina ligno-fenólica (modelo de Ozawa).

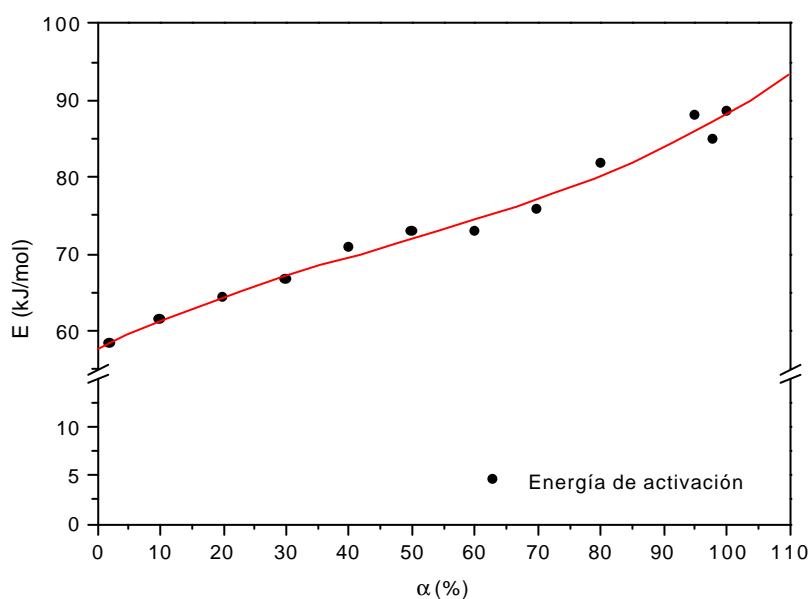


Figura 5.18. Evolución de la energía de activación con el grado de curado de la resina fenol-formaldehído (modelo de Ozawa).

**** Modelo de Friedman**

El método de Friedman (ecuación [2.47]) tiene el mismo fundamento que el empleado en el modelo de Ozawa, es decir, se aplica a diferentes grados de curado. En este caso, se correlaciona el logaritmo de la velocidad de reacción del curado con la inversa de la temperatura para cada grado de conversión. Como en el método de Ozawa, se precisa conocer las temperaturas, por cada barrido de DSC, para un grado de curado dado. Además, el método de Friedman, y aquí está la diferencia respecto al modelo de Ozawa, requiere saber las velocidades de reacción en función de las temperaturas y velocidades de calentamiento para ese mismo grado de curado. Una vez se dispone de toda esta información, para lo que se recurre a las Figuras 5.4 y 5.5 (r) y 5.6 y 5.7 (T_α y β), basta con aplicar la ecuación [2.47]. En realidad, β sólo se necesita para establecer las T_α y r de cada grado de curado deseado; es decir, no se sustituye en la ecuación [2.47].

En las Tablas 5.9 y 5.10, se recogen los resultados obtenidos al aplicar el modelo de Friedman al curado de las dos resinas estudiadas. La suma del cuadrado de los residuos obtenidos para ambas resinas indica un buen ajuste de sus parámetros cinéticos. Aun así, el ajuste no es tan satisfactorio como el del modelo de isoconversión de Ozawa, como cabía esperar, habida cuenta de que el cálculo de r lleva consigo un error considerable. Los valores de la energía de activación del curado de ambas resinas presentan sendos mínimos hacia un grado de conversión del 90 % (Figuras 5.19 y 5.20), que marcan el principio de la descomposición, fenómeno que el modelo de Ozawa no es capaz de detectar. Aun así, los valores medios de E son elevados: 92,6 y 79,4 kJ/mol para la resina LPF y PF, respectivamente, en relación con los resultantes de la aplicación de otros modelos, en especial en el primer caso, donde incluso se han omitido dos datos (ensayos con α 90 y 98 %) para su cálculo, aquellos que se alejan de la tendencia general. Este hecho se explica por el error que se introduce en el cálculo de r , que se traslada a los resultados que proporciona la aplicación del modelo, en el que r es una de sus variables, a diferencia del modelo de Ozawa, que prescinde de la velocidad de reacción.

Además, la resina LPF es menos homogénea que la PF, de ahí que el error y la dispersión de los valores de r sean mayores. Con todo, la energía de activación del curado de la resina LPF sigue siendo superior a la de la resina PF, es decir, se confirma que es

menos reactiva. A tenor de toda la discusión anterior, parecen más fiables los resultados obtenidos mediante el método de Ozawa.

Tabla 5.9. Parámetros cinéticos del modelo de Friedman para distintos grados de conversión de la resina ligno-fenólica.

a (%)	E (kJ/mol)	lnA=C-f(a)²	SQR¹
2	73,60	10,96	0,970
10	82,31	14,09	0,976
20	86,07	15,30	0,984
30	90,50	16,64	0,978
40	90,80	16,68	0,976
50	92,33	16,34	0,990
60	96,22	17,10	0,983
70	101,60	19,43	0,985
80	109,76	19,99	0,979
90	132,17	27,73	0,961
95	103,26	19,79	0,973
98	167,39	33,04	0,989

¹Suma del cuadrado de los residuos.

²C = ln f(α) + ln A, siendo f(α) = (1-α).

Tabla 5.10. Parámetros cinéticos del modelo de Friedman para distintos grados de conversión de la resina comercial.

a (%)	E (kJ/mol)	lnA=C-f(a)²	SQR¹
2	51,82	3,96	0,948
10	65,15	8,51	0,973
20	72,86	10,83	0,980
30	75,58	11,52	0,978
40	79,90	12,61	0,980
50	80,07	12,39	0,974
60	77,69	11,36	0,973
70	82,98	12,34	0,977
80	105,86	18,13	0,983
90	86,82	12,48	0,966
95	79,77	9,85	0,933
98	94,12	12,83	0,929

¹Suma del cuadrado de los residuos.

²C = ln f(α) + ln A, siendo f(α) = (1-α).

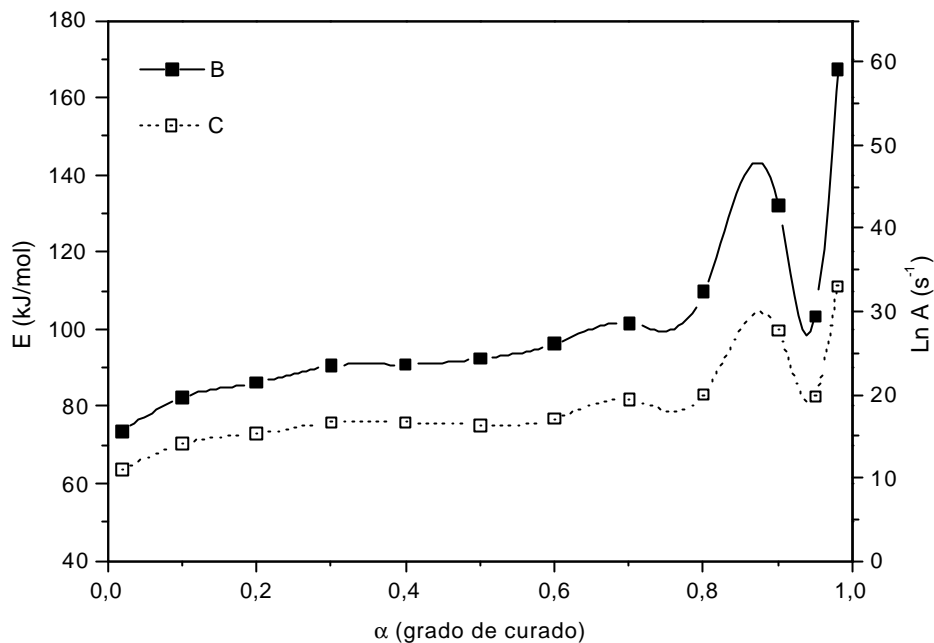


Figura 5.19. Evolución de los parámetros cinéticos con el grado de curado de la resina LPF (modelo de Friedman).

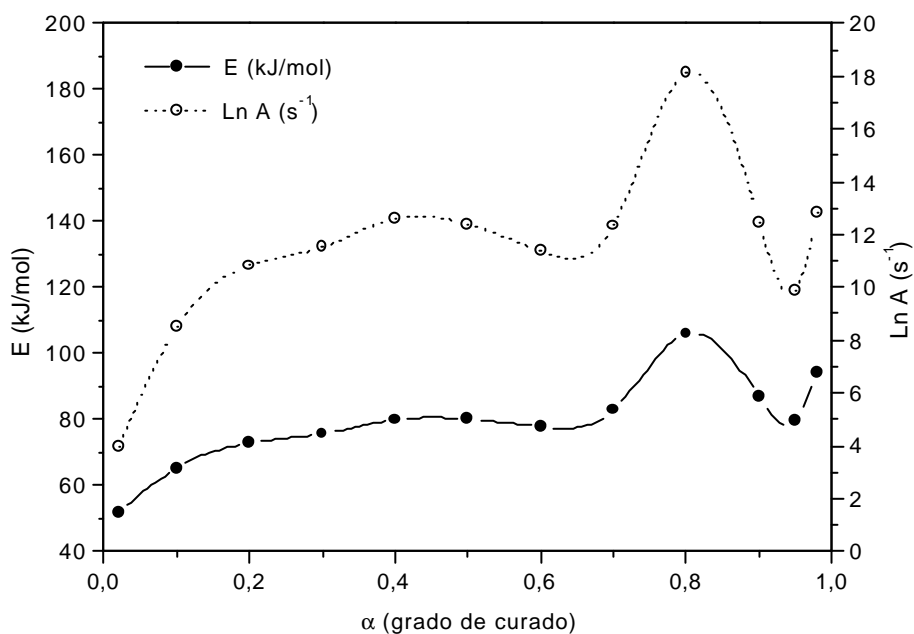


Figura 5.20. Evolución de los parámetros cinéticos con el grado de curado de la resina PF (modelo de Friedman).

A la vista de las Figuras 5.19 y 5.20, en las que se representa E y $\ln A$ frente a α para ambas resinas, se puede observar que la tendencia de las dos funciones es similar.

Esto se debe a que existe una relación lineal entre $\ln A$ y E , representada por la siguiente ecuación:

$$\ln A = a \cdot E + b \quad [5.3]$$

donde a y b son constantes.

Tal relación supone un “efecto de compensación cinética”, fenómeno observado durante el curado catalítico de sistemas epoxi-anhídrido con diferentes grados de conversión o en presencia de reactivos que actúan como diluyentes (Peng y Riedl, 1994; Montserrat y col., 1995b; Montserrat y col., 1996; Serra y col., 1998; Ro^ou y col., 2002). Este último caso se aproxima más a lo que le ocurre en el sistema estudiado. No hay que olvidar que a las dos resinas ensayadas se les adiciona un porcentaje de urea para reducir su contenido de formaldehído libre y esta circunstancia da lugar a un descenso de su viscosidad por rotura de enlaces de hidrógeno. Además, la pequeña cantidad de formaldehído retenida por la urea da lugar a reacciones de condensación durante la etapa de curado. Por todo ello, se deduce que la presencia de urea en el sistema actúa como diluyente.

** *Modelo de Kissinger-Akahira-Sunose*

Después de los métodos de isoconversión propuestos por Ozawa y Friedman, Akahira y col. (1971) plantea otro modelo, también de isoconversión, conocido con el nombre de Kissinger-Akahira-Sunose. Dicho modelo relaciona el logaritmo neperiano del cociente entre la velocidad de calentamiento y la inversa de la temperatura al cuadrado con la inversa de la temperatura mediante la siguiente expresión:

$$\ln \left(\frac{b}{T_a^2} \right) = \ln \left(\frac{R \cdot A}{E \cdot G(a)} \right) - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_a} \quad [5.4]$$

Este modelo es muy parecido al de Ozawa: su aplicación requiere conocer las temperaturas, por cada barrido, para un grado de conversión dado, información recogida en las Figuras 5.6 y 5.7. En la Tabla 5.11 se muestran los resultados obtenidos después de

ajustar los datos a la ecuación [5.4], tanto para la resina LPF como a la resina PF. La suma del cuadrado de los residuos es del mismo orden que en el modelo de Ozawa, presentando por tanto un mejor ajuste que el modelo de Friedman.

Tabla 5.11. Resultados del modelo de Kissinger-Akahira-Sunose para las dos resinas resol.

a (%)	RESINA LPF		RESINAPF	
	E (kJ/mol)	SQR¹	E (kJ/mol)	SQR¹
2	40,22	0,993	55,27	0,967
10	60,08	0,987	58,03	0,981
20	64,71	0,993	60,98	0,990
30	68,88	0,993	63,41	0,991
40	71,89	0,991	67,61	0,992
50	73,29	0,994	69,71	0,988
60	75,09	0,993	69,76	0,988
70	76,53	0,992	72,72	0,991
80	78,24	0,985	78,77	0,992
90	84,38	0,988	86,79	0,993
95	83,04	0,991	84,39	0,986
98	86,35	0,989	81,08	0,981

¹Suma del cuadrado de los residuos.

El valor medio de la energía de activación del curado de las resinas LPF y PF es de 71,9 kJ/mol y 70,7 kJ/mol, respectivamente. La desviación que muestran dichos resultados es inferior al 2 %, los cuales están en consonancia, también, con los resultados obtenidos por el método de Ozawa.

Al igual que en los otros modelos, en las Figuras 5.21 y 5.22 se ha representado la evolución de la energía de activación con el grado de conversión. Las tendencias observadas son las mismas que las obtenidas con el modelo de Ozawa. En ambos modelos, la resina fenol-formaldehído es algo más reactiva que la resina ligno-fenólica, pero en el intervalo de conversión de curado comprendido entre el 70 y 98 % se produce un cambio en la reactividad de las resinas. En dicho intervalo, la resina ligno-fenólica es más reactiva que la resina comercial, debido a que el fenómeno de vitrificación en esta resina (LPF) se retrasa.

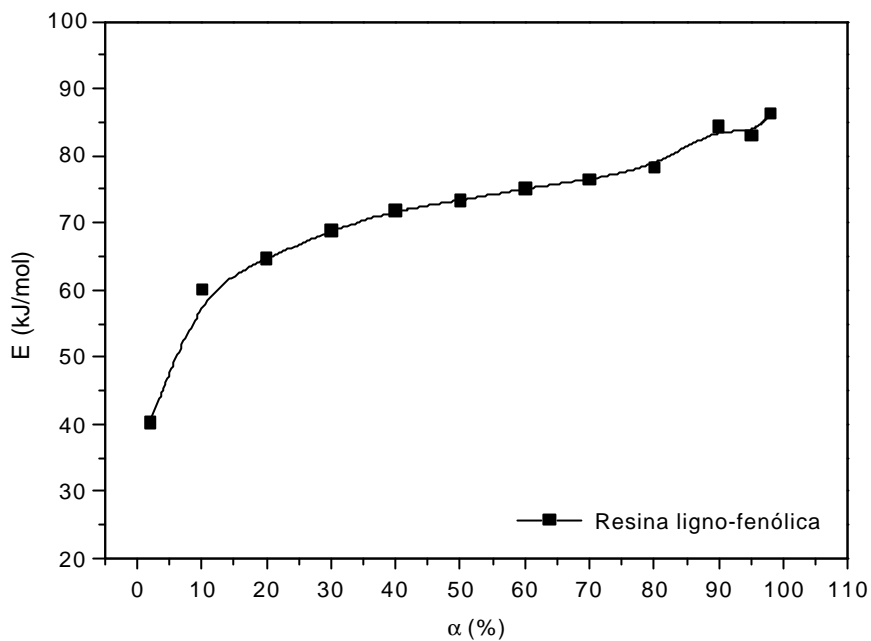


Figura 5.21. Evolución de la energía de activación de la resina LPF con el grado de curado (modelo de Kissinger).

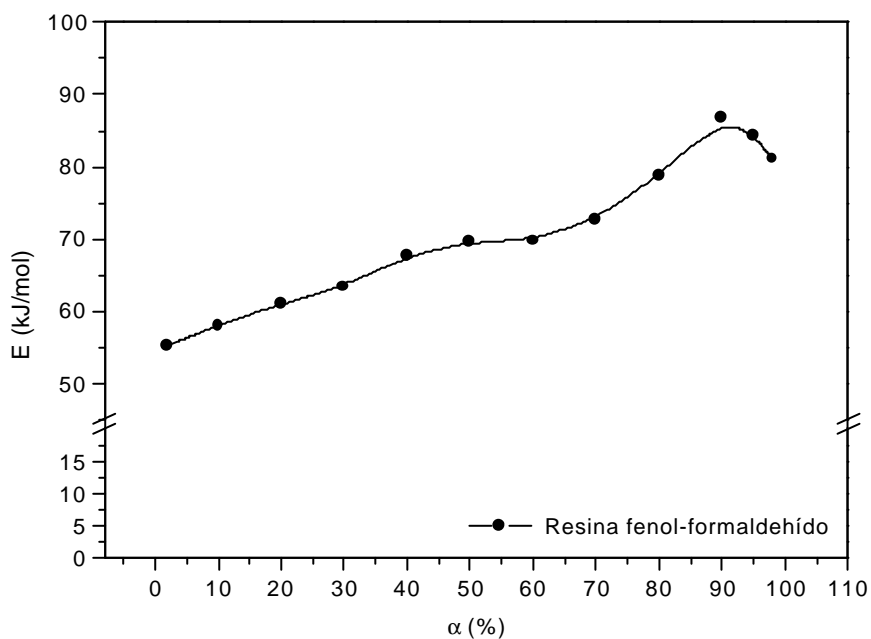


Figura 5.22. Evolución de la energía de activación de la resina PF con el grado de curado (modelo de Kissinger).

5.1.4. Modelos cinéticos isotermos

A continuación, se lleva a cabo el estudio de la cinética del curado mediante modelos isotermos para las resinas ligno-fenol-formaldehído y fenol-formaldehído. El primer modelo tiene como objeto determinar los parámetros cinéticos de ambas resinas durante el curado químico mientras que en el segundo, los del curado mecánico de las mismas.

5.1.4.1. Modelo cinético isoterma de datos de DSC dinámicos

En el presente epígrafe se pretende mostrar la equivalencia existente entre el método dinámico de isoconversión de Ozawa y el ajuste de isoconversión isoterma. A partir de los parámetros cinéticos obtenidos por el método de Ozawa de isoconversión anteriormente estudiado, se pueden ajustar dichos valores a la expresión de isoconversión isoterma siguiente:

$$\ln t = A + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad [5.5]$$

Conocida la energía de activación y el factor pre-exponencial para cada grado de conversión (Tablas 5.7 y 5.8) y aplicando la ecuación [5.5] se calculan los tiempos para una temperatura dada. De esta forma, se representan curvas de grado de curado frente al tiempo para las dos resinas (Figuras 5.23 y 5.24).

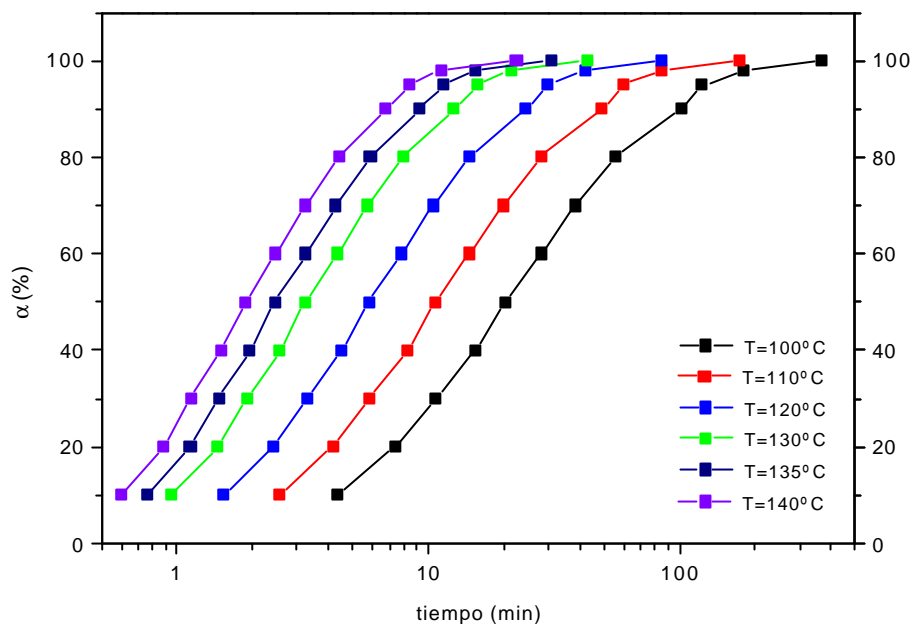


Figura 5.23. Representación de datos isoterms a partir de datos dinámicos de DSC del curado de la resina ligno-fenólica.

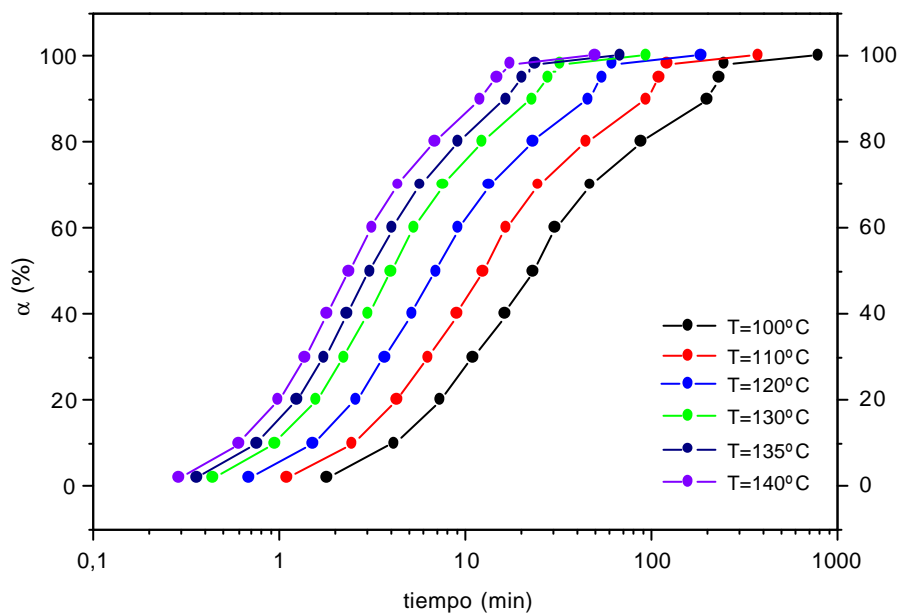


Figura 5.24. Representación de datos isoterms a partir de datos dinámicos de DSC del curado de la resina fenol-formaldehído.

Una vez se dispone de los datos de α frente a t , para conocer la variación de la constante cinética con la temperatura, basta aplicar la expresión por la que se rige, de modo general, la velocidad de curado, la [2.20]. La función $f(\alpha)$ se sustituye por un modelo de

orden de reacción uno, del tipo $(1 - \alpha)$, y a continuación se integra. En la Tabla 5.12 se recogen los valores de la constante cinética, en función de la temperatura, del curado de ambas resinas.

Tabla 5.12. Determinación de la constante cinética de Arrhenius.

Temperatura (°C)	Ligno-fenólica	Fenol-formaldehído
	k (s ⁻¹) ± error estándar	k (s ⁻¹) ± error estándar
100	0,0214±0,0008	0,0128±0,0009
110	0,0456±0,0015	0,0270±0,0018
120	0,0935±0,0026	0,0551±0,0032
130	0,1853±0,0040	0,1083±0,0052
135	0,2576±0,0049	0,1500±0,0066
140	0,3554±0,0059	0,2061±0,0081

Si se ajustan los datos de la Tabla 5.12 a la reacción de Arrhenius, se pueden determinar los parámetros cinéticos del curado isoterma, recogidos en la Tabla 5.13.

Tabla 5.13. Valores medios de los parámetros cinéticos del curado isoterma.

Tipo de resina	Parámetros (*)	Valor estimado ± error estándar	SQR ¹
Ligno-fenólica (LPF)	Ln k ₀	25,30±0,06	0,999
	E/R	10.877,22±23,03	
Fenol-formaldehído (PF)	Ln k ₀	24,36±0,004	1,0
	E/R	10.713,69±1,51	

(*) k₀: [s⁻¹]; E/R: [K]

¹Suma del cuadrado de los residuos.

El ajuste obtenido para los datos isotermos es muy bueno, ya que la suma del cuadrado de los residuos en ambos casos fue superior a 0,99. La energía de activación de las resinas ligno-fenólica y fenol-formaldehído es de 90,4 y 89,0 kJ/mol, respectivamente. Cabe destacar que los resultados obtenidos son muy similares en ambas resinas.

Este procedimiento, indirecto, ya que parte de datos dinámicos, tiene como principal ventaja el ahorro de tiempo frente al curado isoterma. Además, es posible obtener

cinéticas del curado en un intervalo de temperatura amplio, que en ocasiones no se puede cubrir mediante procesos isotermos. Por ejemplo, a altas temperaturas, en estos procesos isotermos se produce una pérdida de calor durante el tiempo de estabilización del DSC, circunstancia que no tiene lugar cuando se emplean procedimientos dinámicos.

En la Figura 5.25 se comparan los resultados calculados, al transformar los datos dinámicos en isotermos a una temperatura de 130 °C, con datos experimentales propiamente isotermos a esa misma temperatura, tanto para la resina ligno-fenólica como para la fenol-formaldehído. La coincidencia entre los datos es más que notable en el caso del curado de la resina LPF, situación que sólo se repite en el curado de la otra resina hasta un grado de conversión del orden del 70 %. Así pues, en este caso, el curado de la resina LPF se adapta mejor al tratamiento de datos propuesto. La mayor o menor coincidencia entre los datos cinéticos isotermos está relacionada con la temperatura de transición vítrea (T_g) de la resina durante su curado (Fava, 1968). Así, la coincidencia entre datos a una temperatura dada es tanto mejor cuanto más próxima sea esa temperatura a la T_g . A la vista de los gráficos de la Figura 5.25, se puede establecer que la resina LPF tiene una T_g más cercana a 130 °C que la de la resina PF. Dicho de otro modo, los dos métodos seguidos son equivalentes siempre que la temperatura utilizada sea próxima a la T_g de la resina curada.

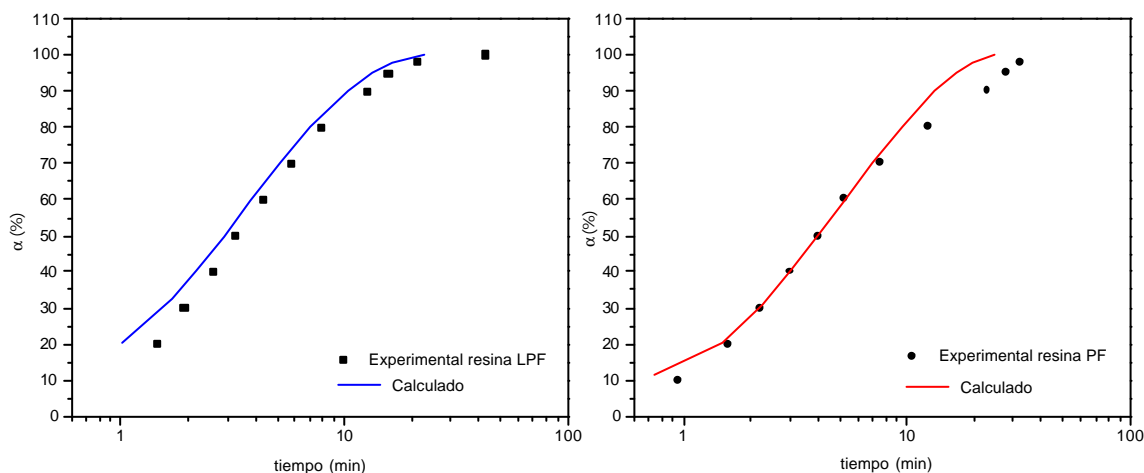


Figura 5.25. Comparación entre datos isotermos calculados a partir de datos dinámicos y datos isotermos experimentales del curado de las resinas LPF y PF. $T=130$ °C.

5.1.4.2. Curado mecánico

Los datos obtenidos en el estudio de isoconversión de las resinas resol (epígrafe 5.1.3.4), una vez se ha comprobado que el fenómeno se cumple, son la base para abordar el curado mecánico mediante un modelo cinético isoterma. El modelo parte de la expresión [2.20], que, reagrupando términos, conduce a la siguiente ecuación:

$$g(\mathbf{a}) = \int_0^{\mathbf{a}} \frac{d\mathbf{a}}{f(\mathbf{a})} = k(T) \cdot t_{gel} \quad [5.6]$$

La dependencia de la constante de velocidad, $k(T)$, con la temperatura se expresa según la ecuación de Arrhenius. Por lo tanto, si se sustituye esta expresión en la ecuación [5.6], se llega a una nueva ecuación, la [5.7], la cual permite determinar los parámetros cinéticos. Basta con sustituir en la misma los valores de t_{gel} que se han alcanzado para cada temperatura. En la Tabla 5.14 se muestran los resultados obtenidos.

$$\ln t_{gel} = \ln \left(\frac{g(\mathbf{a})}{k_0} \right) + \frac{E}{R \cdot T} \quad [5.7]$$

Tabla 5.14. Parámetros cinéticos del curado mecánico de las resinas estudiadas según el modelo de isoconversión.

Resina	Parámetros (*)	Valor estimado ± error estándar	SQR ¹
Ligno-fenólica (LPF)	A = ln [g(α)/k ₀]	-8,45±0,94	0,987
	E/R	4.051,60±380,01	
Fenol-formaldehído (PF)	A = ln [g(α)/k ₀]	-11,60±0,49	0,998
	E/R	5.284,86±196,34	

(*) E/R: [K]

¹Suma del cuadrado de los residuos.

A partir de los datos de la Tabla 5.14 se puede calcular que las energías de activación del curado mecánico para las resinas LPF y PF son de 33,7 kJ/mol y 43,9 kJ/mol, respectivamente. Estos valores son inferiores a los determinados por los otros modelos anteriormente aplicados, pero no contradictorios, ya que los resultados obtenidos hacen referencia al curado mecánico y no al curado químico de las resinas resol, que como

ya se indicó en el epígrafe 2.4 no son conceptualmente análogos, sino complementarios entre sí. Lo mismo sucede con el tiempo necesario para alcanzar un grado de conversión dado, cuyo valor depende de la técnica empleada para su determinación, DSC o TMA, según el curado sea químico o mecánico, respectivamente (Tabla 5.15).

Tabla 5.15. Seguimiento del curado en función del grado de conversión por TMA y DSC.

Resina	T (°C) (TMA)	t _{gel} (min) (TMA)	t _a * (min) (DSC)
LPF	110	8,09	10,02
	120	6,35	5,46
	130	5,44	3,07
	140	3,07	1,77
	150	2,88	-
PF	110	9,29	11,63
	120	6,08	6,51
	130	4,66	3,76
	140	3,23	2,23
	150	2,5	-

* Los datos de t_a, isoterms, se han obtenido a partir de datos dinámicos según el procedimiento descrito en 5.1.4.1.

El TMA proporciona un tiempo, el de gelificación, al que le corresponde un determinado grado de curado: 47 y 65 %, según la resina sea LPF o PF, respectivamente, tal como se comprobó en el estudio de isoconversión (epígrafe 5.1.3.4). En el DSC se opera de otra forma. A partir de esos mismos grados de conversión, con ayuda de los termogramas obtenidos, se puede establecer los tiempos de curado correspondientes. Así, se dispone de unos tiempos de curado comparables, es decir, referidos a los mismos grados de conversión. A la vista de los resultados de la Tabla 5.15, se puede concluir que los tiempos obtenidos no son coincidentes en absoluto; dependen de la técnica empleada para su determinación. Este hecho, que está de acuerdo con la bibliografía al respecto (Ramis y Salla, 1997), pone de manifiesto que no es lo mismo un curado químico que mecánico.

5.1.5. Discusión de resultados

En la Tabla 5.16 se recoge un resumen con los parámetros cinéticos obtenidos a partir de todos los modelos cinéticos estudiados en el presente trabajo. En el caso de los modelos de isoconversión se toma un valor medio de los resultados alcanzados. La idea es discriminar, si es el caso, entre los modelos cinéticos estudiados atendiendo a los resultados obtenidos en cada caso.

El modelo de Borchardt-Daniels da lugar a energías de activación superiores al resto de valores. Este método se basa en los datos de una única curva dinámica (un solo ensayo de DSC), lo que implica un error importante. No obstante, destacar que se trata de un método sencillo y rápido.

Los valores de la energía de activación proporcionados por los modelos de Ozawa y Kissinger son muy parecidos y próximos a los valores medios de los métodos de isoconversión, exceptuando el de Friedman para la resina ligno-fenólica, que arroja un valor medio muy superior.

Tabla 5.16. Valores de la energía de activación del curado de las resinas LPF y PF en función del modelo aplicado.

Curado	E (kJ/mol)	
	Resina LPF	Resina PF
<i>➤ Curado químico</i>		
Borchardt-Daniels	119,2	96,3
Ozawa	77,7	77,1
Kissinger	74,8	74,2
<i>• Métodos de isoconversión</i>		
Ozawa	78,6	75,1
Friedman	92,6*	79,4
Kissinger-Akahira-Sunose	71,9	70,7
<i>• Transformación a isoterma</i>		
Arrhenius	90,4	89,0
<i>➤ Curado mecánico</i>		
Arrhenius	33,7	43,9

* Omisión de dos de los valores por distorsión del valor medio.

Durante el estudio del curado de la resina se observa que los parámetros cinéticos varían en función del método empleado. La energía de activación, además, no sólo cambia con el método aplicado, sino también con el grado de curado. En este último caso, sólo se puede seguir su evolución por los modelos cinéticos basados en los métodos de isoconversión.

Los resultados obtenidos con el modelo de Friedman difieren tanto del modelo de Ozawa (isoconversión) como del de Kissinger-Akahira-Sunose, llegando siempre a un mayor valor de la energía de activación. Aunque el tratamiento estadístico es bueno para los tres modelos, el modelo de Friedman es el que presenta un peor valor de la suma del cuadrado de los residuos. Tanto el modelo de Ozawa como con el de Kissinger-Akahira-Sunose describen similares tendencias de la evolución de la energía de activación con el grado de curado. La principal ventaja que presenta el modelo de Ozawa -isoconversión- es la posibilidad de determinar la constante cinética sin necesidad de conocer la función $f(\alpha)$, que describe el proceso de curado. De modo que, conocida la energía de activación y la constante cinética, se pueden transformar los datos dinámicos a isotermos, obteniendo un buen ajuste, como muestra la Tabla 5.13. Además, cuando se comparan datos experimentales isotermos con los transformados a isotermos a partir de datos dinámicos del modelo de Ozawa (Figura 5.25), la aproximación es muy satisfactoria.

Si se comparan los resultados de DSC dinámico transformados a isotermos con los datos proporcionados por los modelos de isoconversión, se observa que la energía de activación es en general superior. Sin embargo, el valor de la energía de activación obtenido por transformación de datos dinámicos en isotermos coincide con la E del modelo de isoconversión de Ozawa cuando α es superior al 95 % (Tablas 5.7 y 5.8). La desviación entre los resultados está comprendida entre 0,5 y 0,7 %, según sea la resina PF o LPF, respectivamente.

Los resultados del curado mecánico no son comparables a los obtenidos con el curado químico. Por lo tanto, se debe entender que la velocidad de reacción no sólo depende del sistema a estudiar, sino que también influye la cantidad de masa, la geometría de la muestra y el soporte sobre el que se coloca la muestra, tal como se desprende, asimismo, de las diferencias conceptuales entre ambos ípos de curado (epígrafe 2.4) (Van Dooren y col., 1983; Martín y Salla, 1992). Por este motivo, se observa que la

polimerización de la resina resol PF y LPF es más rápida empleando el TMA que utilizando los mismos materiales en el DSC (Ramis y Salla, 1997).

Atendiendo a los valores de las energías de activación de la Tabla 5.16, los modelos más apropiados al caso son los de Ozawa, Kissinger, Ozawa de isoconversión y Kissinger-Akahira-Sunose. El de Friedman sólo es válido para una resina, de ahí que se descarte. El resto de modelos da lugar a energías de activación fuera del valor medio. Entre los cuatro mejores modelos, los de Ozawa y Kissinger no permiten determinar el factor pre-exponencial ni seguir la evolución del valor de la energía de activación en función del grado de curado.

Entre los modelos de isoconversión de Ozawa y de Kissinger-Akahira-Sunose, es preferible el primero, que además de facilitar una energía de activación en función de α , al igual que el segundo, proporciona el factor pre-exponencial y permite pasar sus datos dinámicos, a isotermos, y a partir de ahí proceder a establecer la cinética del curado a una temperatura dada. El modelo de isoconversión de Ozawa es, pues, el mejor, pero adolece de no poder calcular el orden de reacción de α , para lo cual hay recurrir a los modelos de curado químico de Borchardt-Daniels, Friedman y Arrhenius.

5.2. INFLUENCIA DEL TIEMPO Y DE LA TEMPERATURA DE ALMACENAMIENTO DE LAS RESINAS

El interés por conocer el tiempo de envejecimiento o almacenamiento de las resinas es de carácter industrial. Este hecho se debe a que los fabricantes de resinas fenólicas tipo “resol” conservan su producto en cámaras frigoríficas, mientras que sus clientes, que las compran para formular el adhesivo posteriormente, las mantienen a temperatura ambiente como consecuencia del elevado coste que tienen dichas cámaras frigoríficas. También, hay que tener en cuenta que la viscosidad que tiene una resina formulada varía según ésta continua polimerizándose con el tiempo. Así pues, una resina con una viscosidad dada, duplicará o reducirá a la mitad su valor por cada 5,5 °C que descienda o aumente su temperatura, respectivamente (Sellers, 1985). Las bombas empleadas para descargar las resinas resol desde su tanque de almacenamiento no son capaces de impulsar fluidos con viscosidades superiores a 2.000 cP. Estas limitaciones se han de tener presentes, pues,

cuando se formula una resina. La estabilidad de las resinas resol no sólo se puede seguir por sus cambios de viscosidad, sino también por la variación del calor de su curado con el tiempo.

A continuación, se pasa a estudiar la evolución con el tiempo de la resina ligno-fenólica formulada en las condiciones óptimas (capítulo 4) y de una resina resol comercial fenol-formaldehído suministrada por Bakelite Ibérica, S.A. Se determina la vida útil (estabilidad) de ambas resinas en función de su temperatura de conservación, temperatura ambiente (cliente) ó 4 °C (suministrador).

5.2.1. Procedimiento operativo

El estudio de la evolución del calor total del curado de las resinas resol a lo largo del tiempo se realiza mediante la técnica de calorimetría de barrido diferencial (DSC). Para ello, se emplea el calorímetro de la marca METTLER TOLEDO y modelo DSC 821^e utilizado en el estudio cinético ya desarrollado. El procedimiento experimental también es el mismo que el seguido para establecer la cinética del curado.

5.2.2. Resultados y discusión

El estudio del envejecimiento de la resina ligno-fenólica (LPF) y de la resina comercial basado en la determinación del calor de curado en función de la temperatura a lo largo del tiempo, ha dado lugar a los resultados que se muestran en la Figura 5.26, deducidos de los termogramas de DSC a 25 (temperatura ambiente) y 4 °C.

Los valores de calor de curado de la resina comercial son superiores a los obtenidos para la resina ligno-fenólica, independientemente de la temperatura de conservación. Este hecho se debe a que la primera, al incorporar más fenol, resulta más reactiva durante su curado, es decir, desprende más calor.

Los calores de curado disminuyen en ambos casos con el tiempo, como muestra la Figura 5.26. Este comportamiento es típico de las resinas resol y se debe a que durante la

formulación de la resina no se alcanza la condensación completa, como sí ocurre con las resinas novolacas. Por tanto, cuanto más tiempo transcurra entre la formulación de la resina y su aplicación, mayor será su grado de condensación y, por ende, menor el calor desprendido durante su curado. El envejecimiento de las resinas resol, una vez almacenadas, depende de la temperatura de conservación. Las resinas se mantienen mejor en cámaras frigoríficas que a temperatura ambiente, debido a que las bajas temperaturas permiten disminuir la velocidad de entrecruzamiento de la red, tal como se pone de manifiesto en el análisis de los datos de la Figura 5.26.

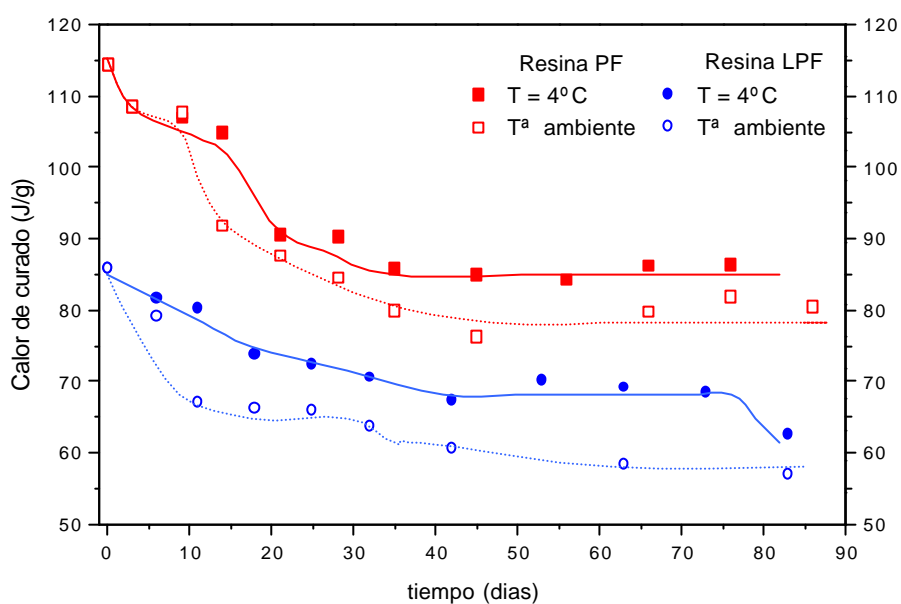


Figura 5.26. Evolución del calor de curado con la temperatura.

En resumen, se ha determinado que la vida útil de las resinas resol es relativamente corta en torno a 15 días si son almacenadas a temperatura ambiente. El alto grado de alcalinidad produce que dichas resinas sean higroscópicas, lo que reduce también su vida útil. Se confirma, asimismo, la conveniencia de conservarlas refrigeradas, de modo que su vida útil se prolongue hasta 30 días. El curado asociado a su almacenamiento es más pronunciado en el caso de la resina LPF, como corresponde a su menor porcentaje de fenol, más reactivo.

5.3. VIABILIDAD DE LA APLICACIÓN ESTUDIADA

El objetivo final del estudio de la formulación, curado y estabilidad de la resina ligno-resol es preparar un adhesivo fenólico destinado a la conformación de tableros contrachapados. Se entiende que la resina sintetizada debe ser equivalente a la comercial en cuanto a sus prestaciones como componente base del citado adhesivo. Para ello, a través de Bakelite Ibérica, que actuó como mediador, se contactó con DYNO Industrier A/S Chemical Group (Finlandia), que fue la empresa encargada de formular el adhesivo y de comprobar su validez mediante la realización de los ensayos mecánicos de los tableros contrachapados. Los datos se compararon con los obtenidos con un adhesivo convencional, es decir, con el formulado con una resina fenol-formaldehído comercial.

En primer lugar, se caracterizaron ambas resinas, la LPF y PF. En la Tabla 5.17 se recogen sus propiedades que, como se puede observar son muy similares. Las dos resinas cumplen las especificaciones. Sólo destacar el valor de álcali tan alto de la resina LPF, cuando su pH es inferior al de la resina comercial; esto es debido, como ya se adelantó, a que dicho parámetro se determina mediante valoración con ácido sulfúrico, dando lugar a la sulfonación del lignosulfonato.

Tabla 5.17. Resultados de caracterización de las resinas ensayadas.

Características de las resinas	Resina PF	Resina LPF
Viscosidad (cP)	356	316
Álcali (%)	7,4	8,2
T _p (°C) por DSC	149,7	146,3
Contenido en sólidos (%)	51,1	48,3

A continuación, se realizó la formulación del adhesivo, la cual consiste en la adición de los rellenos que se recogen en la Tabla 5.18. Estos aditivos se emplean para abaratar el precio del producto final. Entre las cargas se adiciona carbonato cálcico, cuya finalidad es actuar como acelerador del curado durante el proceso de fabricación del tablero contrachapado.

6. CONCLUSIONES

6. CONCLUSIONES

A partir del trabajo experimental realizado y de su discusión se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Se ha establecido que los lignosulfonatos con mejor predisposición hacia su hidroximetilación con formaldehído son los procedentes de maderas de coníferas, especialmente el de amonio, debido principalmente a que presenta una mayor proporción de posiciones libres reactivas en su estructura aromática.

2. El estudio de la modificación estructural de los lignosulfonatos por hidroximetilación de sus anillos aromáticos con formaldehído, necesaria para aumentar su capacidad de polimerización, pone de manifiesto que:

- La reacción tiene lugar durante las tres primeras horas. Transcurrido este periodo, la conversión adicional de formaldehído es despreciable.

- Las condiciones de temperatura más apropiadas se encuentran en el intervalo 35-55 °C. Se comprobó que por encima de 55 °C las reacciones de Canizarro y de Tollens prevalecen frente a la hidroximetilación. Por debajo de 35 °C, la hidroximetilación se produce con muy poca extensión.

- La hidroximetilación de los lignosulfonatos está favorecida en medio básico. El pH que proporciona mejores resultados está entre 9 y 10. Esta banda de pH se corresponde con una relación hidróxido sódico/lignosulfonato (S/L) de 0,8.

- La influencia de la relación molar formaldehído/lignosulfonato (F/L) sobre la reacción de hidroximetilación es favorable cuando se opera en las mejores condiciones de temperatura y pH. Aun con todo, en esas condiciones no interesa operar con la máxima relación F/L ensayada; el incremento marginal de la conversión de formaldehído no compensa el exceso de reactivo consumido. El valor óptimo de esta relación está en torno a la unidad.

3. Se ha sintetizado una resina fenol-formaldehído sustituyendo parte del fenol por el lignosulfonato amónico de coníferas modificado, sin que sus propiedades varíen en exceso respecto a las de una resina comercial. Para poder predecir las propiedades de las resinas ligno-resol (fenol libre, pH, número alcalino y tiempo de gelificación) en función del nivel de operación de las variables principales del proceso (relación molar F/PL, relación S/PL y contenido de lignosulfonato modificado) se han desarrollado tantos modelos matemáticos como respuestas citadas. También, se ha estudiado la evolución del resto de propiedades de la resina (formaldehído libre, viscosidad, contenido en sólidos y la estructura molecular) en función de las condiciones de operación. A partir de los resultados obtenidos se puede establecer que:

- Para obtener una resina con un contenido de fenol libre inferior al 0,2 % en peso (especificación exigida) es necesario trabajar con altas relaciones molares de formaldehído/fenol-lignosulfonato (F/PL) en todo el intervalo ensayado de relaciones molares hidróxido sódico/fenol-lignosulfonato (S/PL). El contenido de lignosulfonato no influye significativamente sobre el fenol libre de la resina sintetizada.
- El tiempo de gelificación (t_{gel}) de la resina formulada disminuye con la relación molar F/PL. El t_{gel} óptimo de la resina, 8 min, se alcanza operando con relaciones molares F/PL y S/PL de 2,5 y 0,6, respectivamente. En estas condiciones, el contenido de lignosulfonato no influye de manera apreciable sobre el tiempo de gelificación del polímero.
- En relación con el contenido de formaldehído libre en la resina final, su valor está supeditado a las condiciones de operación, en especial a la concentración inicial del mismo. En esas condiciones no es posible cumplir especificaciones al respecto ($F_L < 0,2$ % en peso), de ahí la necesidad de añadir un 3 % en peso de urea a la resina ya sintetizada, lo que a su vez propicia una disminución de la viscosidad del polímero.
- Las diferentes viscosidades obtenidas para las resinas ligno-resol que presentan similares tiempos de gelificación ($t_{gel} \cong 10$ min) se deben a la estructura que

adquiere la macromolécula según las condiciones de operación empleadas en cada caso.

- La incorporación de lignosulfonato a la resina no debe superar el 35 % en peso. Por encima de este valor, el lignosulfonato comienza a actuar como relleno y no como copolímero, que es lo que se pretende.

4. El curado de la resina ligno-fenólica formulada ha supuesto la aplicación de diversos modelos cinéticos. Hasta la fecha, dichos modelos sólo se habían aplicado al curado de resinas epoxi y poliésteres insaturados. Así pues, se considera que esta parte, amén de original, es de especial relevancia desde el punto científico. Los resultados conseguidos permiten afirmar que:

- Los modelos cinéticos ensayados para describir el proceso de curado de resinas fenólicas y ligno-fenólicas son válidos atendiendo a criterios estadísticos.

- Se cumple el fenómeno de isoconversión en ambas resinas, es decir, independientemente de la temperatura de curado, el grado de conversión que alcanza el polímero en el punto de gelificación es constante.

- Los modelos cinéticos basados en la isoconversión son los que mejor describen el proceso de curado de estas resinas, ya que permiten establecer la dependencia de la energía de activación con el grado de conversión. De entre los distintos métodos de isoconversión, el modelo de Ozawa es el que proporciona mejores resultados. Además, tratando los datos provenientes de dicho modelo se pueden determinar los parámetros cinéticos simulando un proceso isoterma. La ventaja que presenta este método, frente a un curado isoterma convencional a altas temperaturas, es que el proceso no se desarrolla tan rápidamente, de tal forma que se pueden determinar con fiabilidad sus parámetros cinéticos.

5. Se ha comprobado que las resinas ligno-fenol-formaldehído alcanzan un tiempo de conservación a temperatura ambiente inferior a 15 días. Este escaso periodo de almacenamiento obedece al elevado contenido en álcali. El tiempo de conservación a bajas temperaturas aumenta hasta los 30 días.

6. El adhesivo formulado a partir de la resina ligno-fenol-formaldehído sintetizada presenta unas propiedades similares a las de un adhesivo obtenido a partir de resinas fenol-formaldehído comerciales.

7. NOMENCLATURA

7. NOMENCLATURA

A	Factor pre-exponencial (s^{-1}) ó constante función del grado de curado.
Abs_{λ}	Absorbancia a longitud de onda λ .
A_p	Área del fenol (Ecuación [4.1]).
A_{pi}	Área del patrón interno (Ecuación [4.1]).
AQ	Antroquinona.
B	Parámetro estequiométrico (Ecuación [2.41]).
C	Concentración (g/l).
C_9	Unidad fenil-propánica.
C_p	Concentración del fenol (Ecuación [4.1]).
C_{pi}	Concentración del patrón interno (Ecuación [4.1]).
^{13}C RMN	Resonancia magnética nuclear del carbono.
DBO_5	Demanda biológica de oxígeno.
DETA	Relajación dieléctrica.
DMA	Análisis mecánico-dinámico.
DMSO	Dimetilsulfóxido.
DQO	Demanda química de oxígeno.
DSC	Calorimetría de barrido diferencial.
DTA	Análisis térmico diferencial.
DTG	Análisis termogravimétrico diferencial.
E	Energía de activación (kJ/mol).
f	Factor de dilución.
f	Factor relación molar formaldehído/fenol-lignina.
F	Formadehído (mol/100 g muestra ó % en peso) ó fuerza (N).
F	Distribución F de Fischer.
F/L	Relación molar formaldehído/lignina.
F/P	Relación molar formaldehído/fenol.
F/PL	Relación molar formaldehído/fenol-lignina.
FPR	Polímeros reforzadores de fibra, plástico.
FTIR	Espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier.
G	Unidad guayacilo.
GC	Cromatografía de gases.

GPC	Cromatografía de permeación de gel.
H	Entalpía (J ó J/g).
H _{Ar}	Protones pertenecientes al anillo aromático (%).
H _{Ar, -CH₂OH}	Protones del grupo hidroximetilo pertenecientes al anillo aromático (%).
H _{-CH₂OH}	Protones del grupo hidroximetilo pertenecientes a la cadena lateral (%).
HDF	Tablero de fibra de alta densidad.
H _{-OCH₃}	Protones pertenecientes a grupos metoxilo (%).
HMP	Compuestos de hidroxifenol mono y polinucleares.
HMTA	Hexametilentetramina.
HPC	Hidroperóxido de cumeno.
¹ H RMN	Resonancia magnética nuclear del protón.
IB	Enlace interno (N/mm ²).
k	Constante cinética (s ⁻¹).
k ₀	Factor pre-exponencial (s ⁻¹).
L	Contenido en lignina (% en peso).
LAC	Lignosulfonato de amonio de madera de conífera.
LACH	Lignosulfonato de amonio de madera de conífera hidroximetilado.
LAF	Lignosulfonato de amonio de madera de frondosa.
LCC	Lignosulfonato de calcio de madera de conífera.
LCF	Lignosulfonato de calcio de madera de frondosa.
LE	Expansión lineal (%).
L/P	Relación molar lignina/fenol.
LPF	Resinas ligno-fenol-formaldehído, ligno-fenólica o ligno-resol.
LSC	Lignosulfonato de sodio de madera de conífera.
LSF	Lignosulfonato de sodio de madera de frondosa.
LSL	Láminas de fibras <i>lumber</i> .
LVL	Láminas barnizadas <i>lumber</i> .
m	Masa de muestra (g).
MDF	Tableros de fibra de media densidad.
M _N	Peso molecular predominante (Da).
M _n	Número peso molecular promedio (Da).
MOE	Módulo de elasticidad (N/mm ²).
MOR	Módulo de rotura (N/mm ²).
M _w	Peso molecular promedio (Da).

M_w/M_n	Polidispersidad.
M_z	Peso molecular promedio z (Da).
N	Normalidad de la disolución para valorar (N).
OSB	Tableros orientados.
P	Fenol (% en peso)
P	Valor de probabilidad.
PB	Tableros de partícula.
PF	Resinas fenol-formaldehído.
Pm	Peso molecular de la unidad C ₉ de la lignina (Da).
PM	Peso molecular (Da).
PTS	Termoesféras fenólicas.
r	Velocidad de reacción.
R	Constante de los gases (J/K·mol).
R_{pasta}	Rendimiento en pasta (%).
RMN	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.
s	Factor relación molar hidróxido sódico/fenol-lignina.
S	Unidad siringilo.
SEC	Cromatografía de exclusión por tamaños moleculares.
S/L	Relación molar hidróxido sódico/lignina.
S/P	Relación molar hidróxido sódico/fenol.
S/PL	Relación molar hidróxido sódico/fenol-lignina.
SQR	Suma del cuadrado de los residuos.
SS	Contenido en sólidos (% en peso).
T	Temperatura (°C ó K).
t	Tiempo (min).
TBA	Análisis de torsión.
T_{c0}	Temperatura a la cual la resina se puede almacenar (°C ó K).
$T_{c,\text{gel}}$	Temperatura de curado de equilibrio entre vitrificación y gelificación (°C).
T ref.	Temperatura del horno del DSC (°C ó K).
TGA	Termogravimetría.
TMA	Análisis termomecánico.
TMS	Tetrametilsilano.
TS	Aumento de espesor (mm ó %).
UF	Resina urea-formaldehído.

V	Volumen (ml).
WA	Absorción de agua (%).

Símbolos griegos

α	Grado de curado (% ó tanto por uno).
β	Velocidad de calentamiento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ó K/min).
δ	Desplazamiento químico (ppm) ó deformación.
ε	Elongación (%).
λ	Número de onda (cm^{-1}).
μ	Viscosidad (cP).
σ	Esfuerzo (Mpa).
Δ	Calentamiento ó incremento.

Subíndices

c	Referido a curado.
g	Relativo a la transición vítrea.
gel	Relativo a la fase de gelificación.
L	Referido al contenido de un compuesto libre.
p	Referido al pico máximo del termograma en DSC.
α	Referido al grado de curado.

Superíndices

m	Orden de reacción del grado de curado.
n	Orden de reacción del grado de curado.

8. BIBLIOGRAFÍA

8. BIBLIOGRAFÍA

Adabbo, H.E.; Williams, R.J.J.; "The evolution of thermosetting polymers in a conversion-temperature phase diagram". *Journal Applied Polymer Science*, 1982, 27(4), 1327-1334.

Adler, E.; Ellmer, L.; "Coniferyl aldehyde groups in wood and in isolated lignin preparations". *Acta Chemica Scandinavica*, 1948, 2, 839-840.

Adler, E.; Hernestam, S.; Wallden, I.; "Estimation of Phenolic Hydroxyl Groups in Lignin". *Papperstidn*, 1948, 61, 64-67.

Adler, E.; Marton, J.; "Zur kinntnis der carbonylgruppen im lignin. I". *Acta Chemica Scandinavica*, 1959, 13, 75-96.

Adler, E.; "Lignin Chemistry: Past, Present, and Futures". *Wood Science Technology*, 1977, 11, 169-218.

Ahmad, M.; Akhtar, T.; "Manufacture of exterior grade plywood from lignin based phenolic resin". *Pakistan Journal of Science Industrial Research*, 1992, 35(5), 202-204.

Ahvazi, B.C.; Argyropoulos, D.S.; "Thermodynamic Parameters governing the stereoselective Degradation of Arylglycerol- β -aryl Ether Bond in milled Wood Lignin under Kraft Pulping conditions". *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 1997, 12(4), 282-288.

Akahira, T.; Sunose, T.; "Joint convention of Four Electriacal institutes". *Research Report Chiba Institute Technology*, 1971, n° 246.

Alen, R.; Patja, P.; Sjöstrom, E.; "Carbon Dioxide Precipitation of Lignin from Pine Kraft Black Liquor". *Tappi*, 1979, 62(11), 108-110.

Alma, M.H.; Yoshioka, M.; Yao, Y.; Shiraishi, N.; "The preparation and Flow Properties of HCl Catalyzed Phenolated Wood and its Blends with Commercial Novolak Resin". *Holzforschung*, 1996, 50, 85-90.

Alma, M.H.; Shiraishi, N.; "Novolac resin-Type Moldings prepared from phenolated Wood in the presence of Sulfuric acid as catalyst". *Journal of Polymer Engineering*, 1998, 18(3), 197-220.

Alonso, M.V.; Oliet, M.; Rodríguez, F.; García, J.; Gilarranz, M.A.; Rodríguez, J.J.; "Modification of ammonium lignosulfonate by Phenolation for use in Phenolic Resins". *Bioresource and Technology*, 2001 (aceptado).

Allan, G.G.; Dalan, J.A.; Foster, N.C.; "Modification of lignins for use in phenolic resins". En: Adhesives from renewable resources. *American Chemical Society, Symposium Series* n° 385, 1989, 55-57.

Astarloa, G.; Echeverría, J.M.; Martín, M.D.; Etxeberria, A.M.; Mondragón, I.; "Influence of the initial formaldehyde to phenol molar ratio (F/P) on the formation of a phenolic resol resin catalyzed with amine". *Polymer*, 2000a, 41(18), 6797-6802.

Astarloa, G.; Echeverría, J.M.; Vázquez, A.; Mondragón, I.; "Influence of the amount of catalyst and initial pH on the phenolic resol resin formation". *Polymer*, 2000b, 41(9), 3311-3315.

Aulin-Erdtman, G.; "Ultraviolet spectroscopy of lignin derivatives". *Tappi*, 1949, 32, 160-166.

Aziz, S.; McDonough, T.J.; Thomson, N.; Doshi, M.R.; "Solvent pulping: promise and programs". *Tappi Journal*, 1988, 71(2), 251-256.

Baekeland, L.H.; Yonkers, N.Y.; "Insoluble product of phenol and formaldehyde". 1909, U.S. Patent 942,699.

Bakelite; "Analysis of Rütaphen-Resins". Technical Information, 1992.

Barry, A.O.; Peng, W.; Riedl, B.; "The effect of lignin content on the cure properties of phenol-formaldehyde resin as determined by differential scanning calorimetry". *Holzforschung*, 1993, 47(3), 247-252.

Barton, J.M.; "Monitoring the curing reaction of an aromatic amine/epoxide resins system by differential scanning calorimetry (DSC). Determination and significance of the activation energy". *National Chemistry*, 1973, 171, 247-251.

Barton, J.M.; "Monitoring the crosslinking of epoxide resins by thermoanalytical techniques". *Journal Macromolecular Science Chemistry*, 1974a, 8(1), 25-32.

Barton, J.M.; En: *Polymer Characterization by Thermal Methods of Analysis*. Chiu, J. (editor), Dekker, New York, 1974b.

Benar, P.; Gonçalves, A.R.; Mandelli, D.; Schuchardt, U.; “Eucalyptus organosolv lignins: study of the hydroxymethylation and use in resols”. *Bioresource Technology*, 1999, 68, 11-16.

Boey, F.Y.C.; Qiang, W.; “Experimental modeling of the cure kinetics of an epoxy-hexaanhydro-4-methylphthalic anhydride (MHHPA) system”. *Polymer*, 2000, 41(6), 2081-2094.

Borchardt, H.J.; Daniels, F.; “The Application of Differential Thermal Analysis to the Study of Reaction Kinetics”. *Journal of American Chemical Society*, 1956, 79, 41-46.

Box, G.E.P.; Hunter, W.G.; Hunter, J.S.; “Introducción al diseño de experimentos. Análisis de datos y construcción de modelos”. Editorial Reverté, 1993.

Brunow, G.; Lundquist, K.; “On the acid-catalyzed alkylation of lignins”. *Holzforschung*, 1991, 45(1), 37-40.

Cadenato, A.; Salla, J.M.; Ramis, X.; Morancho, J.M.; Marroyo, L.M.; Martín, J.L.; “Determination of gel and vitrification times of thermoset curing process by means of TMA, DMTA and DSC techniques TTT diagram”. *Journal of Thermal Analysis*, 1997, 49, 269-279.

Calvé, L.R.; Shields, J.A.; Blanchette, L.; Fréchet, J.M.J.; “A practical lignin-based adhesive for waferboard/OSB”. *Forest Products Journal*, 1988, 38(5), 15-20.

Calvé, L.R.; Shields, J.A.; Sudan, K.K.; “Commercial trials of a lignin-phenolic waferboard adhesive”. *Forest Products Journal*, 1991, 41(11/12), 36-42.

Chen, C.L.; “Determination of Total and Aliphatic Hydroxyl Groups”. En: *Methods in lignin chemistry*. Lin, S.Y.; Dence, C.W. (editors). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992.

Chevalier, M.; “Monographies: Phénoplastes ou phénols-formols”. 1991, A 3435, 1-22.

Chung-Yung, H.; Qiqing, H.; In *Adhesives from Renewable Resources*. Hemingway, R.H.; Conner, A.H.; Branham, S.B. (editors). *American Chemical Society, Series n° 385*, Washington. D.C., 1989, 96-109.

Cook, P.M.; Sellers, T.Jr.; “Organosolv lignin-modified phenolic resins”. En: *Lignin: properties and materials*. *American Chemical Society, Symposium Series n° 397*, 1989, 324-333.

Dahlmann, G.; Schroeter, C.; “The Organocell process. Pulping with the environment in mind”. *Tappi Journal*, 1990, 73(4), 237-240.

- Danielson, B.; Simonson, R.; "Kraft lignin in phenol formaldehyde resin. Part 1. Partial replacement of phenol by Kraft lignin in phenol formaldehyde adhesives for plywood". *Journal of Adhesion Science Technology*, 1998, 12(9), 923-939.
- Deka, M.; Saikia, C.N.; Baruah, K.K.; "Studies on thermal degradation and termite resistant properties of chemically modified wood". *Bioresource Technology*, 2002, 84(2), 151-157.
- Dolenko, A.J.; Clarke, M.R.; "Resin binders from Kraft lignin". *Forest Products Journal*, 1978, 28(8), 41-46.
- Doyle, C.D.; "Estimating thermal stability of experimental polymers by empirical thermogravimetric analysis". *Analytical Chemistry*, 1961, 33, 77-79.
- Dubois, M.; Gilles, K.A.; Hamilton, J.K.; Rebers, P.A.; Smith, F.; "Colorimetric method for determination of sugars and related substances". *Analytical Chemistry*, 1956, 28, 350-356.
- Duswalt, A.A.; "Practice of obtaining kinetic data by differential scanning calorimetry". *Thermochimica Acta*, 1974, 8(1-2), 57-68.
- Ebewele, R.O.; River, B.H.; Koutsky, J.A.; "Relationship between phenolic adhesive chemistry and adhesive joint performance. Effect of filler type on fraction energy". *Journal of Applied Polymer Science*, 1986, 31, 2275-2302.
- Ekman, K.H.; Lindberg, J.J.; "Origin of the infrared bands in the 1720 cm⁻¹ region in Lignins". *Paperi ja Puu*, 1960, 42(1), 21-22.
- El-Saied, H.; Nada, A.M.A.; Ibrahim, A.A.; Yousef, M.A.; "Waste liquors from cellulosic industries. III. Lignin from soda-spent liquor as a component in phenol-formaldehyde resin". *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1984, 122, 169-181.
- Enkvist, T.; Turunen, J.; Ashorn, T.; "The demethylation and degradation of lignin or spent liquors by heating with alkaline reagents". *Tappi*, 1962, 45, 128-135.
- Enkvist, T.U.E.; "Kraft or soda black liquor adhesive". 1975, U.S. Patent 3,864,291.
- Enns, J.B.; Gillham, J.K.; Small, R.; "TTT state diagrams of epoxy/amine thermosets". *Polymer Preprints (American Chemical Society Division Polymer Chemistry)*, 1981, 22(2), 123-124.
- Erä, V.A.; Vauhkonen, L.; Linnahalme, T.; Lindberg, J.J.; Mattila, A.; "Phenol-formaldehyde impregnant characterization by infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry". *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1976, 50(1), 43-52.
- Faix, O.; "Investigation of Lignin Polymer Models (DHP'S) by FTIR Spectroscopy". *Holzforschung*, 1986, 40, 273-280.
- Faix, O.; "Methods in Lignin Chemistry. Chapter 4.1: Fourier Transform Infrared Spectroscopy". Editorial Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992.
- Falkehag, S.I.; "Lignin in materials". *Applied Polymer Symposium*, 1975, 28, 247-257.

- Fava, R.A.; "Polymer Crystals-a review". *Polymer*, 1968, 9, 137-151.
- Feckl, J.; Edel, E.; "Organosolv pulping with addition of alkali procedure and products". Proc. 4th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, ISWPC, Paris, 1987, 27-30 Abril, 369-372.
- Flynn, J.H.; Wall, L.A.; "General treatment of the thermogravimetry of polymers". *Journal Research National Bureau Standards, Section A. Physics and Chemistry*, 1966, 70(6), 487-523.
- Flynn, J.H.; In "Thermal Methods in Polymer Analysis". Shalaby, S.W. (editor). Franklin Inst. Press, Philadelphia, Pennsylvania. 1978a, 163-186.
- Flynn, J.H.; In "Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers". Jellinek, H.H.G. (editor), Elsevier, Amsterdam, 1978b, 573-603.
- Follensbee, R.A.; Koutsky, J.A.; Christiansen, A.W.; Myers, G.E.; Geimer, R.L.; "Development of dynamic mechanical methods to characterize the cure state of phenolic resole resins". *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 47, 1481-1496.
- Forss, K.; Fremer, K.E.; Stenlund, B.; "Spruce lignin and its reactions in sulfite cooking. Y. The structure of lignin". *Paperi ja Puu*, 1966, 48(9), 565-574.
- Forss, K.G.; Fuhrmann, A.; "Adhesive for use in producing wood products". 1976, DE Patent 2,601,600.
- Forss, K.G.; Fuhrmann, A.; "Finnish plywood, particleboard, and fireboard made with a lignin-base adhesive". *Forest Products Journal*, 1979, 29(7), 39-43.
- Friese, M.A.; Banerjee, S.; "Lignin Determination by FT-IR". *Applied Spectroscopy*, 1992, 46(2), 246-248.
- Froass, P.M.; Ragauskas, A.J.; Jiang, J.E.; "NMR Studies 3: Analysis of Lignins from Modern Kraft Pulping Technologies". *Holzforschung*, 1998, 52, 385-390.
- Frollini, E.; Piccolo, R.S.J.; Cerne, J.L.; De Groote, R.A.M.C.; "Acetosolv sugar-canebagasse lignin in the synthesis of phenolic type resins". *Macromolecular Reports*, 1994, A31(6-7), 1215-1223.
- García H.F.; Martín J.F.; Rodríguez J.J.J.; "Posibilidades de aprovechamiento de la lignina en la industria química". *Ingeniería Química*, Octubre 1984, 249-254.
- Gardziella, A.; Pilato, L.A.; Knop, A.; "Phenolic Resins". Ed. Springer, 2000.
- Gilarranz, M.A.; Rodríguez, F.; Revenga, J.A.; Oliet, M.; "Acid preparation and purification of wheat straw lignin". *Separation Science and Technology*, 1998, 3(9), 1359-1377.

Gillham, J.K.; "A generalized time-temperature-transformation phase diagram for thermosetting systems". 38th Annual Technical Conference. *Plastics Progress*, 1980, 38, 268-271.

Glasser, W.G.; "Potential role of lignin in tomorrow's wood utilization technologies". *Forest Products Journal*, 1981, 31(3), 24-29.

Goldschmidt, O.; "Determination of phenolic hydroxyl content of lignin preparations by ultraviolet spectrophotometry". *Analytical Chemistry*, 1954, 26(9), 1421-1423.

González, C.; Riera, F.A.; Álvarez, R.; Coca, J.; "Nuevas alternativas para la utilización de lignina". *Ingeniería Química*, Septiembre 1989, 237-242.

Gonçalves, A.R.; Benar, P.; "Hydroxymethylation and oxidation of organosolv lignins and utilization of the products". *Bioresource Technology*, 2001, 79, 103-111.

Goyal, G.C.; Lora, J.H.; Pye, E.K.; "Autocatalized organosolv pulping of hardwoods: effect of pulping conditions on pulp properties and characteristics of soluble and residual lignin". *Tappi Journal*, 1992, 75(2), 110-116.

Gramstad, T.; Sandstroem, J.; "Hydrogen bonding. XVIII. Thioamides and nitriles acceptors in hydrogen bond formation and a discussion of solvent shifts in electronic spectra". *Spectrochimica Acta, Part A*, 1969, 25(1), 31-38.

Grandmaison, J.L.; Thibault, J.; Kaliaguine, J.S.; Chantal, P.D.; "Fourier Transform Infrared Spectrometry and Thermogravimetry of Partially Converted Lignoellulosic Materials". *Analytical Chemistry*, 1987, 59(17), 2153-2157.

Greiner, E.; *Chemical Economics Handbook*, 2002.

Grenier-Loustalot, M.F.; Larroque, S.; Grenier, P.; "Phenolic resins: 5. Solid-state physicochemical study of resoles with variable F/P ratios". *Polymer*, 1996, 37(4), 639-650.

Gupta, R.C.; Sehgal, V.K.; "Studies on the effect of methylation and demethylation on resin forming properties of thioglignin from *Picea smithiana*". *Holzforschung und Holzverwertung*, 1978, 30, 85-87.

Harkin, J.M.; "Methods of Attacking the Problems of Lignin Structure". En: "Advances in photochemistry", Noyes, W.A. (editor), 1966, II, 35-75.

Harrison, A.; "Repap produces high-quality Pulp al Newcastle with Alcell Process". *Pulp and Paper*, 1991, 65(2), 116-119.

Hayashi, A.; Namura, Y.; Uekita, T.; "Lignonsulfonates. XXVII. Demethylation of lignosulfonates during gelling reaction with dichromates". *Mokuzai Gakkaishi*, 1967, 13(5), 194-197.

Hergert, H.L.; "Infrared Spectra". En: *Lignins Occurrence, Formation, Structure and Reactions*. Sarkanen, K.V.; Ludwing, C.H. (editors), Willey-Interscience, 1971, 267-293.

Hofmann, H.; Glasser, W.G.; "Cure monitoring of an epoxy-amine system by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA)". *Thermochimica Acta*, 1990, 166, 169-184.

Holopainen, T.; Alvila, L.; Rainio, J.; Tuula, T.P.; "IR Spectroscopy as a Quantitative and Predictive Analysis Method of Phenol-Formaldehyde Resol Resins". *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 69, 2175-2185.

Horowitz, H.H.; Metzger, G.; "New analysis of thermogravimetric traces". *Analytical Chemistry*, 1963, 35(10), 1464-1468.

Hse, C.Y.; "Influence of resin formulation variables on bond quality of southern pine plywood". *Forest Products Journal*, 1972, 22(9), 104-108.

Hultsch, K.; "Basic reactors in phenolic resin formation". *Die Angewandte Chemie A*, 1948, 60, 179-184.

Jiménez, L.; Maestre, F.; de la Torre, M.J.; Pérez, I.; "Organosolv pulping of wheat straw by use of methanol-water mixtures". *Tappi Journal*, 1997, 80(12), 148-154.

Jin, L., Sellers, T.Jr.; Schultz, T.P.; Nicholas, D.D.; "Utilization of lignin modified by brown-rot fungi". *Holzforschung*, 1990, 44(3), 207-210.

Jolly, S.; Singh, S.P.; Singh, S.V.; Gupta, R.C.; "Kinetics and mechanism of lignin formaldehyde resinification reaction". *Cellulose Chemistry and Technology*, 1982, 16, 511-522.

Joyce, C.S.; Kleinert, T.N.; "Short wave-length ultraviolet absorption of various lignins and related substances. II. Lignin determination in sulfite pulping liquors". *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 1957, 58(6), 131-134.

Katzen, R.; Frederickson, R.; Brush, B.F.; "The Alcohol Pulping & Recovery Process". CEP, 1980, Febrero, 62-67.

Kay, R.; Westwood, A.R.; "DSC investigations on condensation polymers-I: analysis of the curing process". *European Polymer Journal*, 1975, 11, 25-30.

Kazayawoko, J.S.M.; Riedl, B.; Poliquin, J.; Barry, A.O.; Matuana, L.M.; "A lignin-phenol-formaldehyde binder for particleboard. Part 1". *Holzforschung*, 1992a, 46(3), 257-262.

Kazayawoko, J.S.M.; Riedl, B.; Poliquin, J.; "A lignin-phenol-formaldehyde binder for particleboard. Part 2". *Holzforschung*, 1992b, 46(4), 349-354.

Keller, A.; Stark, D.; Fierz, H.; Heinzle, E.; Hungerbühler, K.; "Estimation of the time to maximum rate using dynamic DSC experiments". *Journal Loss Prev. Process Industry*, 1997, 10(1), 31-41.

Kenny, J.M.; Pisaniello, G.; Farina, F.; Puzziello, S.; "Calorimetric analysis of the polymerization reaction of a phenolic resin". *Thermochimica Acta*, 1995, 269/270, 201-211.

- Kharade, A.Y.; Kale, D.D.; "Effect of Lignin on phenolic Novolak Resins and Moulding Powder". *European Polymer Journal*, 1998, 34(2), 201-205.
- Kim, H.; Hill, M.K.; Fricke, L.A.; "Preparation of Kraft Lignin from Black Liquor". *Tappi Journal*, 1987, 70(12), 112-116.
- King, P.W.; Mitchell, R.H.; Westwood, A.R.; "Structural analysis of phenolic resole resins". *Journal of Applied Polymer Science*, 1974, 18(4), 1117-1130.
- Kirci, H.; Bostanci, S.; Yanlinkilic, M.K.; "A new modified pulping process alternative to sulfate method alkaline-sulfite-anthraquinone-ethanol (ASAE)". *Wood Science and Technology*, 1994, 28(2), 89-99.
- Kissinger, H.E.; "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis". *Analytical Chemistry*, 1957, 29, 1702-1706.
- Klasanja, B.; Kopitovic, S.; "Lignin-phenol-formaldehyde resins as adhesives in the production of plywood". *Holz als Roh- und Werkstoff*, 1992, 50, 282-285.
- Klason, P.; "Constitution of pine-wood lignin. II". *Berichte*, 1922, 55B, 448-455.
- Knop, A.; Pilato, L.A.; "Phenolic Resins". Springer-Verlag, New York, 1985.
- Kranjnc, M.; Golob, J.; Podrzaj, J.; Barboric, F.; "A kinetic model of resol curing in the production of industrial laminates". *Acta Chemica Scandinavica*, 2000, 47, 99-109.
- Kraztl, K.; Buchtela, K.; Gratzl, J.; Zauner, J.; Etingshausen, O.; "Lignin and plastics: the reactions of lignin with phenol and isocyanates". *Tappi*, 1962, 45(2), 113-119.
- Krzysik, A.; Young, A.R.; "A lignin adhesive system for flakeboard production". *Forest Products Journal*, 1986, 36(11/12), 39-44.
- Kuo, M.; Hse, C.Y.; Huang, D.H.; "Alkali treated Kraft lignin as a component in flakeboard resins". *Holzforschung*, 1991, 45(1), 47-54.
- Lai, Y.Z.; Sarkanen, K.V.; "Structural Variation in Dehydrogenation Polymers of Coniferyl Alcohol". *Cellulose Chemistry and Technology*, 1971, 9, 239-245.
- Lange, W.; Faix, O.; Beinhoff, O.; "Properties and Degradability of Lignins Isolated with Alcohol-Water Mixture". *Holzforschung*, 1983, 37, 63-67.
- Lau, S.; Ramli, I.; "FI-IR Spectroscopic Studies on Lignin from Some Tropical Woods and Rattan". *Pertanika*, 1992, 14(1), 75-81.
- Lederer, L.; "Eine neue synthese von Phenolakoholen". *Journal fuer Praktische Chemie*, 1894, 50, 223-226.
- Lee, S.H.; Yoshioka, M.; Shiraishi, N.; "Preparation and Properties of Phenolated Corn Bran (CB) / Phenol / Formaldehyde Cocondensed Resin". *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 77, 2901-2907.

- Levine, I.N.; "Fisicoquímica". Editorial McGraw-Hill, 3ª Edición, 1991.
- Lewis, N.G.; Lantzy, T.R.; "Introduction and historical perspective", En: Adhesives from Renewable Resources, *American Chemical Society, Symposium Series* n° 385, 1989, 13-26.
- Lin, S.Y.; Lin, I.S.; "Lignin". *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Fifth, completely revised edition. Editorial VCH, 1990, A15, 305-315.
- Lindberg, J.J.; Levon, K.; Kuusela, T.; "Modification of lignin". *Acta Polymerica*, 1988, 39(1/2), 47-50.
- Lindberg, J.J.; Kuusela, T.A.; Levon, K.; "Specialty Polymers from Lignin". In: Lignin: Properties and Materials. Wolfgang, G.G.; Sarkanen, S. (editors). *American Chemical Society, Serie* n° 397, 1989, 190-200.
- Lindner, A.; Wegener, G.; "Characterization of lignins from Organosolv pulping according to the Organocell process. Part 3: Molecular Weight Determination and Investigation of Fractions isolated by GPC". *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 1990, 10(3), 331-350.
- Lora, H.L.; Aziz, S.; "Organosolv Pulping; a versatile Approach to Wood Refinig". *Tappi Journal*, 1985, 68(8), 94-97.
- Lora, J.H.; Pye, E.K.; Winner, S.R.; "Industrial scale alcohol pulping". *AIChE Proceedings, Forest Products Symposium*, 1992, 1989-1990, 35-39.
- Lorenz, L.F.; Christiansen, A.W.; "Interactions of Phenolic Resin Alkalinity, Moisture Content, and Cure Behavior". *Industry Engineering Chemical Research*, 1995, 34(12), 4520-4523.
- Loufti, H.; Blackwell, B.; Uloth, V.; "Lignin Recovery from Kraft Black Liquor: Preliminary Process Design". *Tappi Journal*, 1991, 74(1), 203-210.
- Llorente, M.A.; Horta, A.; "Técnicas de caracterización de polímeros". Universidad Nacional de Educación a Distancia, 1ª Edición, 1991.
- Maas, T.A.M.M.; "Optimization of processing conditions for thermosetting polymers by determination of the degree of curing with a differential scanning calorimeter". *Polymer Engineering Science*, 1978, 18(1), 29-32.
- Maldas, D.; Shiraishi, N.; "Resinification of Alkali-Catalyzed Liquefied Phenolated Wood and its Characterization as the Novolak-Type Phenolic Resins". *Journal Reinforced Plastics Composites*, 1997, 16(10) 870-883.
- Maloney, T.M.; "The family of wood composite materials". *Forest Products Journal*, 1996, 46(2), 19-26.
- Manasse, O.; "Ueber eine Synthese aromatischer Oxy-alkohole". *Berichte dtsh. Chemie Gesellschaft*, 1894, 27, 2409-2413.

- Manfredi, L.B.; de la Osa, O.; Fernández, N.G.; Vázquez, A.; "Structure-properties relationship for resols with different formaldehyde/phenol molar ratio". *Polymer*, 1999, 40 (13), 3867-3875.
- Marchessault, R.H.; Coulombe, S.; Morikawa, H.; Danielle, R.; "Characterization of aspen exploded wood lignin". *Canadian Journal Chemistry*, 1982, 60(18), 2372-2382.
- Marquadt, F.W.; "An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters". *Journal Society Industrial and Applied Mathematics*, 1963, 2, 431-442.
- Martín, J.L.; Salla, J.M.; "Model of reaction commonly employed in the curing of thermosetting resins". *Thermochimica Acta*, 1992, 207, 279-304.
- Marton, J.; Alder, E.; "Oxidative demethylation of lignin". 1963, U.S. Patent 3,071,570.
- Marton, J.; Marton, T.; Falkenhag, S.I.; Adler, E.; En: Lignin Structure and Reactions. Marton, J. (editor), *American Chemical Society. Advances in chemistry Series n° 59*, Washington, DC, 1966, 125-144.
- Matuana, L.M.; Riedl, B.; Barry, A.O.; "Caracterisation cinétique par analyse enthalpique différentielle des résines phénol-formaldéhyde à base de lignosulfonates". *European Polymer Journal*, 1993, 29(4), 483-490.
- McCurdy, H.; "CMAI Completes 2002 World Benzene Analysis and the 2002 World Cumene/Phenol/Cyclohexane Analysis". Chemical Market Associates, Inc., 2002.
- Mijovic, J.; Kenny, J.M.; Nicolais, L.; "Comparison of kinetic and rheological evaluation of gel time for an amine-epoxy system". *Polymer*, 1993, 34(1), 207-209.
- Montgomery, D.C.; "Diseño y análisis de experimentos". Grupo Editorial Iberoamérica, S.A., 3ª Edición, 1991.
- Montserrat, S.; Flagué, C.; Pagés, P.; Málek, J.; "Effect of the crosslinking degree on curing kinetics of an epoxy-anhydride system". *Journal of Applied Polymer Science*, 1995a, 56(11), 1413-1421.
- Montserrat, S.; Flagué, C.; Calafell, M.; Andreu, G.; Málek, J.; "Influence of the accelerator concentration on the curing reaction of an epoxy-anhydride system". *Thermochimica Acta*, 1995b, 269/270, 213-229.
- Montserrat, S.; Andreu, G.; Cortés, P.; Calventus, Y.; Colomer, J.M.; Hutchinson, J.M.; Málek, L.; "Addition of a reactive diluent to a catalyzed epoxy-anhydride system. I. Influence on the cure kinetics". *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 61(10), 1663-1674.
- Mora, F.; Pla, F.; Gandini, A.; "The interactions between wood components and formaldehyde-based resins. I. Monofunctional resin model compounds". *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1989, 173, 137-152.

Mudde, J.P.; "Corn starch: a low-cost route to novolac resins". *Modern Plastics*, 1980, 57(2), 69-74.

Myers, G.E.; Christiansen, A.W.; Geimer, R.L.; Follensbee, R.A.; Koutsky, J.A.; "Phenol-formaldehyde resin curing and bonding in steam-injection pressing. I. Resin synthesis, characterization, and cure behavior". *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 43, 237-250.

Nada, A.M.A.; El-Saied, H.; Ibrahim, A.A.; Yousef, M.A.; "Waste liquors from cellulosic industries. IV. Lignin as component in phenol formaldehyde resol resin". *Journal of Applied Polymer Science*, 1987, 33, 2915-2924.

Nada, A.M.A.; Yousef, M.A.; Shaffei, K.A.; Salah, A.M.; "Lignin from waste black Liquors-II: different lignins in phenol formaldehyde resin". *Pigment & Resin Technology*, 1999, 28(3), 143-148.

Ni, Y.; Hu, Q.; "ALCELL lignin solubility in ethanol-water mixtures". *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 57, 1441-1446.

Nimz, H.H.; "Lignin-based wood adhesives". En: *Wood Adhesives: Chemistry and Technology*. Pizzi, A. (editor). Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 1983, 247-288.

Northey, R.A.; "Low-cost uses of lignin". En: *Materials and chemicals from biomass. American Chemical Society, Symposium Series n° 476*, 1992, 146-175.

Oh, Y.; Sellers, T.Jr.; Kim, M.G.; Strickland, R.C.; "Evaluation of phenol-formaldehyde OSB resins modified with lignin residues from acid-hydrolyzed waste newsprint". *Forest Products Journal*, 1994, 44(2), 25-29.

Olivares, M.; Guzmán, J.A.; Natho, A.; Saavedra, A.; "Kraft lignin utilization in adhesives". *Wood Science and Technology*, 1988, 22(2), 157-165.

Olivares, M.; Aceituno, H.; Neiman, G.; Rivera, E.; Sellers, T.Jr. "Lignin-modified phenolic adhesives for bonding radiata pine plywood". *Forest Products Journal*, 1995, 45(1), 63-67.

Oprea, C.V.; Petrovan, S.; Nicolescu, J.; Constantinescu, A.; "Study of the Influence of Some Factors on the Synthesis of Lignophenolformaldehyde Resins". *Cellulose Chemistry and Technology*, 1988, 22, 59-69.

Ozawa, T.; "A new method of analyzing thermogravimetric data". *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38(1), 1881-1886.

Ozawa, T.; "Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis". *Journal of Thermal Analysis*, 1970, 2(3), 301-324.

Ozawa, T.; "Thermal analysis-review and prospect". *Thermochimica Acta*, 2000, 355, 35-42.

- Pan, X.; Pla, F.; Lanchenal, D.; Lapiere, C.; Montier, B.; "Structure and reactivity of spruce mechanical pulp lignins. Part II. Organosolv fractionation of lignins in a flow-through reactor". *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 1992, 12(3), 279-298.
- Park, B.D.; Riedl, B.; "C-13-NMR study on cure-accelerated phenol-formaldehyde resins with carbonates". *Journal of Applied Polymer Science*, 2000a, 77(4), 841-851.
- Park, B.D.; Riedl, B.; "C-13-NMR study on cure-accelerated phenol-formaldehyde resins with carbonates". *Journal of Applied Polymer Science*, 2000b, 77(6), 1284-1293.
- Park, B.D.; Riedl, B.; Hsu, E.W.; Shields, J.; "Differential scanning calorimetry of phenol-formaldehyde resins cure-accelerated by carbonates". *Polymer*, 2000c, 40(7), 1689-1699.
- Paszner, L.; Cho, J.H.; Behera, N.C.; "Catalysed aqueous Methanol Pulping". Part 1. XVIth Pacific Science Association Congress, 1987.
- Peng, W.; Riedl, B.; Barry, O.; "Study on the Kinetics of lignin methylation". *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 48, 1757-1763.
- Peng, W.; "Developpement de nouveaux adhesifs bases sur des derives de la lignine". Tesis Doctoral, Universidad de Laval, 1994.
- Peng, W.; Riedl, B.; "The chemorheology of phenol-formaldehyde thermoset resin and mixtures of the resin with lignin fillers". *Polymer*, 1994, 35(6), 1280-1286.
- Petru, J.; "CMAI publishes results of 2001 World Cumene/Phenol/Cyclohexane Analysis". Chemical Market Associates, Inc., 2001.
- Petty, G.; "Canadians pioneer a small-scale pulp mill". *Paper Technology*, 1989, 30(2), 10-13.
- Peyser, P.; Bascom, W.D.; "Kinetics of an anhydride-epoxy polymerization as determined by differential scanning calorimetry". *Analytical Calorimetry*, 1974, 3, 537-554.
- Piccolo, R.S.J.; Santos, F.; Frollini, E.; "Sugar cane bagasse lignin in resol-type resin: alternative application for lignin-phenol-formaldehyde resins". *Journal of Macromolecular Science*, 1997, A34(1), 153-164.
- Pielichowski, K.; Czub, P.; Pielichowski, J.; "The Kinetics of cure of epoxides and related sulphur compounds studied by dynamic DSC". *Polymer*, 2000, 41, 4381-4388.
- Pranda, J.; Brezny, R.; Kosick, M.; Micko, M.M.; "Structure and performance of Kraft lignin fractions as components in resole adhesives". *Tappi Journal*, 1991, 74(8), 176-182.
- Prime, R.B.; Sacher, E.; "Kinetics of epoxy cure. 2. System bisphenol-A diglycidyl ether/polyamide". *Polymer*, 1972, 13(9), 455-458.
- Prime, R.B.; "Differential scanning calorimetry of the epoxy cure reaction". *Polymer Engineering Science*, 1973, 13(5), 365-371.

- Prime, R.B.; Thermosets. In: Thermal Characterization of polymeric materials. Turi, E.A. (editor). New York, Academic Press, 1997.
- Provdar, T.; "Cure characterization in product research and development". *Journal of Coatings Technology*, 1989, 61(770), 33-50.
- Pye, E.K.; Lora, J.H.; "The Alcell Process. A proven alternative to Kraft Pulping". *Tappi Journal*, 1991, 74(3), 113-118.
- Ramis, X.; Salla, J.M.; "Effect of the inhibitor on the curing of an unsaturated polyester resin". *Polymer*, 1995, 36(18), 3511-3521.
- Ramis, X.; Salla, J.M.; "Time-temperature transformation (TTT) cure diagram of an unsaturated polyester resin". *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer physics*, 1997, 35, 371-388.
- Riedl, B.; Calvé, L.; Blanchette, L.; "Size-exclusion chromatography of spray-dried phenol-formaldehyde resins on different columns and solvent systems". *Holzforschung*, 1988, 42(5), 315-318.
- Riedl, B.; Kamdem, P.D.; "Some aspects of chemistry teaching and research in wood science". *Journal of Chemical Education*, 1990, 67(7), 543-548.
- Riesen, R.; Sommerauer, H.; "Curing of reaction molding resins studied by thermoanalytical methods". *American Laboratory*, 1983, 15(1), 30, 32, 34-37.
- Rodríguez, J.J.; García, F.; Cordero, T.; "Posibilidades de aprovechamiento de los residuos lignocelulósicos". *Ingeniería Química*, Mayo 1990, 191-197.
- Rodríguez, F.; Gilarranz, M.A.; Oliet, M.; Tijero, J.; "Pulping of lignocellulosics by organosolv processes". *Recent Research Developments in Chemical Engineering*, 1998, 2, 9-47.
- Rosu, D.; Mustata, F.; Cascaval, C.N.; "Investigation of the curing reactions of some multifunctional epoxy resins using differential scanning calorimetry". *Thermochimica Acta*, 2001, 370, 105-110.
- Rosu, D.; Cascaval, C.N.; Mustata, F.; Ciobanu, C.; "Cure kinetics of epoxy resins studied by non-isothermal DSC data". *Thermochimica Acta*, 2002, 383, 119-127.
- Salla, J.M.; Ramis, X.; "A kinetic study of the effect of three catalytic systems on the curing of an unsaturated polyester resin". *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 51(3), 453-462.
- Salla, J.M.; Ramis, X.; "Comparative study of the cure kinetics of an unsaturated polyester resin using different procedures". *Polymer Engineering Science*, 1996, 36(6), 835-851.
- Santos, F.; Curvelo, A.A.S.; "Kraft lignins in the synthesis of modified novolac resins". 6th Brazilian Symposium Chemical Lignins Wood Components, 2001, VII, 386-391.

Sarkanen, K.V.; Ludwing, C.A.; "Lignins-Occurrence, Formation, Structure and Reactions". Willey Interscience, New York, 1971.

Sarkanen, K.V.; "Acid-Catalyzed Delignification of Lignocellulosics in Organic Solvents". *Progress in Biomass Conversion*, 1980, 2, 127-144.

Sarkanen, K.V.; "Chemistry of solvent pulping". *Tappi Journal*, 1990, 73(10), 215-219.

Sarkar, S.; Adhikari, B.; "Lignin modified phenolic resin: synthesis optimisation, adhesive strength, and thermal stability". *Journal Adhesion Science Technology*, 2000, 14(9), 1179-1193.

Sebenik, A.; Vizovišek, I.; Lapanje, S.; "Determination of kinetic parameters for the reaction between phenol and formaldehyde by differential scanning calorimetry". *European Polymer Journal*, 1974, 10, 273-278.

Sellers, T.Jr.; "Plywood and Adhesive Technology". Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.

Sellers, T.Jr.; "Modification of phenolic resin with organosolv lignins and evaluation of strandboards made by the resin as binder". U.M.I. Dissertation Services, 1993.

Sellers, T.Jr.; Kim, M.G.; Miller, G.D.; Haupt, R.A.; Strickland, R.C.; "Comparison of strandboards made with phenol-formaldehyde resin and resins modified with TVA acid-hydrolysis lignin". *Forest Products Journal*, 1994a, 44(4), 63-68.

Sellers, T.Jr.; Lora, J.H.; Okuma, M.; "Organosolv-lignin modified phenolics as strandboard binder I. Organosolv lignin and modified phenolic resin". *Mokuzai Gakkaishi*, 1994b, 40(10), 1073-1078.

Sellers, T.Jr.; "Lignin-Adhesive Research for Wood Composites". *Forest and Wildlife Research Center*, 1995.

Sellers, T.Jr.; Miller, G.D.Jr.; "Evaluations of three adhesive systems for CCA-treated lumber". *Forest Products Journal*, 1997, 47(10), 73-76.

Serra, R.; Sempere, J.; Nomen, R.; "A new method for the kinetic study of thermoanalytical data: The non-parametric kinetics method". *Thermochimica Acta*, 1998, 316, 37-45.

Seubold, F.H.Jr.; Vaugham, W.E.; "Acid-catalyzed decomposition of cumene hydroperoxide". *Journal American Chemical Society*, 1953, 75, 3790-3792.

Singh, J.; Chawla, J.S.; "Modified phenolic resin for particle boards". *Research and Industry*, 1991, 36(3), 184-187.

Sjöström, E.; "Wood chemistry. Fundamentals and applications", Academic Press Inc., New York, 1981.

Sojka, S.A.; Wolfe, R.A.; Guenther, G.D.; "Formation of phenolic resins: mechanism and time dependence of the reaction of phenol and hexamethylenetetramine as studied by

carbon-13 nuclear magnetic resonance and Fourier Transform infrared spectroscopy". *Macromolecules*, 1981, 14(5), 1539-1543.

Sourour, S.; Kamal, M.R.; "Differential scanning calorimetry of epoxy cure: isothermal cure kinetics". *Thermochimica Acta*, 1976, 14(1-2,2), 41-59.

Van der Klashorst, G.H.; Cameron, F.A.; Pizzi, A.; "Lignin-based cold setting wood adhesives structural fingerjoints and glulam". *Holz als Roh und Werkstoff*, 1985, 43, 477-481.

Van Dooren, A.A.; Mueller, B.W.; "Effects of experimental variables on the determination of kinetic parameters with differential scanning calorimetry. II. Calculation procedure of Freeman and Carrol". *Thermochimica Acta*, 1983, 65(2-3), 269-284.

Vázquez, G.; Antorrena, G.; González, J.; "Acetic acid pulping of Eucalyptus globulus wood at atmospheric pressure". En: Biomass for Energy and Industry. Hall, D.O.; Grassi, G.; Scheer, H. (editors) Ponte Press, Bochum, 1994, 1189-1193.

Vázquez, G.; Antorrena, G.; González, J.; Mayor, J.; "Lignin-phenol-formaldehyde adhesives for exterior grade plywoods". *Bioresource Technology*, 1995, 51, 187-192.

Vázquez, G.; González, J.; Freire, S.; Antorrena, G.; "Effect of chemical modification of lignin on the gluebond performance of lignin-phenolic resins". *Bioresource Technology*, 1997, 60, 191-198.

Venter, J.S.M.; Van der Klashorst, G.H.; "The Recovery of By-products and Pulping Chemicals from Industrial Soda Bagasse Spent Liquors". In *Tappi environmental Conference*, Portland, 1987.

Vian, O.A.; Cartagena, M.C.; "Introducción a la Química Industrial". Segunda edición. Editorial Reverté, S.A., 1996.

Von Euler, H.; Adler, E.; Cedwall, J.O.; Törngren, O.; "The formation of phenol-formaldehyde resins. X. The mechanism of the hardening of resols: hardening of p-hydroxymesityl alcohol". *Arkiv foer Kemi, Mineralogi, och Geologi*, 1942, 15A (7), 11-17.

Vyazovkin, S.; Wight, C.A.; "Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data". *Thermochimica Acta*, 1999, 340-341, 53-68.

Waage, S.K.; Gardner, D.J.; Elder, T.J.; "The effects of fillers and extenders on the cure properties of phenol-formaldehyde resin as determined by the application of thermal techniques". *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, 42, 273-278.

Wallis, A.F.A.; "Reaction of lignin model compounds with ethanolamine". *Cellulose Chemistry and Technology*, 1976, 10(3), 345-355.

Wang, X.M.; Riedl, B.; Christiansen, A.W.; Geimer, R.L.; "The effects of temperature and humidity on phenol-formaldehyde resin bonding". *Wood Science Technology*, 1995, 29(4), 253-266.

Wennerblom, A.B.; Karlsson, A.H.; "Process for preparation of lignin resin". 1976, U.S. Patent 3,940,352.

Williamson, P.N.; "Repap's ALCELL process: How it works and what it offers". *Pulp and Paper*, 1987, 88(12), 47-49.

Woerner, D.L.; McCarthy, J.L.; "Ultrafiltration of Kraft black liquor". *AIChE Symposium Series*, 1984, 80(232), 25-33.

Woerner, D.L.; McCarthy, J.L.; "The effect of manipulable variables on fractionation by ultrafiltration". *AIChE Symposium Series*, 1986, 82(248), 77-86.

Woodbrey, J.C.; Higginbottom, H.P.; Culbertson, H.M.; "Proton magnetic resonance study on the structures of phenol-formaldehyde resins". *Journal of Polymer Science*, 1965, 3, 1079-1106.

Wooten, A.L.; Sellers, T.Jr.; Tahir; P.Md.; "Reaction of formaldehyde with lignin". *Forest Products Journal*, 1988, 38(6),45-46.

Yang, Y.S.; Lee, L.J.; "Rheometric studies of unsaturated polyester resins". *Polymer Process Engineering*, 1987, 5(3-4), 327-356.

Yeddanapalli, L.M.; Francies, D.J.; "Kinetics and mechanism of the alkali-catalyzed condensation of o- and p-methylol phenols by themselves and with phenol". *Makromolekulare Chemie*, 1962, 55, 74-86.

Young, J.; "Commercial Organocell Process come online al Kelhem Mill". *Pulp and Paper*, 1992, 66(9), 99-102.

Ysbrandy, R.E.; Sanderson, R.D.; Gerischer, G.F.R.; "Adhesives from autohydrolysis bagasse lignin. Part I". *Holzforschung*, 1992a, 46(3), 249-252.

Ysbrandy, R.E.; Sanderson, R.D.; Gerischer, G.F.R.; "Adhesives from autohydrolysis bagasse lignin. Part II". *Holzforschung*, 1992b, 46(3), 253-256.

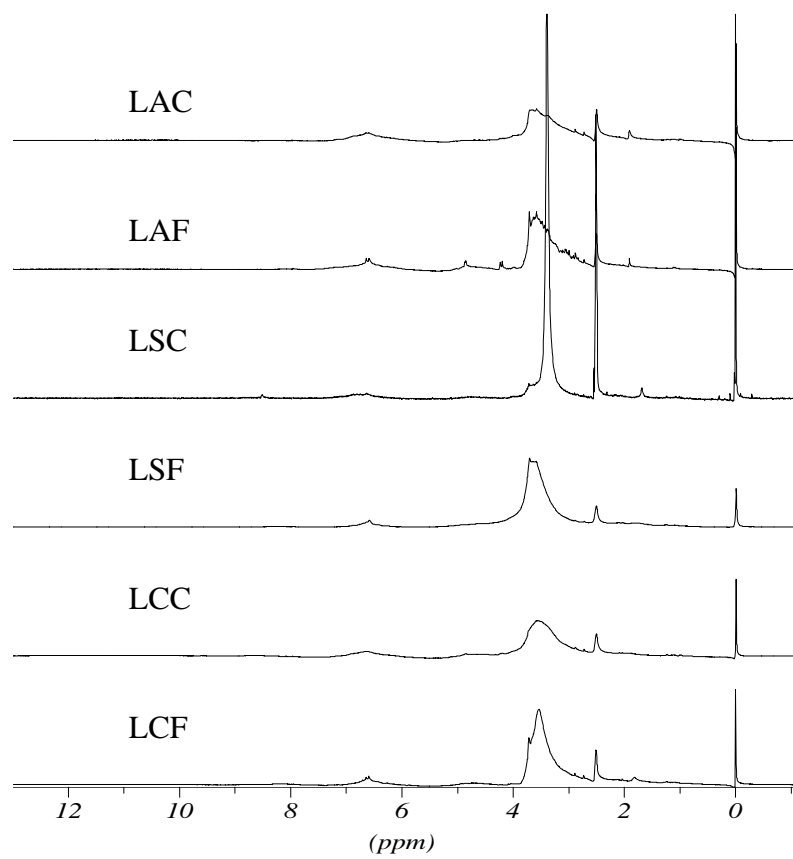
Zetterlund, P.B.; Johnson, A.F.; "A new method for the determination of the Arrhenius constants for the cure process of unsaturated polyester resins based on a mechanistic model". *Thermochimica Acta*, 1996, 289, 209-221.

Zvetkov, V.L.; "Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines. I. Non-isothermal kinetic study of the reaction of DGEBA with m-phenylene diamine". *Polymer*, 2001, 42, 6687-6697.

APÉNDICE I

APÉNDICE IA

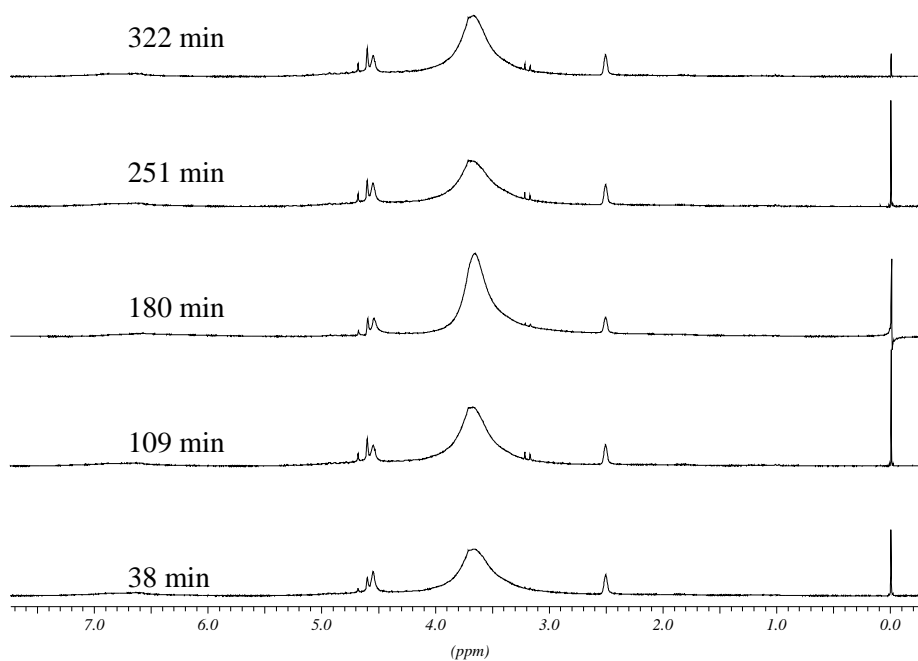
Se muestra los espectros de los seis lignosulfonatos caracterizados por ^1H RMN.



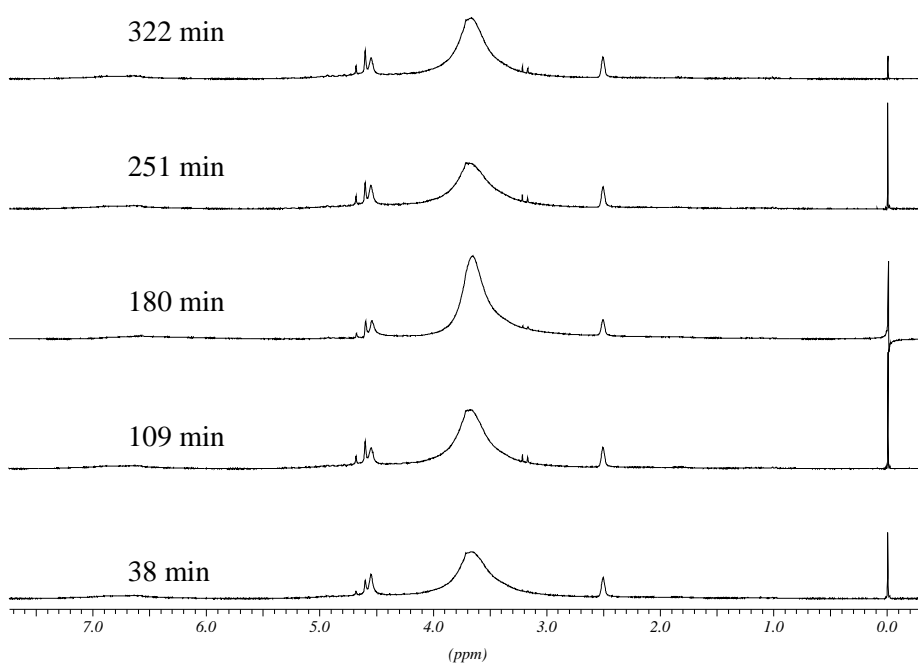
APÉNDICE IB

En el Apéndice IB se recogen los espectros de ^1H RMN y FTIR de la lignina modificada por hidroximetilación.

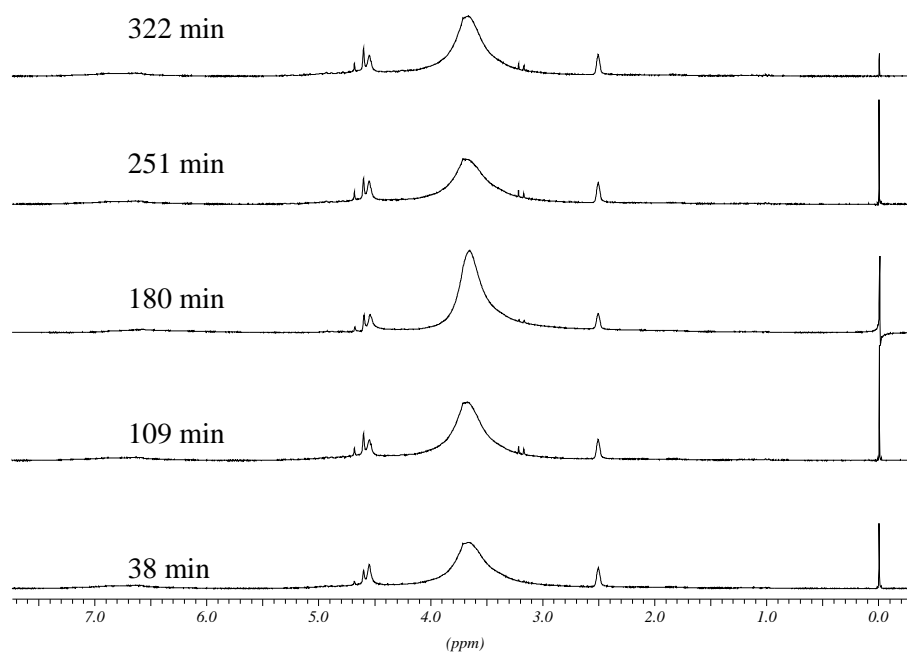
Experimento 1: $T=45\text{ }^\circ\text{C}$, $S/L=0,675$ y $F/L=1,3$.



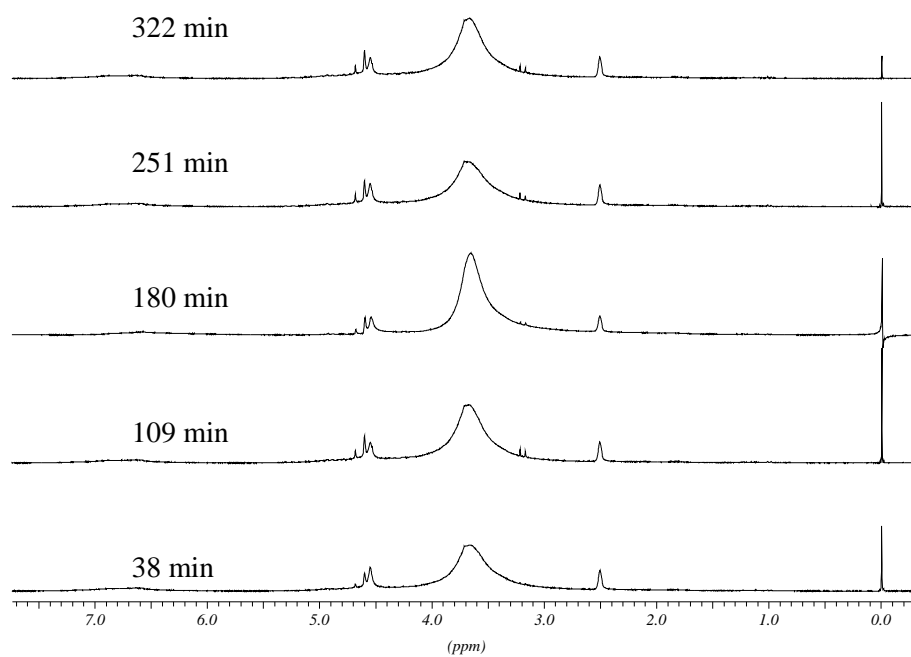
Experimento 2: $T=35\text{ }^\circ\text{C}$, $S/L=0,55$ y $F/L=1,0$.



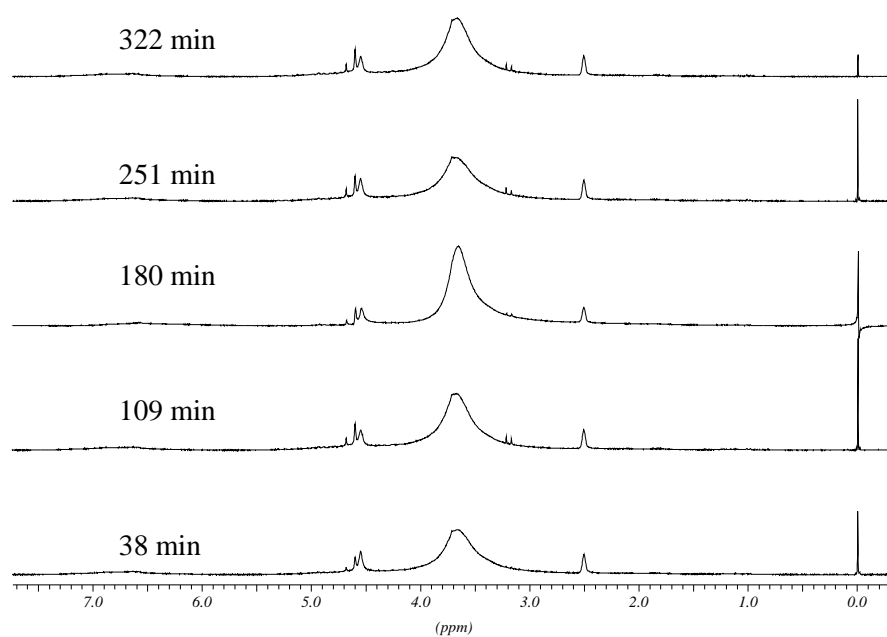
Experimento 3: $T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,8$ y $F/L=1,0$.



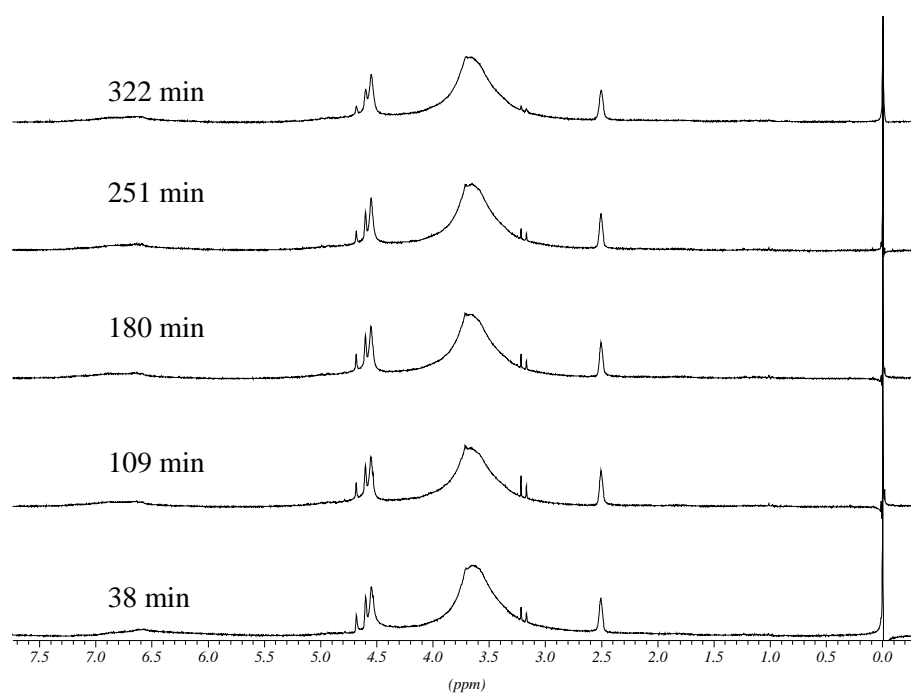
Experimento 4: $T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,55$ y $F/L=1,6$.



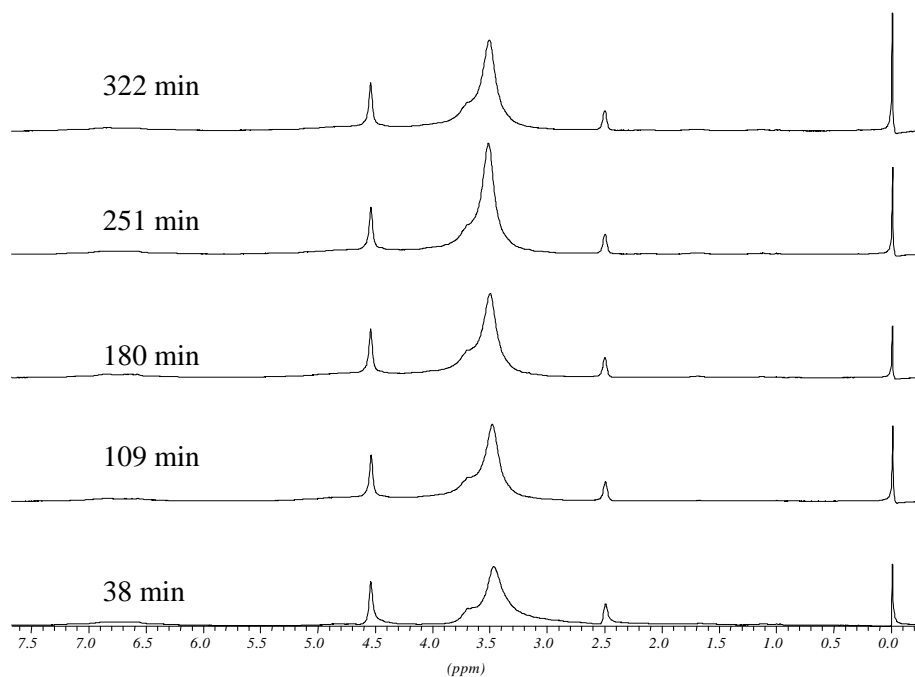
Experimento 5: $T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,8$ y $F/L=1,6$.



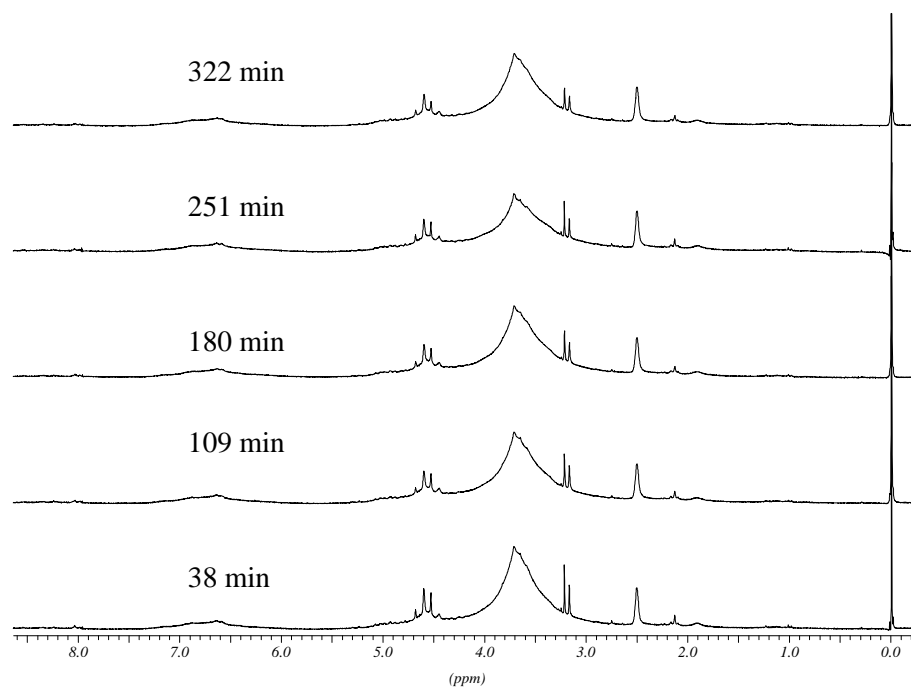
Experimento 6: $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,675$ y $F/L=1,3$.



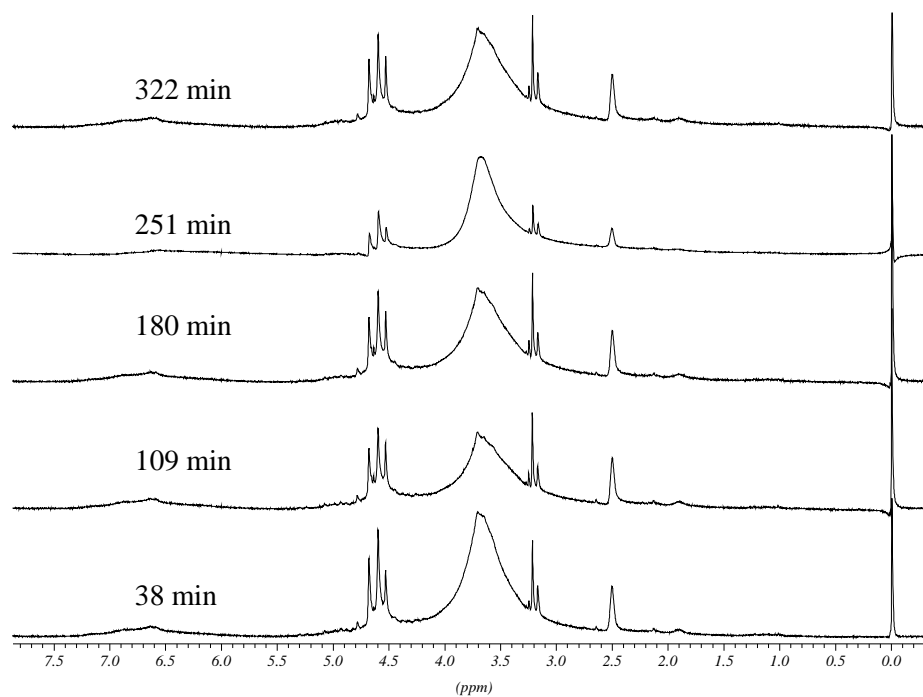
Experimento 7: $T=55\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,8$ y $F/L=1,0$.



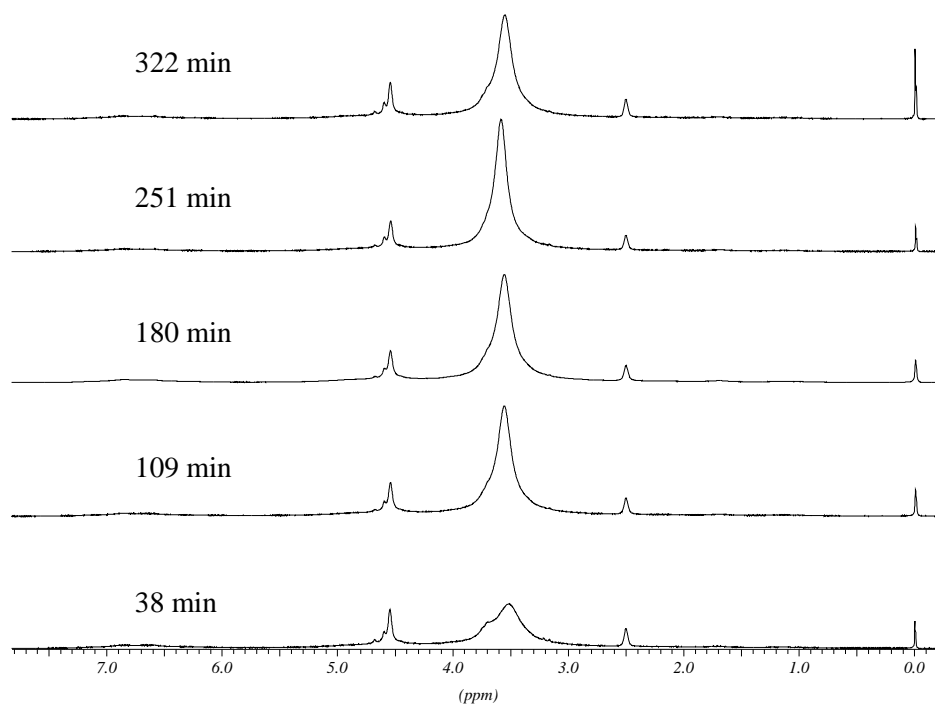
Experimento 8: $T=55\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,55$ y $F/L=1,0$.



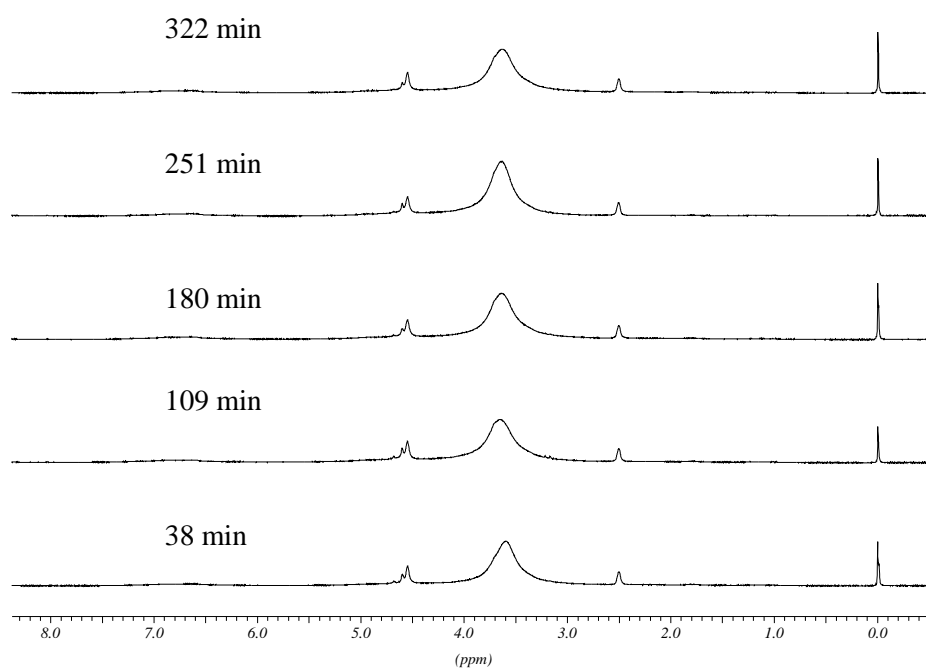
Experimento 9: $T=55\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,55$ y $F/L=1,6$.



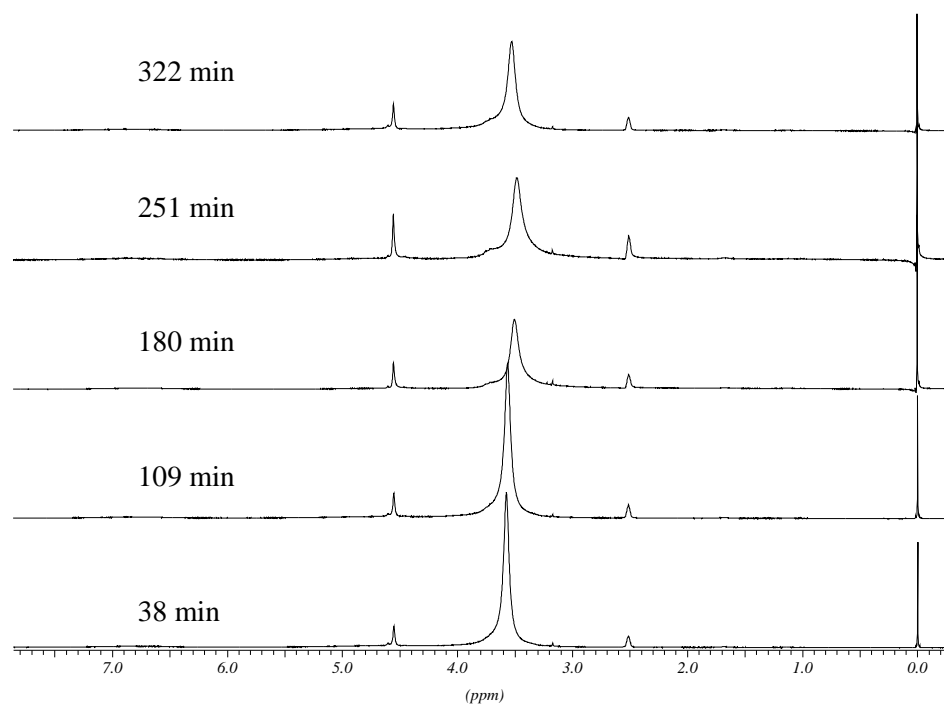
Experimento 10: $T=55\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,8$ y $F/L=1,6$.



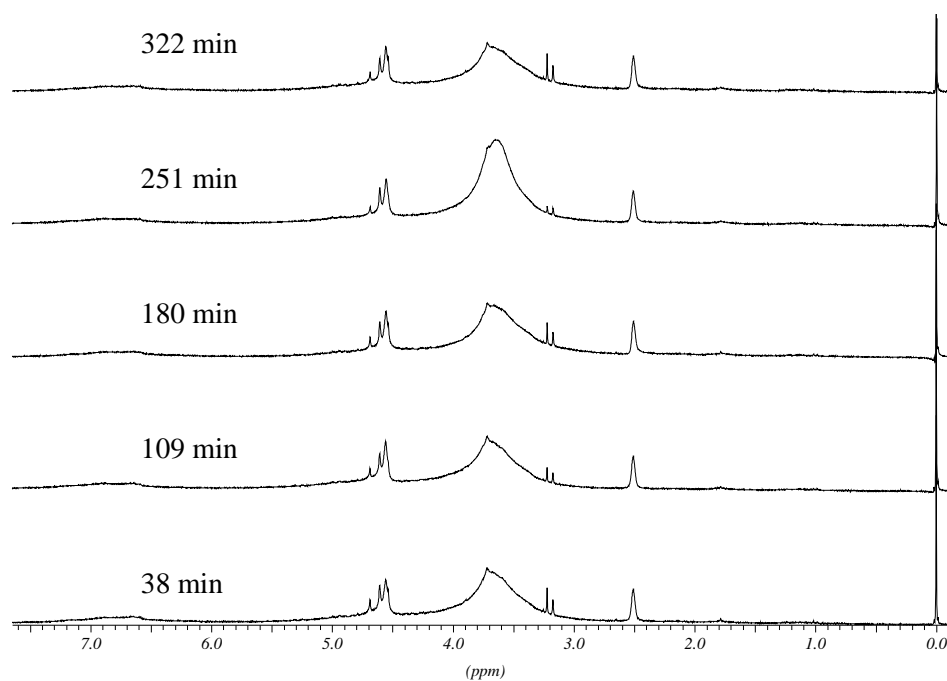
Experimento 11: $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,675$ y $F/L=1,3$.



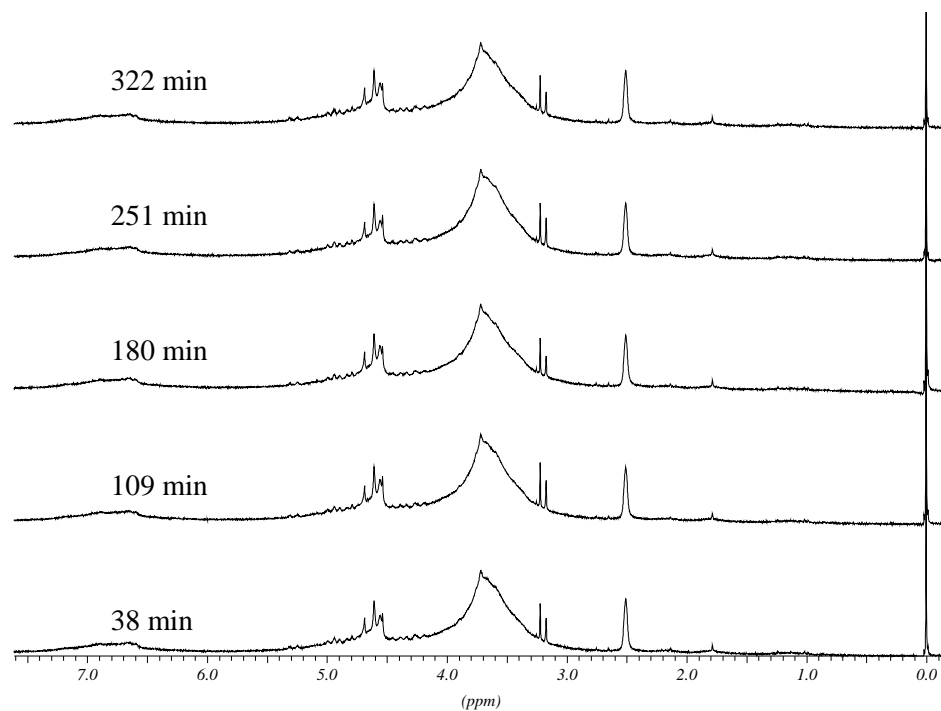
Experimento 12: $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,925$ y $F/L=1,3$.



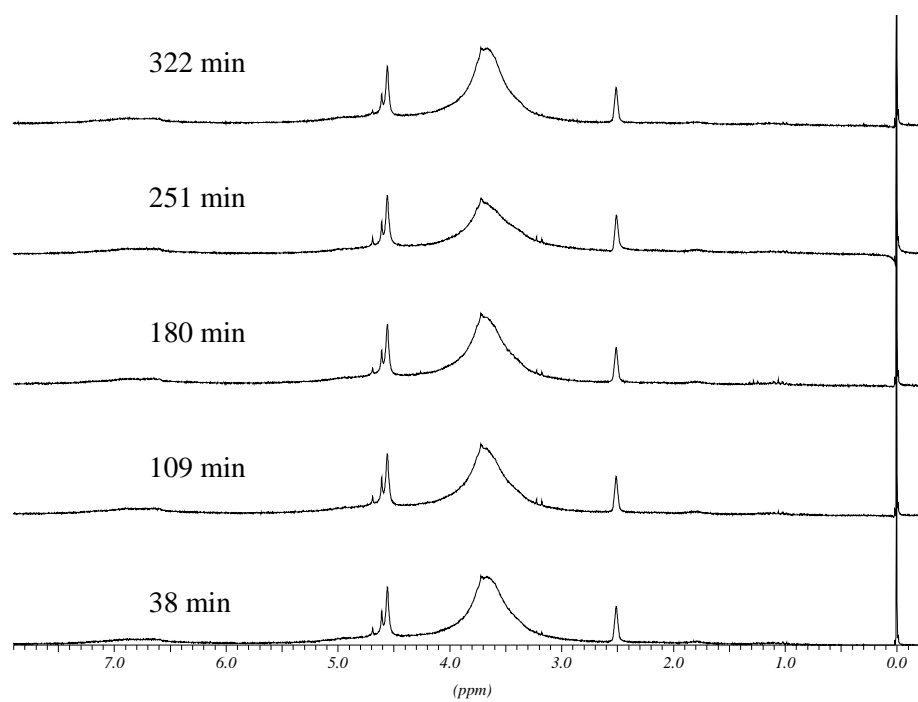
Experimento 13: $T=65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,675$ y $F/L=1,3$.



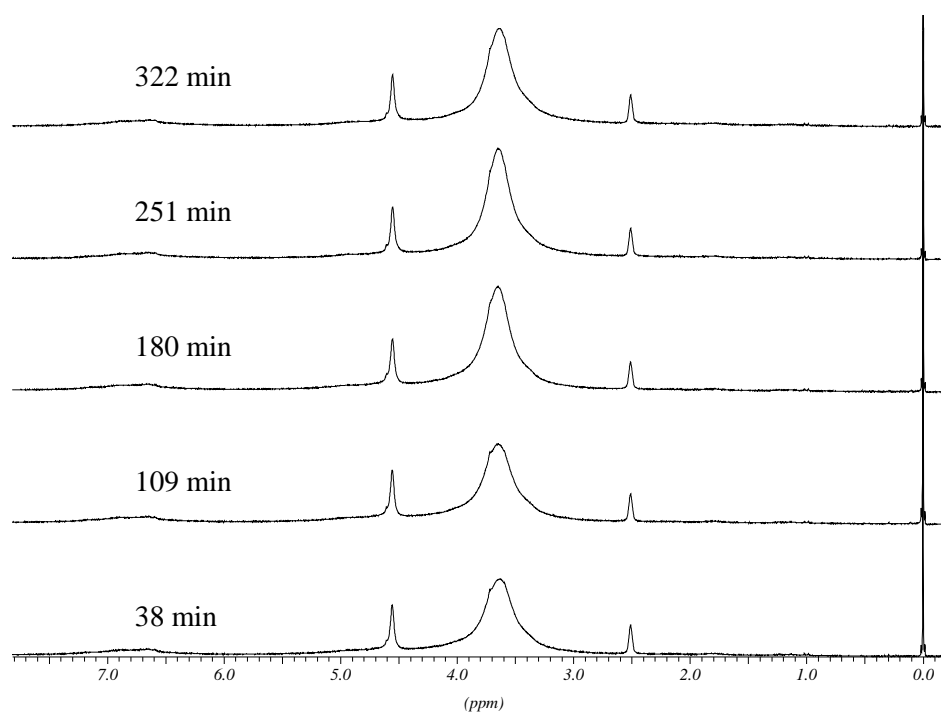
Experimento 14: $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,675$ y $F/L=1,3$.



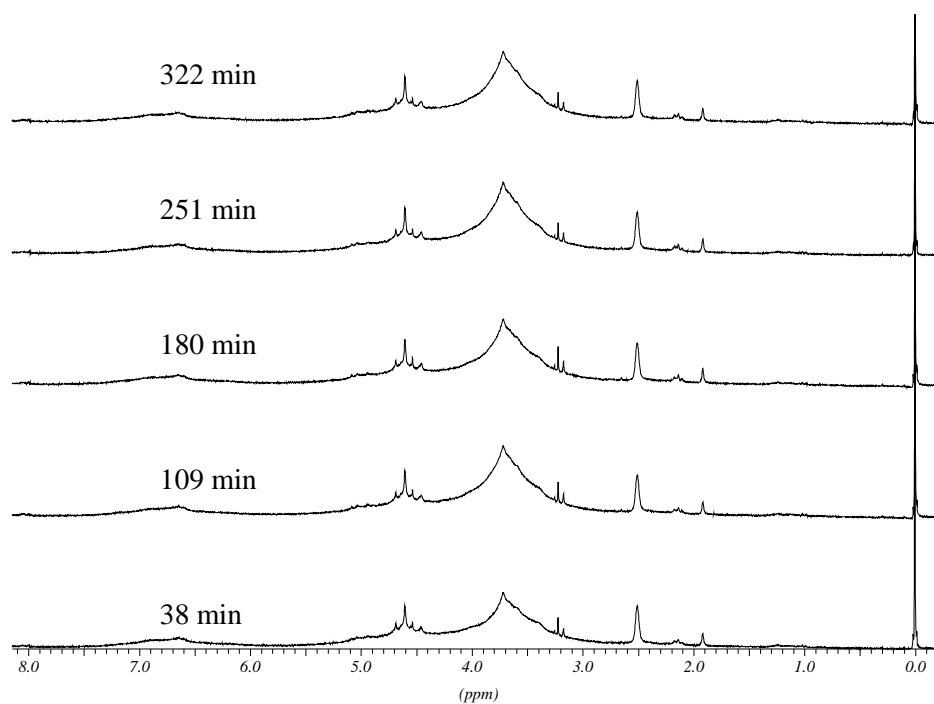
Experimento 15: $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,675$ y $F/L=1,9$.



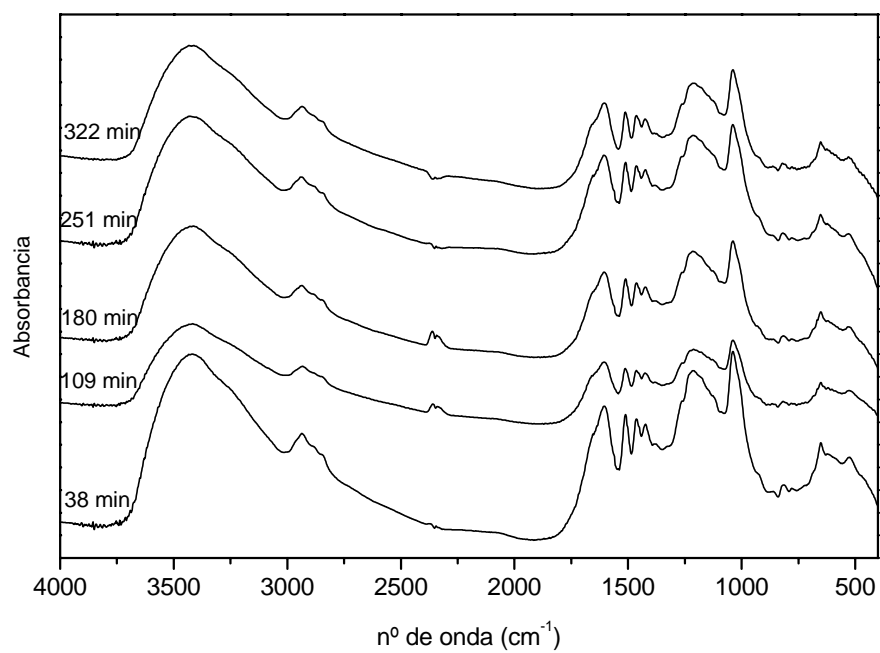
Experimento 16: $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,675$ y $F/L=0,7$.



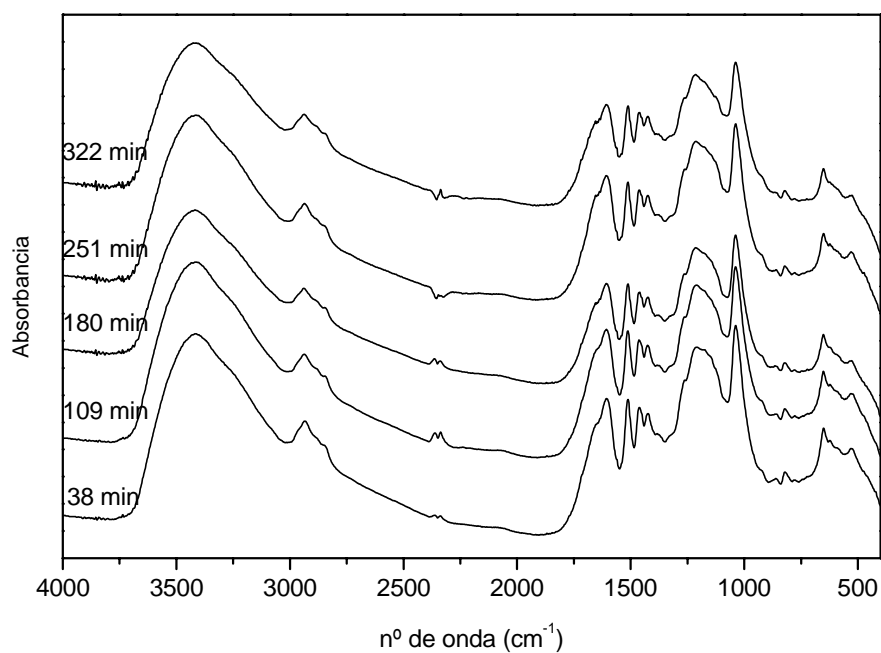
Experimento 17: T=45 °C, S/L=0,425 y F/L=1,3.



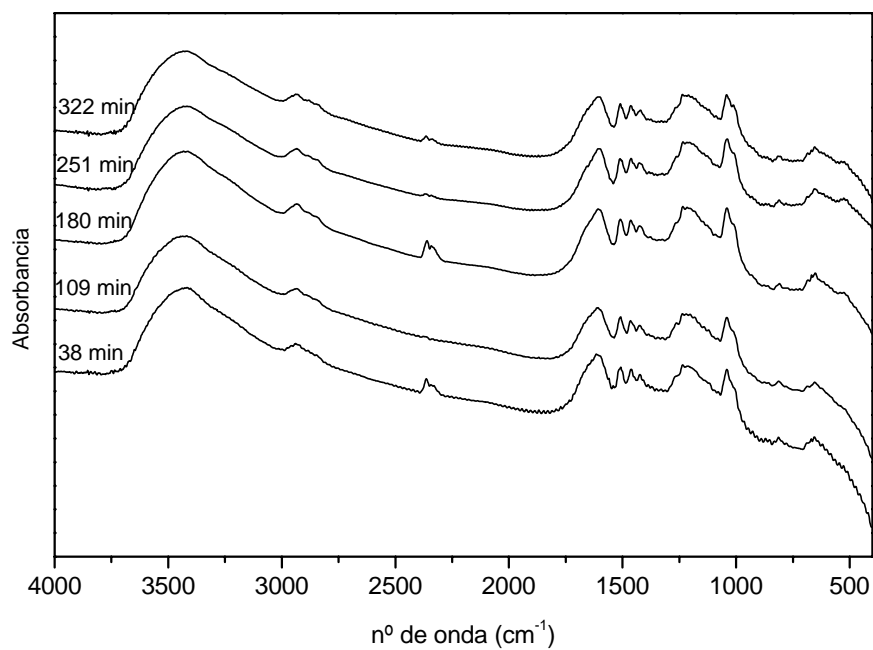
Experimento 1: T=45 °C, S/L=0,675 y F/L=1,3.



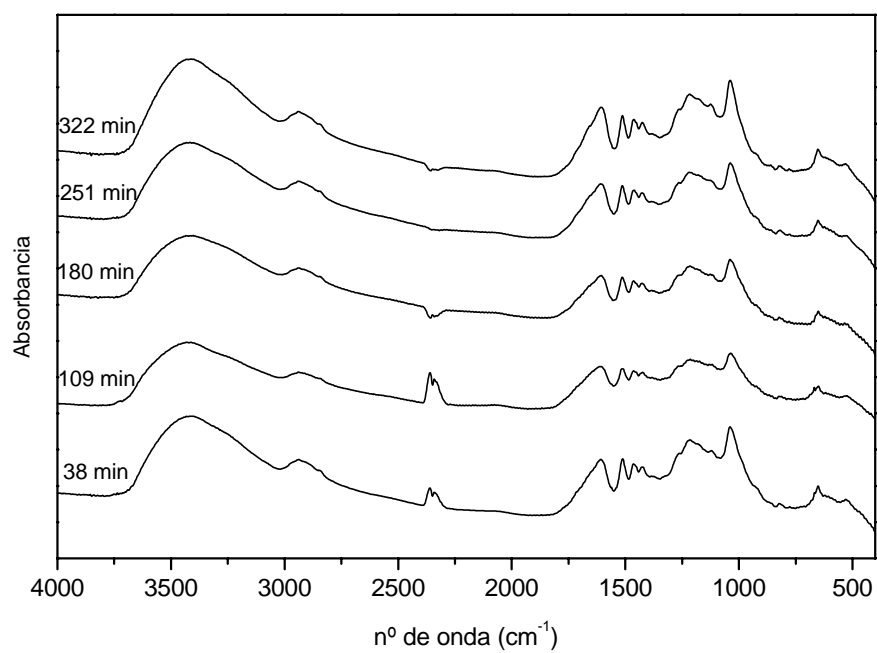
Experimento 2: $T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,55$ y $F/L=1,0$.



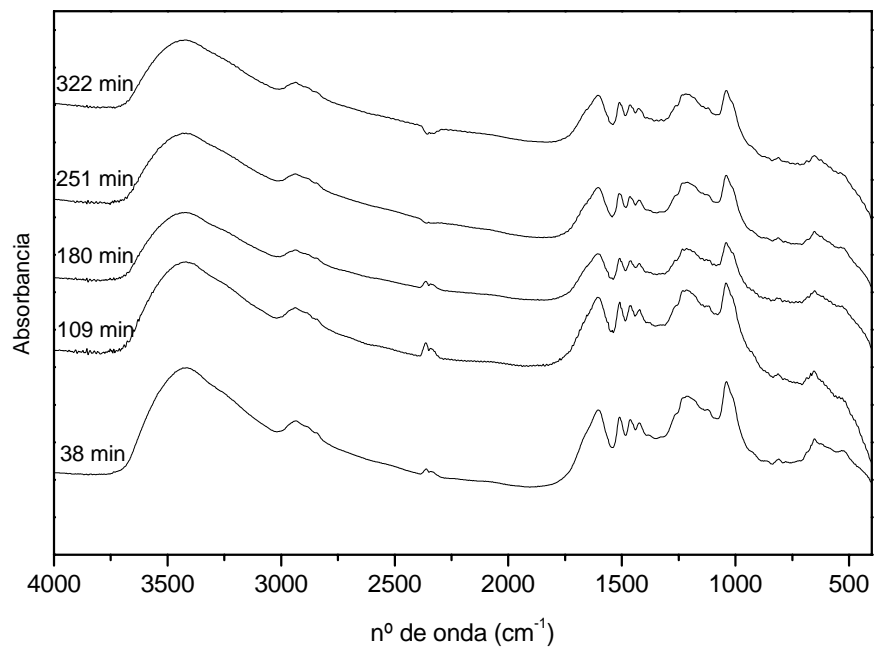
Experimento 3: $T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,8$ y $F/L=1,0$.



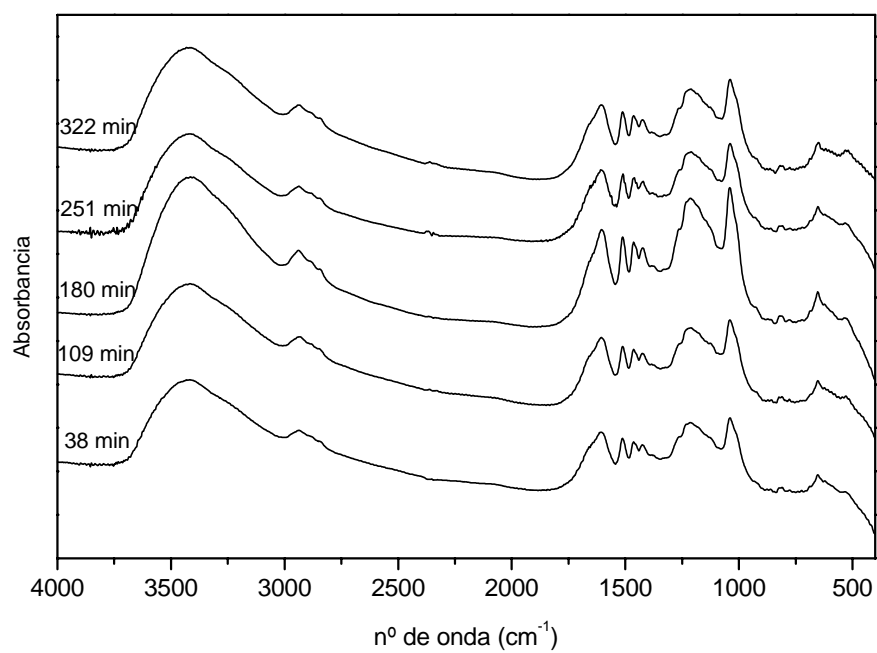
Experimento 4: $T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,55$ y $F/L=1,6$.



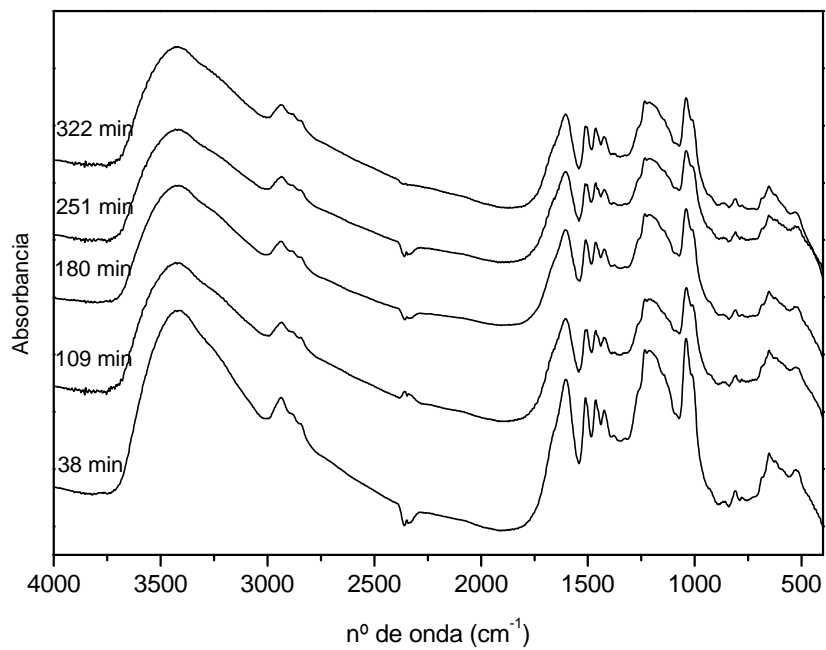
Experimento 5: $T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,8$ y $F/L=1,6$.



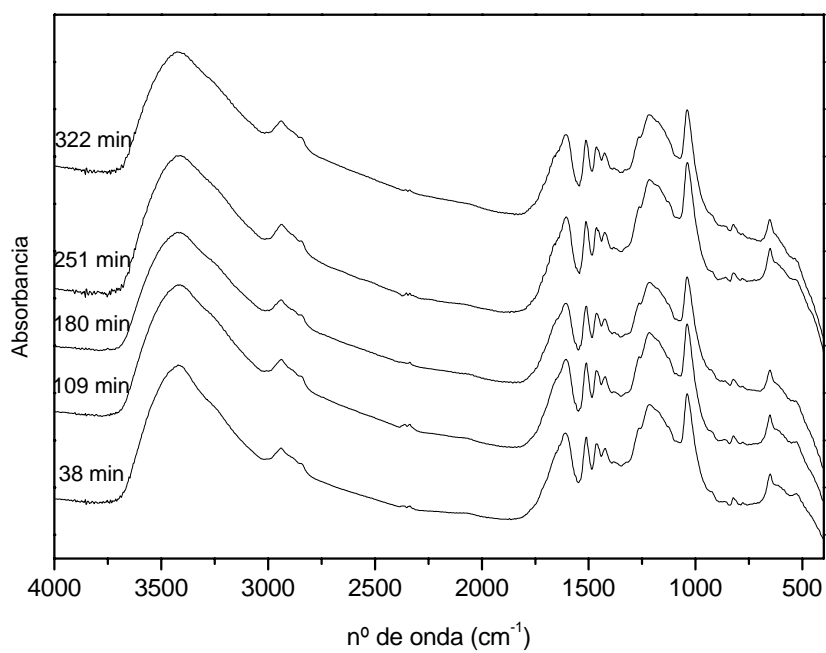
Experimento 6: $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,675$ y $F/L=1,3$.



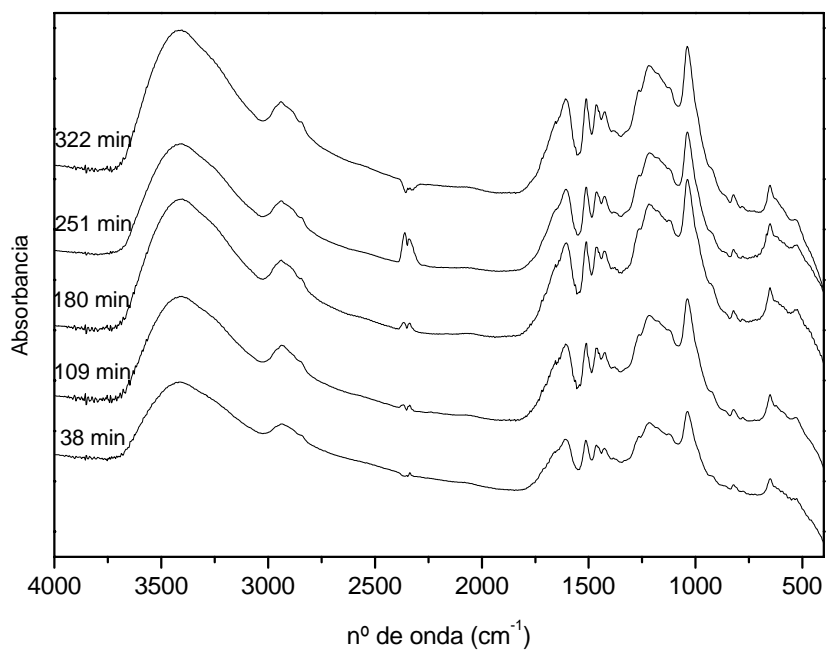
Experimento 7: $T=55\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,8$ y $F/L=1,0$.



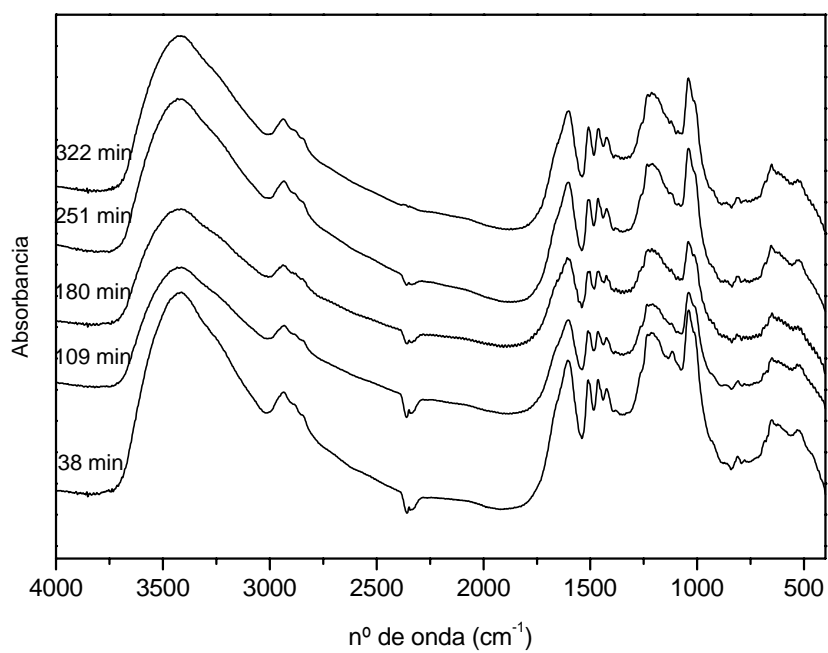
Experimento 8: $T=55\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,55$ y $F/L=1,0$.



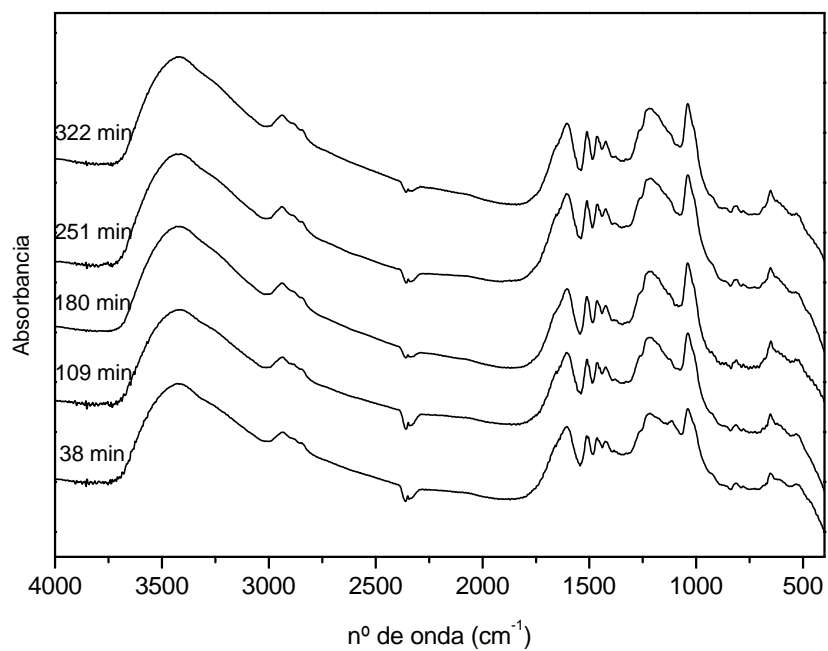
Experimento 9: $T=55\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,55$ y $F/L=1,6$.



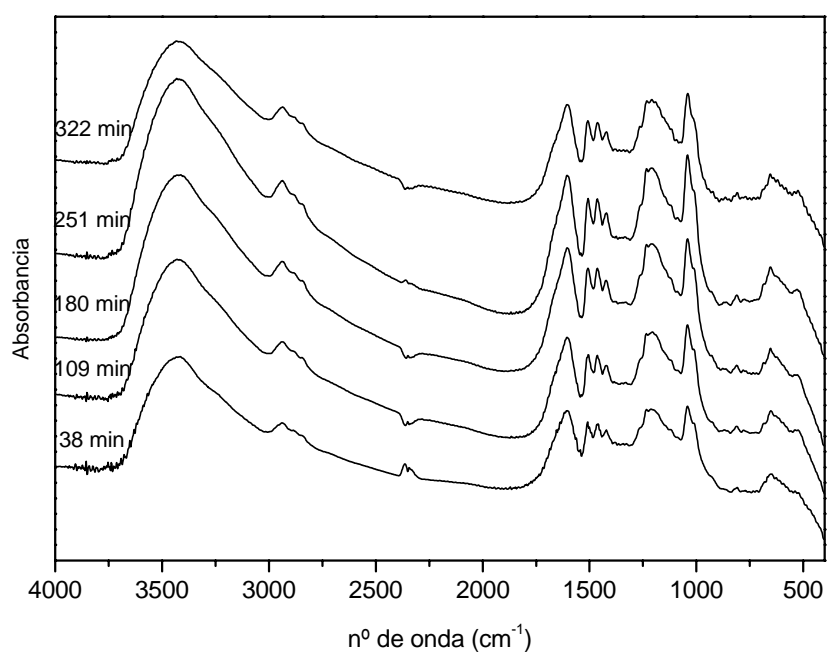
Experimento 10: $T=55\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,8$ y $F/L=1,6$.



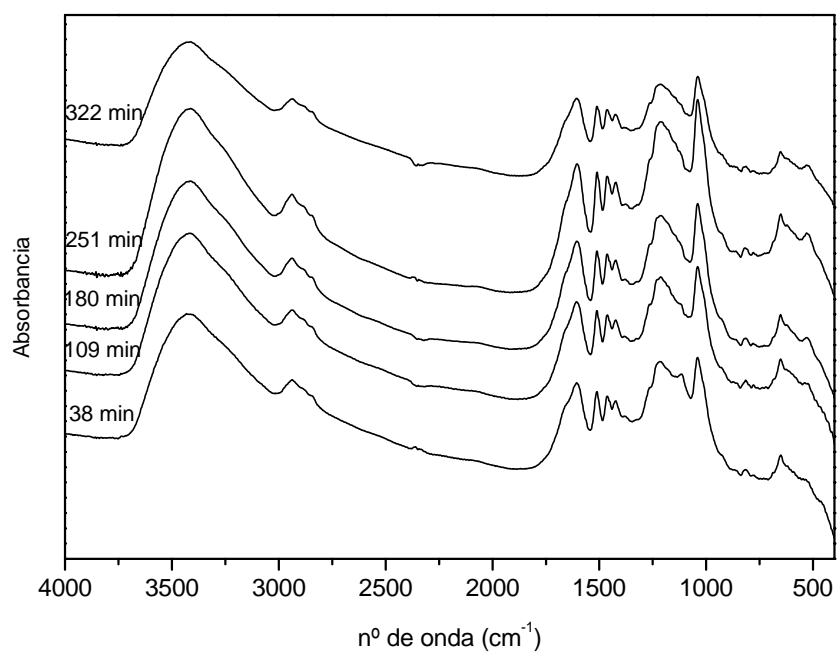
Experimento 11: $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,675$ y $F/L=1,3$.



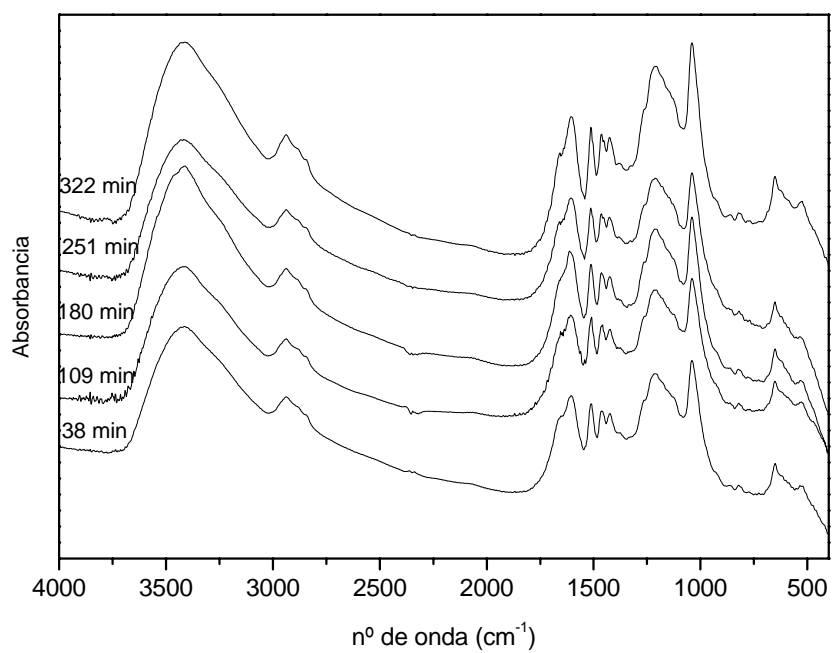
Experimento 12: $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,925$ y $F/L=1,3$.



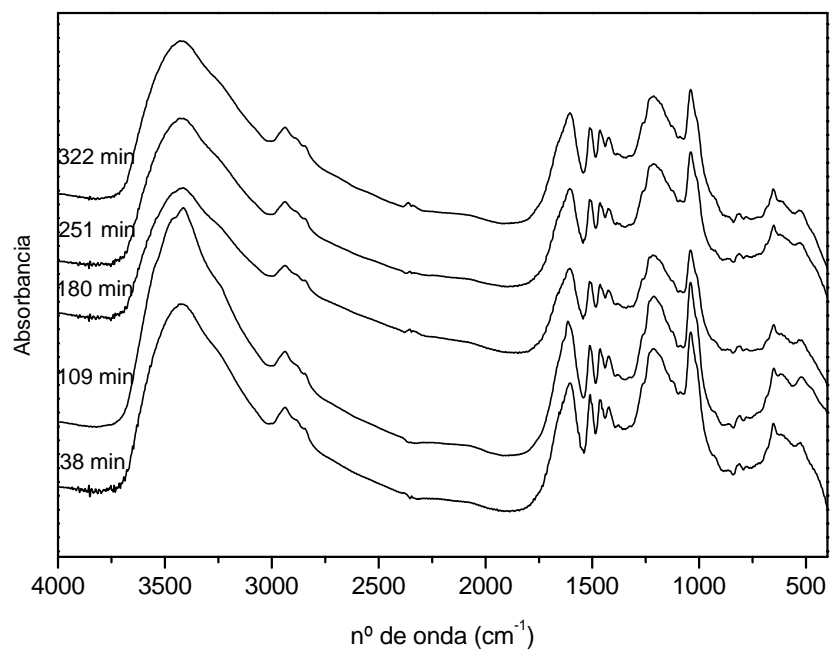
Experimento 13: $T=65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,675$ y $F/L=1,3$.



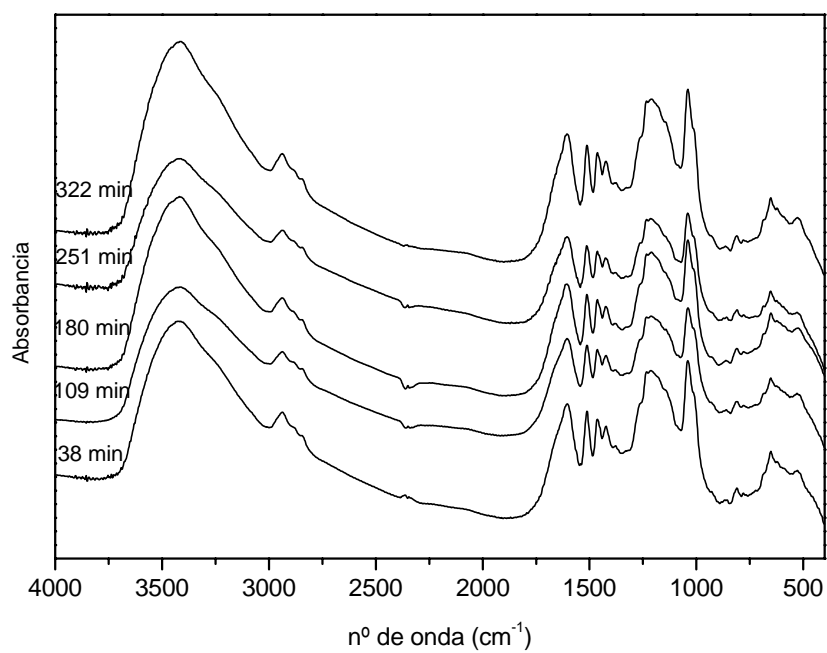
Experimento 14: $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,675$ y $F/L=1,3$.



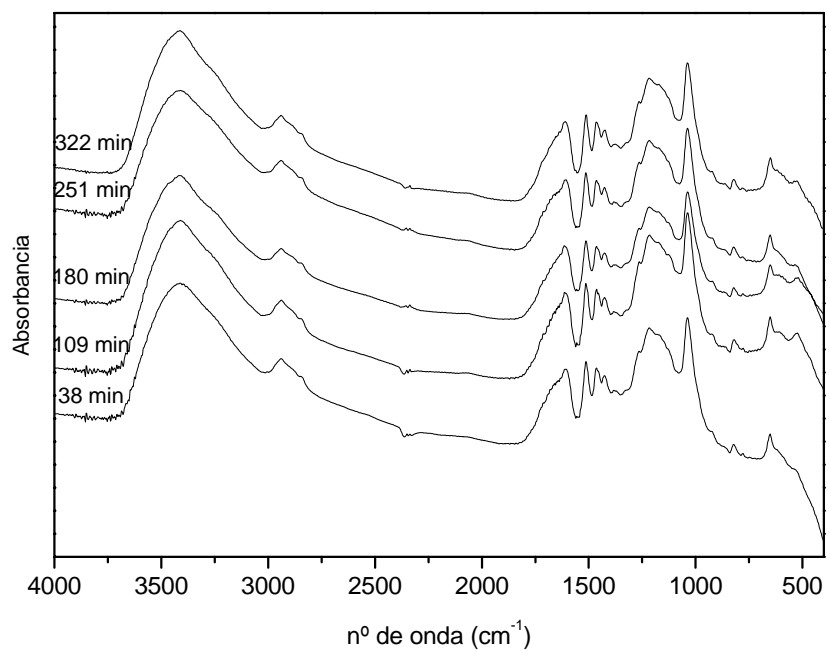
Experimento 15: $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,675$ y $F/L=1,9$.



Experimento 16: $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,675$ y $F/L=0,7$.



Experimento 17: $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/L=0,425$ y $F/L=1,3$.



APÉNDICE IC

En este apéndice se recoge los resultados del tratamiento estadístico de los cromatogramas obtenidos por GPC del lignosulfonato amónico de conífera hidroximetilado.

MUESTRA	M_n (Da)	M_w (Da)	M_z (Da)	M_w / M_n
E1 t=38 min	9.661	221.451	1.184.162	22,92
E1 t=109 min	9.596	213.469	1.135.074	22,24
E1 t=180 min	9.583	248.610	1.274.402	25,94
E1 t=251 min	9.875	195.880	1.075.077	19,83
E1 t=322 min	10.213	354.344	1.586.537	34,69
E2 t=38 min	8.615	172.776	1.023.156	20,05
E2 t=109 min	8.401	166.083	984.545	19,77
E2 t=180 min	8.442	167.254	985.226	19,81
E2 t=251 min	8.551	167.031	978.095	19,53
E2 t=322 min	8.651	168.205	984.296	19,44
E3 t=38 min	9.341	199.575	1.099.306	21,36
E3 t=109 min	10.655	288.450	1.389.631	27,07
E3 t=180 min	9.618	206.193	1.126.016	21,43
E3 t=251 min	9.572	195.208	1.072.418	20,39
E3 t=322 min	9.724	232.086	1.220.725	23,86
E4 t=38 min	8.678	202.576	1.159.822	23,34
E4 t=109 min	8.565	174.264	1.018.761	20,34
E4 t=180 min	8.175	177.462	1.026.971	21,70
E4 t=251 min	8.356	168.926	996.903	20,21
E4 t=322 min	8.365	177.282	1.033.935	21,19
E5 t=38 min	8.522	165.306	970.881	19,39
E5 t=109 min	8.411	152.495	900.496	18,13
E5 t=180 min	8.616	168.147	977.704	19,51
E5 t=251 min	8.250	158.525	926.670	19,21
E5 t=322 min	8.909	175.385	998.181	19,68
E6 t=38 min	8.697	166.378	973.358	19,12
E6 t=109 min	9.048	191.032	1.082.007	21,11
E6 t=180 min	9.680	178.842	1.006.437	18,47
E6 t=251 min	10.442	246.634	1.267.669	23,61
E6 t=322 min	10.126	235.179	1.232.144	23,22

E: número de experimento.

MUESTRA	M_n (Da)	M_w (Da)	M_z (Da)	M_w / M_n
E7 t=38 min	10.042	200.999	1.095.565	20,01
E7 t=109 min	11.016	276.780	1.336.938	25,12
E7 t=180 min	10.456	215.981	1.127.359	20,65
E7 t=251 min	10.618	222.284	1.140.882	20,93
E7 t=322 min	10.777	214.582	1.100.945	19,91
E8 t=38 min	8.685	205.589	1.139.353	23,67
E8 t=109 min	8.835	219.604	1.189.009	24,85
E8 t=180 min	8.696	189.765	1.068.610	21,82
E8 t=251 min	8.524	193.613	1.078.661	22,71
E8 t=322 min	8.956	195.952	1.080.677	21,87
E9 t=38 min	8.561	163.489	973.304	19,09
E9 t=109 min	9.133	171.546	996.229	18,78
E9 t=180 min	9.367	192.611	1.059.222	20,56
E9 t=251 min	10.057	203.372	1.096.616	20,22
E9 t=322 min	10.162	214.670	1.133.153	21,12
E10 t=38 min	9.943	198.049	1.085.291	19,92
E10 t=109 min	10.395	221.515	1.162.185	21,30
E10 t=180 min	10.161	244.474	1.240.945	24,06
E10 t=251 min	9.992	223.216	1.148.480	22,34
E10 t=322 min	10.491	239.027	1.197.139	22,78
E11 t=38 min	11.053	335.189	1.533.568	30,32
E11 t=109 min	9.456	225.677	1.188.905	23,86
E11 t=180 min	9.726	244.848	1.282.142	25,17
E11 t=251 min	9.599	216.981	1.158.767	22,60
E11 t=322 min	9.962	290.971	1.427.012	29,20
E12 t=38 min	9.349	175.784	995.014	18,80
E12 t=109 min	9.617	183.073	1.016.679	19,03
E12 t=180 min	9.907	185.570	1.013.042	18,73
E12 t=251 min	10.706	220.146	1.137.199	20,56
E12 t=322 min	9.930	177.880	975.073	17,91

E: número de experimento.

MUESTRA	M_n (Da)	M_w (Da)	M_z (Da)	M_w / M_n
E13 t=38 min	8.475	173.532	983.947	20,47
E13 t=109 min	9.678	212.116	1.108.442	21,91
E13 t=180 min	10.463	235.900	1.176.613	22,54
E13 t=251 min	10.828	259.655	1.243.790	23,98
E13 t=322 min	9.565	282.775	1.327.339	29,56
E14 t=38 min	8.241	161.377	956.938	19,58
E14 t=109 min	9.041	164.806	974.055	18,22
E14 t=180 min	8.828	154.214	917.459	17,46
E14 t=251 min	8.888	162.215	960.557	18,25
E14 t=322 min	8.879	157.932	935.462	17,78
E15 t=38 min	11.734	423.032	1.770.273	36,05
E15 t=109 min	11.018	292.045	1.419.689	26,50
E15 t=180 min	11.419	376.312	1.640.438	32,95
E15 t=251 min	11.547	326.484	1.517.187	28,27
E15 t=322 min	12.003	357.037	1.585.053	29,74
E16 t=38 min	8.782	173.055	989.091	19,70
E16 t=109 min	8.674	194.202	1.068.448	22,38
E16 t=180 min	9.161	181.085	1.004.173	19,76
E16 t=251 min	9.158	191.919	1.059.662	20,95
E16 t=322 min	9.077	188.825	1.045.142	20,80
E17 t=38 min	8.491	183.368	1.062.291	21,59
E17 t=109 min	8.481	178.765	1.039.175	21,07
E17 t=180 min	8.504	174.711	1.018.903	20,54
E17 t=251 min	8.666	180.820	1.043.319	20,86
E17 t=322 min	8.447	181.130	1.040.895	21,44

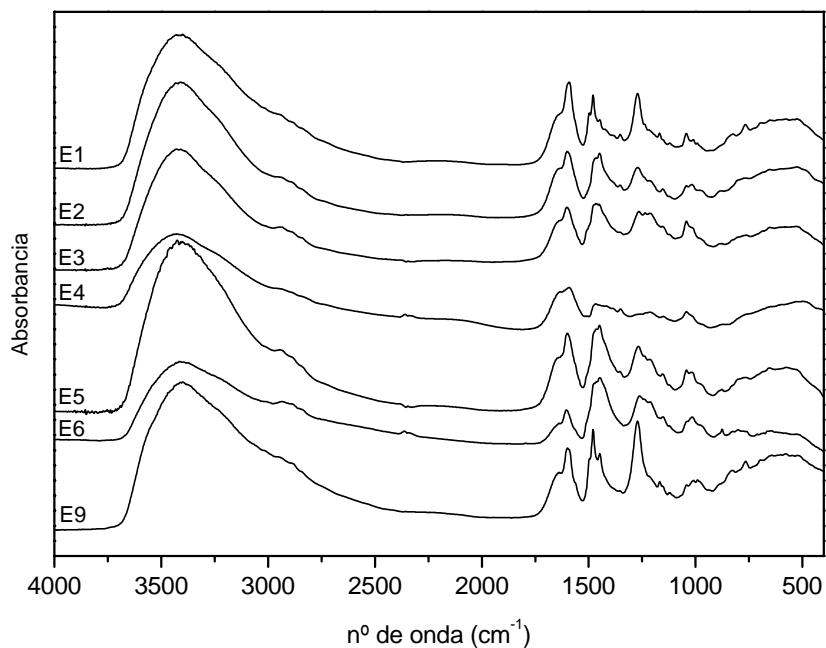
E: número de experimento.

APÉNDICE II

APÉNDICE IIA

Se recogen los espectros de las resinas ligno-fenol-formaldehído realizados mediante la técnica de FTIR.

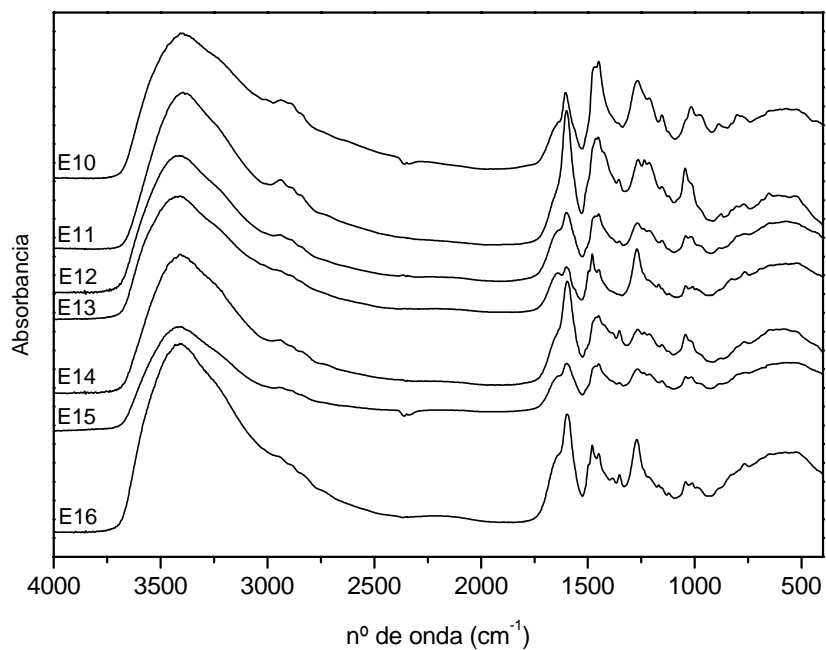
Espectros* de FTIR del experimento 1 al 9 y sus condiciones de operación.



Nº experimento	F/PL	S/PL	L (%)
E1	1,6	0,8	45
E2	3,0	0,8	25
E3	1,6	0,4	45
E4	3,5	0,6	35
E5	2,3	0,6	35
E6	1,6	0,4	25
E9	1,6	0,8	25

*Exceptuando los experimentos 7 y 8 por ser resinas sólidas.

Espectros* de FTIR del experimento 10 al 17 y sus condiciones de operación.



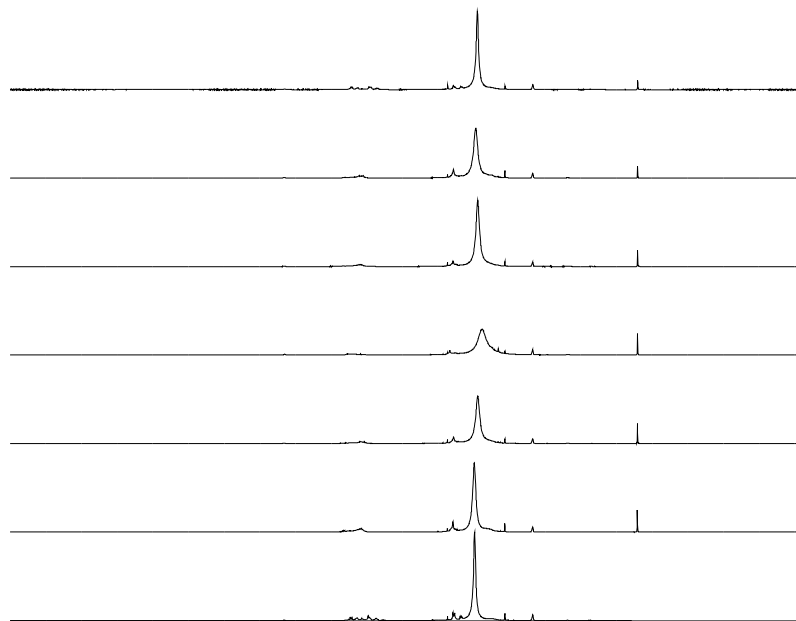
Nº experimento	F/PL	S/PL	L (%)
E10	2,3	0,6	18,2
E11	2,3	0,6	51,8
E12	2,3	0,6	35
E13	1,1	0,6	35
E14	3,0	0,8	45
E15	2,3	0,6	35
E16	2,3	0,94	35

*Exceptuando el experimento 17 por ser una resina sólida.

APÉNDICE IIB

Se recogen los espectros de las resinas ligno-fenol-formaldehído realizados mediante la técnica de RMN.

Espectros* de ^1H y ^{13}C RMN del experimento 1 al 9.



APÉNDICE III

Datos obtenidos mediante DSC dinámico para la resina ligno-resol.

Termograma: 2 °C/min.

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
0	0.0000	29.8823	30.0000	-4.3278
69	69.0000	32.2900	32.3000	-0.3622
138	138.0000	34.5925	34.6000	-0.2697
207	207.0000	36.8938	36.9000	-0.2212
276	276.0000	39.1946	39.2000	-0.1879
345	345.0000	41.4955	41.5000	-0.1557
414	414.0000	43.7963	43.8000	-0.1280
483	483.0000	46.0971	46.1000	-0.0995
552	552.0000	48.3979	48.4000	-0.0686
621	621.0000	50.6987	50.7000	-0.0395
690	690.0000	52.9996	53.0000	-0.0107
759	759.0000	55.3004	55.3000	0.0176
828	828.0000	57.6014	57.6000	0.0455
897	897.0000	59.9024	59.9000	0.0730
966	966.0000	62.2034	62.2000	0.1000
1035	1035.0000	64.5044	64.5000	0.1266
1104	1104.0000	66.8055	66.8000	0.1527
1173	1173.0000	69.1068	69.1000	0.1783
1242	1242.0000	71.4080	71.4000	0.2035
1311	1311.0000	73.7094	73.7000	0.2282
1380	1380.0000	76.0108	76.0000	0.2524
1449	1449.0000	78.3123	78.3000	0.2760
1518	1518.0000	80.6138	80.6000	0.2992
1587	1587.0000	82.9152	82.9000	0.3218
1656	1656.0000	85.2170	85.2000	0.3439
1725	1725.0000	87.5191	87.5000	0.3655
1794	1794.0000	89.8211	89.8000	0.3864
1863	1863.0000	92.1232	92.1000	0.4069
1932	1932.0000	94.4254	94.4000	0.4267
2001	2001.0000	96.7279	96.7000	0.4460
2070	2070.0000	99.0304	99.0000	0.4646
2139	2139.0000	101.3330	101.3000	0.4827
2208	2208.0000	103.6358	103.6000	0.5001
2277	2277.0000	105.9386	105.9000	0.5169
2346	2346.0000	108.2414	108.2000	0.5331
2415	2415.0000	110.5441	110.5000	0.5487
2484	2484.0000	112.8467	112.8000	0.5635
2553	2553.0000	115.1491	115.1000	0.5778
2622	2622.0000	117.4510	117.4000	0.5913
2691	2691.0000	119.7525	119.7000	0.6041
2760	2760.0000	122.0531	122.0000	0.6163
2829	2829.0000	124.3529	124.3000	0.6277
2898	2898.0000	126.6517	126.6000	0.6385
2967	2967.0000	128.9500	128.9000	0.6485
3036	3036.0000	131.2482	131.2000	0.6578
3105	3105.0000	133.5472	133.5000	0.6663
3174	3174.0000	135.8469	135.8000	0.6741
3243	3243.0000	138.1467	138.1000	0.6812
3312	3312.0000	140.4452	140.4000	0.6874
3381	3381.0000	142.7428	142.7000	0.6929
3450	3450.0000	145.0401	145.0000	0.6976
3519	3519.0000	147.3376	147.3000	0.7016

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
3588	3588.0000	149.6355	149.6000	0.7047
3657	3657.0000	151.9339	151.9000	0.7070
3726	3726.0000	154.2329	154.2000	0.7084
3795	3795.0000	156.5319	156.5000	0.7091
3864	3864.0000	158.8308	158.8000	0.6867
3933	3933.0000	161.1309	161.1000	0.6859
4002	4002.0000	163.4315	163.4000	0.6939
4071	4071.0000	165.7314	165.7000	0.6873
4140	4140.0000	168.0315	168.0000	0.6853
4209	4209.0000	170.3307	170.3000	0.6652
4278	4278.0000	172.6303	172.6000	0.6518
4347	4347.0000	174.9311	174.9000	0.6649
4416	4416.0000	177.2316	177.2000	0.6711
4485	4485.0000	179.5318	179.5000	0.6715
4554	4554.0000	181.8318	181.8000	0.6679
4623	4623.0000	184.1321	184.1000	0.6714
4692	4692.0000	186.4317	186.4000	0.6594
4761	4761.0000	188.7312	188.7000	0.6446
4830	4830.0000	191.0267	191.0000	0.5488
4899	4899.0000	193.3279	193.3000	0.5717
4968	4968.0000	195.6269	195.6000	0.5472
5037	5037.0000	197.9258	197.9000	0.5227
5106	5106.0000	200.2247	200.2000	0.4981
5175	5175.0000	202.5234	202.5000	0.4685
5244	5244.0000	204.8222	204.8000	0.4419
5313	5313.0000	207.1205	207.1000	0.4071
5382	5382.0000	209.4191	209.4000	0.3764
5451	5451.0000	211.7174	211.7000	0.3409
5520	5520.0000	214.0161	214.0000	0.3143
5589	5589.0000	216.3146	216.3000	0.2841
5658	5658.0000	218.6129	218.6000	0.2494
5727	5727.0000	220.9113	220.9000	0.2165
5796	5796.0000	223.2095	223.2000	0.1821
5865	5865.0000	225.5077	225.5000	0.1471
5934	5934.0000	227.8057	227.8000	0.1082
6003	6003.0000	230.1039	230.1000	0.0729
6072	6072.0000	232.4023	232.4000	0.0423
6141	6141.0000	234.6985	234.7000	-0.0286
6210	6210.0000	236.9984	237.0000	-0.0306
6279	6279.0000	239.2980	239.3000	-0.0369
6348	6348.0000	241.5963	241.6000	-0.0687
6417	6417.0000	243.8936	243.9000	-0.1187
6486	6486.0000	246.1933	246.2000	-0.1226
6555	6555.0000	248.4921	248.5000	-0.1451
6624	6624.0000	250.7904	250.8000	-0.1745
6693	6693.0000	253.0897	253.1000	-0.1868
6762	6762.0000	255.3830	255.4000	-0.3078
6831	6831.0000	257.6837	257.7000	-0.2924

Termograma: 4 °C/min.

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
0	0.0000	29.8224	30.0000	-6.5323
35	35.0000	32.3051	32.3333	-1.0261
70	70.0000	34.6445	34.6667	-0.7975
105	105.0000	36.9780	37.0000	-0.7819
140	140.0000	39.3116	39.3333	-0.7616
175	175.0000	41.6451	41.6667	-0.7474
210	210.0000	43.9786	44.0000	-0.7331
245	245.0000	46.3122	46.3333	-0.7199
280	280.0000	48.6457	48.6667	-0.7074
315	315.0000	50.9791	51.0000	-0.6957
350	350.0000	53.3125	53.3333	-0.6847
385	385.0000	55.6458	55.6667	-0.6745
420	420.0000	57.9792	58.0000	-0.6651
455	455.0000	60.3127	60.3333	-0.6564
490	490.0000	62.6461	62.6667	-0.6485
525	525.0000	64.9795	65.0000	-0.6413
560	560.0000	67.3130	67.3333	-0.6349
595	595.0000	69.6466	69.6667	-0.6293
630	630.0000	71.9801	72.0000	-0.6245
665	665.0000	74.3137	74.3333	-0.6204
700	700.0000	76.6473	76.6667	-0.6171
735	735.0000	78.9810	79.0000	-0.6146
770	770.0000	81.3147	81.3333	-0.6129
805	805.0000	83.6486	83.6667	-0.6119
840	840.0000	85.9827	86.0000	-0.6118
875	875.0000	88.3171	88.3333	-0.6124
910	910.0000	90.6515	90.6667	-0.6139
945	945.0000	92.9860	93.0000	-0.6161
980	980.0000	95.3207	95.3333	-0.6192
1015	1015.0000	97.6557	97.6667	-0.6230
1050	1050.0000	99.9909	100.0000	-0.6277
1085	1085.0000	102.3264	102.3333	-0.6331
1120	1120.0000	104.6623	104.6667	-0.6394
1155	1155.0000	106.9984	107.0000	-0.6465
1190	1190.0000	109.3347	109.3333	-0.6544
1225	1225.0000	111.6715	111.6667	-0.6632
1260	1260.0000	114.0083	114.0000	-0.6727
1295	1295.0000	116.3452	116.3333	-0.6831
1330	1330.0000	118.6821	118.6667	-0.6943
1365	1365.0000	121.0187	121.0000	-0.7064
1400	1400.0000	123.3549	123.3333	-0.7192
1435	1435.0000	125.6905	125.6667	-0.7330
1470	1470.0000	128.0253	128.0000	-0.7475
1505	1505.0000	130.3590	130.3333	-0.7629
1540	1540.0000	132.6912	132.6667	-0.7791
1575	1575.0000	135.0219	135.0000	-0.7962
1610	1610.0000	137.3513	137.3333	-0.8140
1645	1645.0000	139.6801	139.6667	-0.8328
1680	1680.0000	142.0097	142.0000	-0.8524
1715	1715.0000	144.3405	144.3333	-0.8728
1750	1750.0000	146.6720	146.6667	-0.8941
1785	1785.0000	149.0019	149.0000	-0.9163
1820	1820.0000	151.3289	151.3333	-0.9393
1855	1855.0000	153.6547	153.6667	-0.9631
1890	1890.0000	155.9814	156.0000	-0.9878

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
1925	1925.0000	158.3085	158.3333	-1.0134
1960	1960.0000	160.6364	160.6667	-1.0399
1995	1995.0000	162.9649	163.0000	-1.0672
2030	2030.0000	165.2941	165.3333	-1.0955
2065	2065.0000	167.6233	167.6667	-1.1246
2100	2100.0000	169.9535	170.0000	-1.1546
2135	2135.0000	172.2842	172.3333	-1.1855
2170	2170.0000	174.6148	174.6667	-1.2173
2205	2205.0000	176.9449	177.0000	-1.2500
2240	2240.0000	179.2747	179.3333	-1.2835
2275	2275.0000	181.6053	181.6667	-1.3180
2310	2310.0000	183.9362	184.0000	-1.3534
2345	2345.0000	186.2672	186.3333	-1.3897
2380	2380.0000	188.5982	188.6667	-1.4269
2415	2415.0000	190.9293	191.0000	-1.4650
2450	2450.0000	193.2602	193.3333	-1.5040
2485	2485.0000	195.5911	195.6667	-1.5439
2520	2520.0000	197.9219	198.0000	-1.5847
2555	2555.0000	200.2531	200.3333	-1.6157
2590	2590.0000	202.5830	202.6667	-1.6762
2625	2625.0000	204.9133	205.0000	-1.7291
2660	2660.0000	207.2431	207.3333	-1.7907
2695	2695.0000	209.5674	209.6667	-1.9592
2730	2730.0000	211.9013	212.0000	-1.9380
2765	2765.0000	214.2315	214.3333	-1.9897
2800	2800.0000	216.5613	216.6667	-2.0482
2835	2835.0000	218.8886	219.0000	-2.1547
2870	2870.0000	221.2186	221.3333	-2.2087
2905	2905.0000	223.5486	223.6667	-2.2619
2940	2940.0000	225.8767	226.0000	-2.3511
2975	2975.0000	228.2037	228.3333	-2.4608
3010	3010.0000	230.5346	230.6667	-2.4959
3045	3045.0000	232.8652	233.0000	-2.5363
3080	3080.0000	235.1942	235.3334	-2.6061
3115	3115.0000	237.5371	237.6667	-2.4155
3150	3150.0000	239.8695	240.0000	-2.4220
3185	3185.0000	242.2000	242.3334	-2.4641
3220	3220.0000	244.5336	244.6667	-2.4487
3255	3255.0000	246.8702	247.0000	-2.3785
3290	3290.0000	249.2056	249.3334	-2.3306
3325	3325.0000	251.5471	251.6667	-2.1717
3360	3360.0000	253.8854	254.0000	-2.0738
3395	3395.0000	256.2198	256.3333	-2.0463
3430	3430.0000	258.5525	258.6667	-2.0485

Termograma: 6 °C/min.

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
0	0.0000	29.9533	30.0000	-1.7181
23	23.0000	32.2632	32.3000	-1.3358
46	46.0000	34.5492	34.6000	-1.8254
69	69.0000	36.8436	36.9000	-2.0020
92	92.0000	39.1423	39.2000	-2.0267
115	115.0000	41.4421	41.5000	-2.0084
138	138.0000	43.7421	43.8000	-1.9866
161	161.0000	46.0419	46.1000	-1.9716
184	184.0000	48.3416	48.4000	-1.9595
207	207.0000	50.6412	50.7000	-1.9517
230	230.0000	52.9408	53.0000	-1.9459
253	253.0000	55.2403	55.3000	-1.9419
276	276.0000	57.5397	57.6000	-1.9392
299	299.0000	59.8393	59.9000	-1.9325
322	322.0000	62.1389	62.2000	-1.9227
345	345.0000	64.4385	64.5000	-1.9126
368	368.0000	66.7384	66.8000	-1.8983
391	391.0000	69.0379	69.1000	-1.8945
414	414.0000	71.3374	71.4000	-1.8878
437	437.0000	73.6372	73.7000	-1.8780
460	460.0000	75.9370	76.0000	-1.8652
483	483.0000	78.2369	78.3000	-1.8490
506	506.0000	80.5371	80.6000	-1.8261
529	529.0000	82.8373	82.9000	-1.8029
552	552.0000	85.1383	85.2000	-1.7577
575	575.0000	87.4391	87.5000	-1.7199
598	598.0000	89.7389	89.8000	-1.7099
621	621.0000	92.0386	92.1000	-1.7039
644	644.0000	94.3388	94.4000	-1.7008
667	667.0000	96.6398	96.7000	-1.7006
690	690.0000	98.9410	99.0000	-1.7031
713	713.0000	101.2424	101.3000	-1.7084
736	736.0000	103.5442	103.6000	-1.7164
759	759.0000	105.8463	105.9000	-1.7271
782	782.0000	108.1486	108.2000	-1.7404
805	805.0000	110.4516	110.5000	-1.7563
828	828.0000	112.7547	112.8000	-1.7748
851	851.0000	115.0582	115.1000	-1.7957
874	874.0000	117.3619	117.4000	-1.8191
897	897.0000	119.6660	119.7000	-1.8450
920	920.0000	121.9699	122.0000	-1.8732
943	943.0000	124.2744	124.3000	-1.9038
966	966.0000	126.5784	126.6000	-1.9366
989	989.0000	128.8819	128.9000	-1.9717
1012	1012.0000	131.1846	131.2000	-2.0089
1035	1035.0000	133.4857	133.5000	-2.0483
1058	1058.0000	135.7855	135.8000	-2.0898
1081	1081.0000	138.0833	138.1000	-2.1333
1104	1104.0000	140.3790	140.4000	-2.1787
1127	1127.0000	142.6720	142.7000	-2.2261
1150	1150.0000	144.9637	145.0000	-2.2754
1173	1173.0000	147.2574	147.3000	-2.3265
1196	1196.0000	149.5529	149.6000	-2.3796
1219	1219.0000	151.8493	151.9000	-2.4345
1242	1242.0000	154.1439	154.2000	-2.4911

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
1265	1265.0000	156.4344	156.5000	-2.5493
1288	1288.0000	158.7218	158.8000	-2.6091
1311	1311.0000	161.0094	161.1000	-2.6705
1334	1334.0000	163.2982	163.4000	-2.7335
1357	1357.0000	165.5885	165.7000	-2.7981
1380	1380.0000	167.8799	168.0000	-2.8642
1403	1403.0000	170.1720	170.3000	-2.9317
1426	1426.0000	172.4660	172.6000	-3.0008
1449	1449.0000	174.7609	174.9000	-3.0712
1472	1472.0000	177.0559	177.2000	-3.1430
1495	1495.0000	179.3497	179.5000	-3.2160
1518	1518.0000	181.6435	181.8000	-3.2902
1541	1541.0000	183.9387	184.1000	-3.3747
1564	1564.0000	186.2330	186.4000	-3.4739
1587	1587.0000	188.5265	188.7000	-3.5898
1610	1610.0000	190.8208	191.0000	-3.6888
1633	1633.0000	193.1169	193.3000	-3.7476
1656	1656.0000	195.4137	195.6000	-3.7941
1679	1679.0000	197.7091	197.9000	-3.8665
1702	1702.0000	200.0060	200.2000	-3.9086
1725	1725.0000	202.3014	202.5000	-3.9811
1748	1748.0000	204.5969	204.8000	-4.0498
1771	1771.0000	206.8925	207.1000	-4.1169
1794	1794.0000	209.1876	209.4000	-4.1932
1817	1817.0000	211.4825	211.7000	-4.2730
1840	1840.0000	213.7777	214.0000	-4.3455
1863	1863.0000	216.0724	216.3000	-4.4281
1886	1886.0000	218.3680	218.6000	-4.4912
1909	1909.0000	220.6639	220.9000	-4.5489
1932	1932.0000	222.9573	223.2000	-4.6546
1955	1955.0000	225.2527	225.5000	-4.7219
1978	1978.0000	227.5472	227.8000	-4.8040
2001	2001.0000	229.8300	230.1000	-5.1077
2024	2024.0000	232.1287	232.4000	-5.1094
2047	2047.0000	234.4238	234.7000	-5.1775
2070	2070.0000	236.7340	237.0000	-4.9639
2093	2093.0000	239.0379	239.3000	-4.8709
2116	2116.0000	241.3405	241.6000	-4.8001
2139	2139.0000	243.6424	243.9000	-4.7446
2162	2162.0000	245.9419	246.2000	-4.7342
2185	2185.0000	248.2468	248.5000	-4.6251
2208	2208.0000	250.5658	250.8000	-4.2601
2231	2231.0000	252.8831	253.1000	-3.9297
2254	2254.0000	255.1402	255.4000	-4.6868
2277	2277.0000	257.4570	257.7000	-4.3661

Termograma: 8 °C/min.

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
0	0.0000	29.8947	30.0000	-3.8714
18	18.0000	32.3408	32.4000	-2.1513
36	36.0000	34.7303	34.8000	-2.5009
54	54.0000	37.1206	37.2000	-2.8131
72	72.0000	39.5161	39.6000	-2.9403
90	90.0000	41.9140	42.0000	-2.9771
108	108.0000	44.3130	44.4000	-2.9771
126	126.0000	46.7123	46.8000	-2.9663
144	144.0000	49.1116	49.2000	-2.9562
162	162.0000	51.5108	51.6000	-2.9493
180	180.0000	53.9100	54.0000	-2.9421
198	198.0000	56.3092	56.4000	-2.9370
216	216.0000	58.7083	58.8000	-2.9349
234	234.0000	61.1075	61.2000	-2.9226
252	252.0000	63.5066	63.6000	-2.9185
270	270.0000	65.9058	66.0000	-2.9125
288	288.0000	68.3048	68.4000	-2.9124
306	306.0000	70.7039	70.8000	-2.9083
324	324.0000	73.1030	73.2000	-2.9039
342	342.0000	75.5018	75.6000	-2.8992
360	360.0000	77.9012	78.0000	-2.8944
378	378.0000	80.3005	80.4000	-2.8896
396	396.0000	82.6998	82.8000	-2.8850
414	414.0000	85.0990	85.2000	-2.8806
432	432.0000	87.4993	87.6000	-2.8768
450	450.0000	89.8997	90.0000	-2.8735
468	468.0000	92.3002	92.4000	-2.8711
486	486.0000	94.7008	94.8000	-2.8695
504	504.0000	97.1016	97.2000	-2.8690
522	522.0000	99.5028	99.6000	-2.8697
540	540.0000	101.9044	102.0000	-2.8717
558	558.0000	104.3063	104.4000	-2.8753
576	576.0000	106.7087	106.8000	-2.8805
594	594.0000	109.1120	109.2000	-2.8876
612	612.0000	111.5160	111.6000	-2.8966
630	630.0000	113.9205	114.0000	-2.9077
648	648.0000	116.3256	116.4000	-2.9210
666	666.0000	118.7313	118.8000	-2.9368
684	684.0000	121.1375	121.2000	-2.9552
702	702.0000	123.5441	123.6000	-2.9762
720	720.0000	125.9507	126.0000	-3.0001
738	738.0000	128.3573	128.4000	-3.0271
756	756.0000	130.7636	130.8000	-3.0571
774	774.0000	133.1690	133.2000	-3.0905
792	792.0000	135.5730	135.6000	-3.1273
810	810.0000	137.9751	138.0000	-3.1677
828	828.0000	140.3750	140.4000	-3.2118
846	846.0000	142.7720	142.8000	-3.2597
864	864.0000	145.1653	145.2000	-3.3116
882	882.0000	147.5557	147.6000	-3.3676
900	900.0000	149.9451	150.0000	-3.4278
918	918.0000	152.3359	152.4000	-3.4925
936	936.0000	154.7296	154.8000	-3.5619
954	954.0000	157.1250	157.2000	-3.6361
972	972.0000	159.5166	159.6000	-3.7150

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
990	990.0000	161.9004	162.0000	-3.7987
1008	1008.0000	164.2787	164.4000	-3.8874
1026	1026.0000	166.6594	166.8000	-3.9814
1044	1044.0000	169.0413	169.2000	-4.0809
1062	1062.0000	171.4257	171.6000	-4.1861
1080	1080.0000	173.8124	174.0000	-4.2972
1098	1098.0000	176.2008	176.4000	-4.4142
1116	1116.0000	178.5911	178.8000	-4.5374
1134	1134.0000	180.9814	181.2000	-4.6667
1152	1152.0000	183.3722	183.6000	-4.8025
1170	1170.0000	185.7633	186.0000	-4.9448
1188	1188.0000	188.1541	188.4000	-5.0937
1206	1206.0000	190.5456	190.8000	-5.2378
1224	1224.0000	192.9386	193.2000	-5.3524
1242	1242.0000	195.3320	195.6000	-5.4574
1260	1260.0000	197.7253	198.0000	-5.5621
1278	1278.0000	200.1183	200.4000	-5.6732
1296	1296.0000	202.5113	202.8000	-5.7842
1314	1314.0000	204.9051	205.2000	-5.8758
1332	1332.0000	207.2975	207.6000	-5.9954
1350	1350.0000	209.6900	210.0000	-6.1127
1368	1368.0000	212.0824	212.4000	-6.2310
1386	1386.0000	214.4748	214.8000	-6.3467
1404	1404.0000	216.8667	217.2000	-6.4716
1422	1422.0000	219.2584	219.6000	-6.6008
1440	1440.0000	221.6502	222.0000	-6.7264
1458	1458.0000	224.0406	224.4000	-6.8761
1476	1476.0000	226.4308	226.8000	-7.0296
1494	1494.0000	228.8206	229.2000	-7.1903
1512	1512.0000	231.2098	231.6000	-7.3605
1530	1530.0000	233.5984	234.0000	-7.5399
1548	1548.0000	235.9864	236.4000	-7.7279
1566	1566.0000	238.3745	238.8000	-7.9143
1584	1584.0000	240.7630	241.2000	-8.0916
1602	1602.0000	243.1511	243.6000	-8.2741
1620	1620.0000	245.5379	246.0000	-8.4811
1638	1638.0000	247.9294	248.4000	-8.5976
1656	1656.0000	250.2903	250.8000	-9.2729
1674	1674.0000	252.6861	253.2000	-9.3085
1692	1692.0000	255.0740	255.6000	-9.4875
1710	1710.0000	257.4561	258.0000	-9.7689

Termograma: 10 °C/min.

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
0	0.0000	29.9023	30.0000	-3.5926
14	14.0000	32.2692	32.3333	-2.3298
28	28.0000	34.5858	34.6667	-2.9016
42	42.0000	36.9036	37.0000	-3.4193
56	56.0000	39.2275	39.3333	-3.7106
70	70.0000	41.5560	41.6667	-3.8372
84	84.0000	43.8870	44.0000	-3.8733
98	98.0000	46.2187	46.3333	-3.8847
112	112.0000	48.5510	48.6667	-3.8776
126	126.0000	50.8833	51.0000	-3.8698
140	140.0000	53.2154	53.3333	-3.8687
154	154.0000	55.5476	55.6667	-3.8647
168	168.0000	57.8796	58.0000	-3.8669
182	182.0000	60.2115	60.3333	-3.8652
196	196.0000	62.5436	62.6667	-3.8622
210	210.0000	64.8754	65.0000	-3.8682
224	224.0000	67.2073	67.3333	-3.8740
238	238.0000	69.5390	69.6667	-3.8822
252	252.0000	71.8708	72.0000	-3.8900
266	266.0000	74.2029	74.3333	-3.8857
280	280.0000	76.5350	76.6667	-3.8854
294	294.0000	78.8669	79.0000	-3.8895
308	308.0000	81.1989	81.3333	-3.8884
322	322.0000	83.5309	83.6667	-3.8873
336	336.0000	85.8629	86.0000	-3.8863
350	350.0000	88.1955	88.3333	-3.8857
364	364.0000	90.5286	90.6667	-3.8856
378	378.0000	92.8616	93.0000	-3.8861
392	392.0000	95.1948	95.3333	-3.8874
406	406.0000	97.5276	97.6667	-3.8896
420	420.0000	99.8620	100.0000	-3.8928
434	434.0000	102.1965	102.3333	-3.8974
448	448.0000	104.5311	104.6667	-3.9033
462	462.0000	106.8659	107.0000	-3.9107
476	476.0000	109.2014	109.3333	-3.9198
490	490.0000	111.5379	111.6667	-3.9308
504	504.0000	113.8748	114.0000	-3.9438
518	518.0000	116.2122	116.3333	-3.9589
532	532.0000	118.5504	118.6667	-3.9763
546	546.0000	120.8891	121.0000	-3.9962
560	560.0000	123.2282	123.3333	-4.0187
574	574.0000	125.5679	125.6667	-4.0440
588	588.0000	127.9080	128.0000	-4.0721
602	602.0000	130.2479	130.3333	-4.1034
616	616.0000	132.5881	132.6667	-4.1378
630	630.0000	134.9275	135.0000	-4.1757
644	644.0000	137.2660	137.3333	-4.2170
658	658.0000	139.6027	139.6667	-4.2620
672	672.0000	141.9376	142.0000	-4.3107
686	686.0000	144.2690	144.3333	-4.3633
700	700.0000	146.5976	146.6667	-4.4200
714	714.0000	148.9223	149.0000	-4.4808
728	728.0000	151.2470	151.3333	-4.5460
742	742.0000	153.5691	153.6667	-4.6156
756	756.0000	155.8922	156.0000	-4.6899

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
770	770.0000	158.2175	158.3333	-4.7692
784	784.0000	160.5419	160.6667	-4.8533
798	798.0000	162.8655	163.0000	-4.9426
812	812.0000	165.1813	165.3333	-5.0368
826	826.0000	167.4929	167.6667	-5.1362
840	840.0000	169.8027	170.0000	-5.2411
854	854.0000	172.1178	172.3333	-5.3518
868	868.0000	174.4336	174.6667	-5.4684
882	882.0000	176.7526	177.0000	-5.5912
896	896.0000	179.0738	179.3333	-5.7202
910	910.0000	181.3936	181.6667	-5.8554
924	924.0000	183.7169	184.0000	-5.9973
938	938.0000	186.0405	186.3333	-6.1458
952	952.0000	188.3633	188.6667	-6.3011
966	966.0000	190.6861	191.0000	-6.4632
980	980.0000	193.0081	193.3333	-6.6568
994	994.0000	195.3339	195.6667	-6.7752
1008	1008.0000	197.6599	198.0000	-6.8867
1022	1022.0000	199.9785	200.3333	-7.1481
1036	1036.0000	202.3031	202.6667	-7.2850
1050	1050.0000	204.6270	205.0000	-7.4356
1064	1064.0000	206.9490	207.3333	-7.6231
1078	1078.0000	209.2719	209.6667	-7.7910
1092	1092.0000	211.5972	212.0000	-7.9094
1106	1106.0000	213.9075	214.3333	-8.3193
1120	1120.0000	216.2413	216.6667	-8.2700
1134	1134.0000	218.5690	219.0000	-8.3381
1148	1148.0000	220.8953	221.3333	-8.4337
1162	1162.0000	223.2199	223.6667	-8.5615
1176	1176.0000	225.5519	226.0000	-8.5457
1190	1190.0000	227.8635	228.3333	-8.9193
1204	1204.0000	230.1839	230.6667	-9.1231
1218	1218.0000	232.5048	233.0000	-9.3151
1232	1232.0000	234.8262	235.3333	-9.4962
1246	1246.0000	237.1616	237.6667	-9.4159
1260	1260.0000	239.4732	240.0000	-9.7763
1274	1274.0000	241.7794	242.3333	-10.2341
1288	1288.0000	244.1122	244.6667	-10.2009
1302	1302.0000	246.4741	247.0000	-9.6329
1316	1316.0000	248.7278	249.3333	-11.0445
1330	1330.0000	251.0958	251.6667	-10.3689
1344	1344.0000	253.3574	254.0000	-11.6238
1358	1358.0000	255.7259	256.3333	-10.9423
1372	1372.0000	258.1120	258.6667	-9.9500

Termograma: 12 °C/min.

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
0	0.0000	29.6472	30.0000	-12.9739
12	12.0000	32.2223	32.4000	-6.4548
24	24.0000	34.6742	34.8000	-4.5143
36	36.0000	37.0816	37.2000	-4.1987
48	48.0000	39.4779	39.6000	-4.2776
60	60.0000	41.8725	42.0000	-4.4125
72	72.0000	44.2681	44.4000	-4.5145
84	84.0000	46.6647	46.8000	-4.5763
96	96.0000	49.0623	49.2000	-4.6057
108	108.0000	51.4603	51.6000	-4.6187
120	120.0000	53.8584	54.0000	-4.6296
132	132.0000	56.2567	56.4000	-4.6342
144	144.0000	58.6551	58.8000	-4.6344
156	156.0000	61.0484	61.2000	-4.7913
168	168.0000	63.4488	63.6000	-4.7250
180	180.0000	65.8481	66.0000	-4.6955
192	192.0000	68.2470	68.4000	-4.6798
204	204.0000	70.6459	70.8000	-4.6626
216	216.0000	73.0444	73.2000	-4.6600
228	228.0000	75.4429	75.6000	-4.6573
240	240.0000	77.8414	78.0000	-4.6532
252	252.0000	80.2399	80.4000	-4.6505
264	264.0000	82.6383	82.8000	-4.6511
276	276.0000	85.0371	85.2000	-4.6425
288	288.0000	87.4357	87.6000	-4.6361
300	300.0000	89.8355	90.0000	-4.5998
312	312.0000	92.2351	92.4000	-4.5662
324	324.0000	94.6349	94.8000	-4.5317
336	336.0000	97.0349	97.2000	-4.4893
348	348.0000	99.4355	99.6000	-4.4344
360	360.0000	101.8364	102.0000	-4.3715
372	372.0000	104.2378	104.4000	-4.2958
384	384.0000	106.6398	106.8000	-4.2061
396	396.0000	109.0424	109.2000	-4.1023
408	408.0000	111.4459	111.6000	-3.9786
420	420.0000	113.8502	114.0000	-3.8361
432	432.0000	116.2555	116.4000	-3.6712
444	444.0000	118.6617	118.8000	-3.4838
456	456.0000	121.0690	121.2000	-3.2741
468	468.0000	123.4765	123.6000	-3.0622
480	480.0000	125.8864	126.0000	-2.7956
492	492.0000	128.2966	128.4000	-2.5249
504	504.0000	130.7074	130.8000	-2.2457
516	516.0000	133.1192	133.2000	-1.9437
528	528.0000	135.5307	135.6000	-1.6544
540	540.0000	137.9419	138.0000	-1.3777
552	552.0000	140.3509	140.4000	-1.1548
564	564.0000	142.7607	142.8000	-0.9191
576	576.0000	145.1665	145.2000	-0.7771
588	588.0000	147.5683	147.6000	-0.7305
600	600.0000	149.9634	150.0000	-0.8372
612	612.0000	152.3550	152.4000	-1.0228
624	624.0000	154.7436	154.8000	-1.2731
636	636.0000	157.1313	157.2000	-1.5415
648	648.0000	159.5205	159.6000	-1.7721

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
660	660.0000	161.9132	162.0000	-1.9226
672	672.0000	164.3075	164.4000	-2.0347
684	684.0000	166.6993	166.8000	-2.2014
696	696.0000	169.0801	169.2000	-2.6042
708	708.0000	171.4531	171.6000	-3.1706
720	720.0000	173.8234	174.0000	-3.7884
732	732.0000	176.1964	176.4000	-4.3409
744	744.0000	178.5724	178.8000	-4.8257
756	756.0000	180.9532	181.2000	-5.2012
768	768.0000	183.3399	183.6000	-5.4484
780	780.0000	185.7295	186.0000	-5.6344
792	792.0000	188.1200	188.4000	-5.7990
804	804.0000	190.5045	190.8000	-6.0851
816	816.0000	192.8996	193.2000	-6.1509
828	828.0000	195.2950	195.6000	-6.2101
840	840.0000	197.6910	198.0000	-6.2574
852	852.0000	200.0874	200.4000	-6.2961
864	864.0000	202.4836	202.8000	-6.3381
876	876.0000	204.8810	205.2000	-6.3570
888	888.0000	207.2787	207.6000	-6.3692
900	900.0000	209.6762	210.0000	-6.3858
912	912.0000	212.0737	212.4000	-6.4013
924	924.0000	214.4702	214.8000	-6.4362
936	936.0000	216.8681	217.2000	-6.4462
948	948.0000	219.2652	219.6000	-6.4688
960	960.0000	221.6639	222.0000	-6.4626
972	972.0000	224.0623	224.4000	-6.4622
984	984.0000	226.4602	226.8000	-6.4698
996	996.0000	228.8579	229.2000	-6.4840
1008	1008.0000	231.2550	231.6000	-6.5066
1020	1020.0000	233.6521	234.0000	-6.5311
1032	1032.0000	236.0484	236.4000	-6.5702
1044	1044.0000	238.4446	238.8000	-6.6108
1056	1056.0000	240.8412	241.2000	-6.6441
1068	1068.0000	243.2390	243.6000	-6.6539
1080	1080.0000	245.6358	246.0000	-6.6842
1092	1092.0000	248.0331	248.4000	-6.7032
1104	1104.0000	250.4322	250.8000	-6.6906
1116	1116.0000	252.8329	253.2000	-6.6501
1128	1128.0000	255.2317	255.6000	-6.6429
1140	1140.0000	257.6303	258.0000	-6.6398

Termograma: 14 °C/min.

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
0	0.0000	29.8679	30.0000	-4.8583
10	10.0000	32.2607	32.3333	-2.6398
20	20.0000	34.6019	34.6667	-2.3265
30	30.0000	36.9277	37.0000	-2.5650
40	40.0000	39.2514	39.3333	-2.8721
50	50.0000	41.5765	41.6667	-3.1272
60	60.0000	43.9037	44.0000	-3.3020
70	70.0000	46.2328	46.3333	-3.4076
80	80.0000	48.5632	48.6667	-3.4681
90	90.0000	50.8944	51.0000	-3.5022
100	100.0000	53.2260	53.3333	-3.5203
110	110.0000	55.5579	55.6667	-3.5300
120	120.0000	57.8899	58.0000	-3.5338
130	130.0000	60.2221	60.3333	-3.5293
140	140.0000	62.5542	62.6667	-3.5310
150	150.0000	64.8853	65.0000	-3.5603
160	160.0000	67.2069	67.3333	-3.8835
170	170.0000	69.5420	69.6667	-3.7902
180	180.0000	71.8764	72.0000	-3.7201
190	190.0000	74.2092	74.3333	-3.6984
200	200.0000	76.5421	76.6667	-3.6762
210	210.0000	78.8747	79.0000	-3.6603
220	220.0000	81.2069	81.3333	-3.6585
230	230.0000	83.5389	83.6667	-3.6637
240	240.0000	85.8705	86.0000	-3.6765
250	250.0000	88.2026	88.3333	-3.6784
260	260.0000	90.5353	90.6667	-3.6632
270	270.0000	92.8679	93.0000	-3.6512
280	280.0000	95.2002	95.3333	-3.6463
290	290.0000	97.5323	97.6667	-3.6473
300	300.0000	99.8650	100.0000	-3.6346
310	310.0000	102.1981	102.3333	-3.6119
320	320.0000	104.5316	104.6667	-3.5919
330	330.0000	106.8655	107.0000	-3.5759
340	340.0000	109.1997	109.3333	-3.5640
350	350.0000	111.5344	111.6667	-3.5562
360	360.0000	113.8701	114.0000	-3.5527
370	370.0000	116.2065	116.3333	-3.5535
380	380.0000	118.5436	118.6667	-3.5587
390	390.0000	120.8813	121.0000	-3.5684
400	400.0000	123.2199	123.3333	-3.5826
410	410.0000	125.5592	125.6667	-3.6015
420	420.0000	127.9002	128.0000	-3.6251
430	430.0000	130.2407	130.3333	-3.6536
440	440.0000	132.5813	132.6667	-3.6869
450	450.0000	134.9221	135.0000	-3.7252
460	460.0000	137.2629	137.3333	-3.7685
470	470.0000	139.6033	139.6667	-3.8169
480	480.0000	141.9428	142.0000	-3.8705
490	490.0000	144.2806	144.3333	-3.9294
500	500.0000	146.6162	146.6667	-3.9935
510	510.0000	148.9499	149.0000	-4.0629
520	520.0000	151.2784	151.3333	-4.1377

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
530	530.0000	153.6013	153.6667	-4.2178
540	540.0000	155.9234	156.0000	-4.3035
550	550.0000	158.2447	158.3333	-4.3947
560	560.0000	160.5662	160.6667	-4.4917
570	570.0000	162.8897	163.0000	-4.5946
580	580.0000	165.2140	165.3333	-4.7035
590	590.0000	167.5356	167.6667	-4.8181
600	600.0000	169.8503	170.0000	-4.9385
610	610.0000	172.1602	172.3333	-5.0646
620	620.0000	174.4692	174.6667	-5.1968
630	630.0000	176.7794	177.0000	-5.3353
640	640.0000	179.0927	179.3333	-5.4802
650	650.0000	181.4085	181.6667	-5.6317
660	660.0000	183.7272	184.0000	-5.7899
670	670.0000	186.0475	186.3333	-5.9547
680	680.0000	188.3716	188.6667	-6.1265
690	690.0000	190.6937	191.0000	-6.3048
700	700.0000	193.0165	193.3333	-6.4852
710	710.0000	195.3382	195.6667	-6.6883
720	720.0000	197.6603	198.0000	-6.8795
730	730.0000	199.9814	200.3333	-7.0891
740	740.0000	202.3018	202.6667	-7.3105
750	750.0000	204.6217	205.0000	-7.5421
760	760.0000	206.9409	207.3333	-7.7822
770	770.0000	209.2592	209.6667	-8.0413
780	780.0000	211.5765	212.0000	-8.3153
790	790.0000	213.8937	214.3333	-8.5889
800	800.0000	216.2125	216.6667	-8.8303
810	810.0000	218.5326	219.0000	-9.0424
820	820.0000	220.8546	221.3333	-9.2169
830	830.0000	223.1770	223.6667	-9.3829
840	840.0000	225.4993	226.0000	-9.5487
850	850.0000	227.8211	228.3333	-9.7247
860	860.0000	230.1352	230.6667	-10.0417
870	870.0000	232.4550	233.0000	-10.2513
880	880.0000	234.7747	235.3333	-10.4595
890	890.0000	237.0961	237.6667	-10.6367
900	900.0000	239.4266	240.0000	-10.6410
910	910.0000	241.7671	242.3333	-10.4620
920	920.0000	244.1092	244.6667	-10.2549
930	930.0000	246.4366	247.0000	-10.3205
940	940.0000	248.7552	249.3333	-10.5459
950	950.0000	251.0737	251.6667	-10.7693
960	960.0000	253.3613	254.0000	-11.5534
970	970.0000	255.6288	256.3333	-12.6912
980	980.0000	257.9766	258.6667	-12.3792

Termograma: 16 °C/min.

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
0	0.0000	29.8828	30.0000	-3.4687
9	9.0000	32.2319	32.4000	-6.0805
18	18.0000	34.5511	34.8000	-8.7731
27	27.0000	36.9184	37.2000	-9.9143
36	36.0000	39.3089	39.6000	-10.1673
45	45.0000	41.7095	42.0000	-10.0484
54	54.0000	44.1137	44.4000	-9.7960
63	63.0000	46.5185	46.8000	-9.5252
72	72.0000	48.9226	49.2000	-9.2798
81	81.0000	51.3256	51.6000	-9.0787
90	90.0000	53.7272	54.0000	-8.9246
99	99.0000	56.1276	56.4000	-8.8141
108	108.0000	58.5269	58.8000	-8.7401
117	117.0000	60.9251	61.2000	-8.6889
126	126.0000	63.3230	63.6000	-8.6593
135	135.0000	65.7202	66.0000	-8.6494
144	144.0000	68.1171	68.4000	-8.6521
153	153.0000	70.5137	70.8000	-8.6645
162	162.0000	72.9100	73.2000	-8.6842
171	171.0000	75.3061	75.6000	-8.7135
180	180.0000	77.7017	78.0000	-8.7515
189	189.0000	80.0975	80.4000	-8.7888
198	198.0000	82.4932	82.8000	-8.8257
207	207.0000	84.8889	85.2000	-8.8644
216	216.0000	87.2844	87.6000	-8.9054
225	225.0000	89.6801	90.0000	-8.9430
234	234.0000	92.0759	92.4000	-8.9755
243	243.0000	94.4720	94.8000	-9.0020
252	252.0000	96.8681	97.2000	-9.0256
261	261.0000	99.2645	99.6000	-9.0433
270	270.0000	101.6613	102.0000	-9.0605
279	279.0000	104.0582	104.4000	-9.0841
288	288.0000	106.4557	106.8000	-9.1140
297	297.0000	108.8540	109.2000	-9.1500
306	306.0000	111.2528	111.6000	-9.1920
315	315.0000	113.6526	114.0000	-9.2396
324	324.0000	116.0536	116.4000	-9.2929
333	333.0000	118.4560	118.8000	-9.3515
342	342.0000	120.8580	121.2000	-9.4153
351	351.0000	123.2604	123.6000	-9.4842
360	360.0000	125.6670	126.0000	-9.5579
369	369.0000	128.0739	128.4000	-9.6364
378	378.0000	130.4812	130.8000	-9.7193
387	387.0000	132.8891	133.2000	-9.8065
396	396.0000	135.2983	135.6000	-9.8978
405	405.0000	137.7078	138.0000	-9.9931
414	414.0000	140.1172	140.4000	-10.0921
423	423.0000	142.5273	142.8000	-10.1946
432	432.0000	144.9361	145.2000	-10.3005
441	441.0000	147.3431	147.6000	-10.4094
450	450.0000	149.7467	150.0000	-10.5211
459	459.0000	152.1462	152.4000	-10.6354
468	468.0000	154.5396	154.8000	-10.7520
477	477.0000	156.9281	157.2000	-10.8707
486	486.0000	159.3134	159.6000	-10.9915

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
495	495.0000	161.6942	162.0000	-11.1140
504	504.0000	164.0750	164.4000	-11.2383
513	513.0000	166.4620	166.8000	-11.3646
522	522.0000	168.8498	169.2000	-11.4924
531	531.0000	171.2322	171.6000	-11.6212
540	540.0000	173.6035	174.0000	-11.7505
549	549.0000	175.9608	176.4000	-11.8799
558	558.0000	178.3257	178.8000	-12.0105
567	567.0000	180.6908	181.2000	-12.1416
576	576.0000	183.0711	183.6000	-12.2740
585	585.0000	185.4420	186.0000	-12.4060
594	594.0000	187.8073	188.4000	-12.5377
603	603.0000	190.1837	190.8000	-12.6698
612	612.0000	192.5750	193.2000	-12.8048
621	621.0000	194.9625	195.6000	-12.9848
630	630.0000	197.3480	198.0000	-13.2056
639	639.0000	199.7322	200.4000	-13.4509
648	648.0000	202.1155	202.8000	-13.7133
657	657.0000	204.4980	205.2000	-13.9890
666	666.0000	206.8800	207.6000	-14.2816
675	675.0000	209.2500	210.0000	-14.6968
684	684.0000	211.6407	212.4000	-14.8965
693	693.0000	214.0322	214.8000	-14.9866
702	702.0000	216.4239	217.2000	-15.0760
711	711.0000	218.8151	219.6000	-15.1642
720	720.0000	221.2040	222.0000	-15.2947
729	729.0000	223.5851	224.4000	-15.5271
738	738.0000	225.9806	226.8000	-15.6020
747	747.0000	228.3757	229.2000	-15.6215
756	756.0000	230.7706	231.6000	-15.6452
765	765.0000	233.1649	234.0000	-15.6774
774	774.0000	235.5600	236.4000	-15.6904
783	783.0000	237.9572	238.8000	-15.6791
792	792.0000	240.3523	241.2000	-15.6944
801	801.0000	242.7483	243.6000	-15.6980
810	810.0000	245.1454	246.0000	-15.6809
819	819.0000	247.5428	248.4000	-15.6674
828	828.0000	249.9377	250.8000	-15.6857
837	837.0000	252.3337	253.2000	-15.6898
846	846.0000	254.7318	255.6000	-15.6603
855	855.0000	257.1305	258.0000	-15.6154

Termograma: 20 °C/min.

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
0	0.0000	29.8078	30.0000	-6.4934
7	7.0000	32.1981	32.3333	-5.2545
14	14.0000	34.5284	34.6667	-5.0292
21	21.0000	36.8447	37.0000	-5.5251
28	28.0000	39.1574	39.3333	-6.1685
35	35.0000	41.4704	41.6667	-6.7905
42	42.0000	43.7861	44.0000	-7.3160
49	49.0000	46.1050	46.3333	-7.7279
56	56.0000	48.4264	48.6667	-8.0440
63	63.0000	50.7500	51.0000	-8.2811
70	70.0000	53.0753	53.3333	-8.4586
77	77.0000	55.4018	55.6667	-8.5924
84	84.0000	57.7293	58.0000	-8.6912
91	91.0000	60.0570	60.3333	-8.7626
98	98.0000	62.3856	62.6667	-8.8205
105	105.0000	64.7142	65.0000	-8.8736
112	112.0000	67.0430	67.3333	-8.9187
119	119.0000	69.3722	69.6667	-8.9558
126	126.0000	71.7014	72.0000	-8.9896
133	133.0000	74.0306	74.3333	-9.0216
140	140.0000	76.3600	76.6667	-9.0479
147	147.0000	78.6898	79.0000	-9.0649
154	154.0000	81.0198	81.3333	-9.0730
161	161.0000	83.3501	83.6667	-9.0740
168	168.0000	85.6805	86.0000	-9.0749
175	175.0000	88.0107	88.3333	-9.0775
182	182.0000	90.3415	90.6667	-9.0653
189	189.0000	92.6726	93.0000	-9.0503
196	196.0000	95.0029	95.3333	-9.0501
203	203.0000	97.3332	97.6667	-9.0539
210	210.0000	99.6635	100.0000	-9.0560
217	217.0000	101.9942	102.3333	-9.0485
224	224.0000	104.3254	104.6667	-9.0287
231	231.0000	106.6570	107.0000	-9.0001
238	238.0000	108.9890	109.3333	-8.9640
245	245.0000	111.3219	111.6667	-8.9214
252	252.0000	113.6558	114.0000	-8.8735
259	259.0000	115.9904	116.3333	-8.8216
266	266.0000	118.3263	118.6667	-8.7667
273	273.0000	120.6635	121.0000	-8.7102
280	280.0000	123.0018	123.3333	-8.6530
287	287.0000	125.3413	125.6667	-8.5966
294	294.0000	127.6776	128.0000	-8.5421
301	301.0000	130.0219	130.3333	-8.4904
308	308.0000	132.3676	132.6667	-8.4430
315	315.0000	134.7134	135.0000	-8.4011
322	322.0000	137.0615	137.3333	-8.3658
329	329.0000	139.4106	139.6667	-8.3385
336	336.0000	141.7597	142.0000	-8.3202
343	343.0000	144.1084	144.3333	-8.3123
350	350.0000	146.4571	146.6667	-8.3158
357	357.0000	148.8050	149.0000	-8.3321
364	364.0000	151.1498	151.3333	-8.3623
371	371.0000	153.4901	153.6667	-8.4075
378	378.0000	155.8252	156.0000	-8.4687

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
385	385.0000	158.1548	158.3333	-8.5470
392	392.0000	160.4767	160.6667	-8.6434
399	399.0000	162.7939	163.0000	-8.7591
406	406.0000	165.1100	165.3333	-8.8952
413	413.0000	167.4287	167.6667	-9.0532
420	420.0000	169.7520	170.0000	-9.2344
427	427.0000	172.0777	172.3333	-9.4401
434	434.0000	174.3962	174.6667	-9.6703
441	441.0000	176.7058	177.0000	-9.9259
448	448.0000	178.9981	179.3333	-10.2067
455	455.0000	181.2836	181.6667	-10.5144
462	462.0000	183.5723	184.0000	-10.8517
469	469.0000	185.8631	186.3333	-11.2195
476	476.0000	188.1619	188.6667	-11.6200
483	483.0000	190.4626	191.0000	-12.0537
490	490.0000	192.7699	193.3333	-12.5226
497	497.0000	195.0269	195.6667	-13.0154
504	504.0000	197.3504	198.0000	-13.1396
511	511.0000	199.6742	200.3333	-13.3579
518	518.0000	201.9645	202.6667	-13.8379
525	525.0000	204.2878	205.0000	-14.1954
532	532.0000	206.6078	207.3333	-14.3880
539	539.0000	208.9241	209.6667	-14.6483
546	546.0000	211.2414	212.0000	-14.9191
553	553.0000	213.5506	214.3333	-15.2330
560	560.0000	215.8691	216.6667	-15.5268
567	567.0000	218.1791	219.0000	-15.8615
574	574.0000	220.4917	221.3333	-16.2163
581	581.0000	222.8019	223.6667	-16.6325
588	588.0000	225.0913	226.0000	-17.2178
595	595.0000	227.4018	228.3333	-17.7421
602	602.0000	229.7038	230.6667	-18.2276
609	609.0000	232.0031	233.0000	-18.7292
616	616.0000	234.3121	235.3333	-19.1294
623	623.0000	236.6228	237.6667	-19.4530
630	630.0000	238.9109	240.0000	-20.0383
637	637.0000	241.2220	242.3333	-20.5373
644	644.0000	243.5443	244.6667	-20.7458
651	651.0000	245.8523	247.0000	-20.8447
658	658.0000	248.2337	249.3333	-20.1084
665	665.0000	250.6215	251.6667	-19.0594
672	672.0000	252.9800	254.0000	-18.4878
679	679.0000	255.3235	256.3333	-18.2149
686	686.0000	257.6570	258.6667	-18.1047

Datos obtenidos mediante DSC dinámico para la resina resol comercial.

Termograma: 2 °C/min.

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
0	0.0000	29.7612	30.0000	-8.7807
69	69.0000	32.2890	32.3000	-0.3980
138	138.0000	34.5996	34.6000	-0.0139
207	207.0000	36.9013	36.9000	0.0456
276	276.0000	39.2020	39.2000	0.0687
345	345.0000	41.5022	41.5000	0.0764
414	414.0000	43.8026	43.8000	0.0902
483	483.0000	46.1031	46.1000	0.1052
552	552.0000	48.4035	48.4000	0.1186
621	621.0000	50.7039	50.7000	0.1305
690	690.0000	53.0045	53.0000	0.1479
759	759.0000	55.3050	55.3000	0.1621
828	828.0000	57.6057	57.6000	0.1833
897	897.0000	59.9064	59.9000	0.2021
966	966.0000	62.2069	62.2000	0.2184
1035	1035.0000	64.5077	64.5000	0.2404
1104	1104.0000	66.8084	66.8000	0.2592
1173	1173.0000	69.1094	69.1000	0.2714
1242	1242.0000	71.4102	71.4000	0.2715
1311	1311.0000	73.7113	73.7000	0.2723
1380	1380.0000	76.0124	76.0000	0.2740
1449	1449.0000	78.3136	78.3000	0.2763
1518	1518.0000	80.6148	80.6000	0.2793
1587	1587.0000	82.9159	82.9000	0.2829
1656	1656.0000	85.2174	85.2000	0.2871
1725	1725.0000	87.5190	87.5000	0.2918
1794	1794.0000	89.8205	89.8000	0.2970
1863	1863.0000	92.1219	92.1000	0.3026
1932	1932.0000	94.4233	94.4000	0.3086
2001	2001.0000	96.7249	96.7000	0.3150
2070	2070.0000	99.0267	99.0000	0.3216
2139	2139.0000	101.3283	101.3000	0.3286
2208	2208.0000	103.6301	103.6000	0.3357
2277	2277.0000	105.9320	105.9000	0.3430
2346	2346.0000	108.2338	108.2000	0.3504
2415	2415.0000	110.5358	110.5000	0.3579
2484	2484.0000	112.8373	112.8000	0.3655
2553	2553.0000	115.1387	115.1000	0.3730
2622	2622.0000	117.4400	117.4000	0.3805
2691	2691.0000	119.7409	119.7000	0.3879
2760	2760.0000	122.0415	122.0000	0.3951
2829	2829.0000	124.3418	124.3000	0.4021
2898	2898.0000	126.6415	126.6000	0.4090
2967	2967.0000	128.9405	128.9000	0.4155
3036	3036.0000	131.2390	131.2000	0.4217
3105	3105.0000	133.5372	133.5000	0.4275
3174	3174.0000	135.8348	135.8000	0.4330
3243	3243.0000	138.1332	138.1000	0.4379
3312	3312.0000	140.4325	140.4000	0.4424
3381	3381.0000	142.7331	142.7000	0.4464

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
3450	3450.0000	145.0353	145.0000	0.4497
3519	3519.0000	147.3384	147.3000	0.4525
3588	3588.0000	149.6404	149.6000	0.4545
3657	3657.0000	151.9378	151.9000	0.4558
3726	3726.0000	154.2330	154.2000	0.4564
3795	3795.0000	156.5294	156.5000	0.4561
3864	3864.0000	158.8266	158.8000	0.4550
3933	3933.0000	161.1246	161.1000	0.4530
4002	4002.0000	163.4233	163.4000	0.4501
4071	4071.0000	165.7223	165.7000	0.4461
4140	4140.0000	168.0214	168.0000	0.4412
4209	4209.0000	170.3209	170.3000	0.4351
4278	4278.0000	172.6203	172.6000	0.4280
4347	4347.0000	174.9196	174.9000	0.4196
4416	4416.0000	177.2193	177.2000	0.4101
4485	4485.0000	179.5190	179.5000	0.4021
4554	4554.0000	181.8184	181.8000	0.3860
4623	4623.0000	184.1180	184.1000	0.3768
4692	4692.0000	186.4178	186.4000	0.3710
4761	4761.0000	188.7177	188.7000	0.3655
4830	4830.0000	191.0173	191.0000	0.3551
4899	4899.0000	193.3172	193.3000	0.3524
4968	4968.0000	195.6169	195.6000	0.3432
5037	5037.0000	197.9169	197.9000	0.3417
5106	5106.0000	200.2168	200.2000	0.3377
5175	5175.0000	202.5165	202.5000	0.3311
5244	5244.0000	204.8163	204.8000	0.3243
5313	5313.0000	207.1163	207.1000	0.3234
5382	5382.0000	209.4156	209.4000	0.3083
5451	5451.0000	211.7154	211.7000	0.3014
5520	5520.0000	214.0151	214.0000	0.2944
5589	5589.0000	216.3143	216.3000	0.2774
5658	5658.0000	218.6143	218.6000	0.2760
5727	5727.0000	220.9064	220.9000	0.1228
5796	5796.0000	223.2046	223.2000	0.0881
5865	5865.0000	225.5065	225.5000	0.1241
5934	5934.0000	227.8076	227.8000	0.1441
6003	6003.0000	230.1102	230.1000	0.1916
6072	6072.0000	232.4122	232.4000	0.2290
6141	6141.0000	234.7140	234.7000	0.2627
6210	6210.0000	237.0158	237.0000	0.2952
6279	6279.0000	239.3176	239.3000	0.3274
6348	6348.0000	241.6205	241.6000	0.3798
6417	6417.0000	243.9224	243.9000	0.4116
6486	6486.0000	246.2275	246.2000	0.5044
6555	6555.0000	248.5224	248.5000	0.4096
6624	6624.0000	250.8274	250.8000	0.4975
6693	6693.0000	253.1295	253.1000	0.5342
6762	6762.0000	255.4392	255.4000	0.7076
6831	6831.0000	257.7450	257.7000	0.8084

Termograma: 4 °C/min.

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
0	0.0000	29.8203	30.0000	-6.6082
35	35.0000	32.2879	32.3333	-1.6515
70	70.0000	34.6248	34.6667	-1.5031
105	105.0000	36.9580	37.0000	-1.4907
140	140.0000	39.2913	39.3333	-1.4744
175	175.0000	41.6245	41.6667	-1.4615
210	210.0000	43.9575	44.0000	-1.4558
245	245.0000	46.2905	46.3333	-1.4521
280	280.0000	48.6234	48.6667	-1.4507
315	315.0000	50.9563	51.0000	-1.4481
350	350.0000	53.2893	53.3333	-1.4458
385	385.0000	55.6221	55.6667	-1.4460
420	420.0000	57.9551	58.0000	-1.4409
455	455.0000	60.2882	60.3333	-1.4332
490	490.0000	62.6210	62.6667	-1.4339
525	525.0000	64.9545	65.0000	-1.4138
560	560.0000	67.2875	67.3333	-1.4038
595	595.0000	69.6218	69.6667	-1.3948
630	630.0000	71.9543	72.0000	-1.3866
665	665.0000	74.2876	74.3333	-1.3794
700	700.0000	76.6209	76.6667	-1.3731
735	735.0000	78.9544	79.0000	-1.3678
770	770.0000	81.2879	81.3333	-1.3635
805	805.0000	83.6218	83.6667	-1.3602
840	840.0000	85.9559	86.0000	-1.3581
875	875.0000	88.2902	88.3333	-1.3571
910	910.0000	90.6246	90.6667	-1.3572
945	945.0000	92.9591	93.0000	-1.3585
980	980.0000	95.2937	95.3333	-1.3610
1015	1015.0000	97.6285	97.6667	-1.3648
1050	1050.0000	99.9637	100.0000	-1.3698
1085	1085.0000	102.2992	102.3333	-1.3762
1120	1120.0000	104.6348	104.6667	-1.3839
1155	1155.0000	106.9708	107.0000	-1.3929
1190	1190.0000	109.3074	109.3333	-1.4034
1225	1225.0000	111.6441	111.6667	-1.4154
1260	1260.0000	113.9811	114.0000	-1.4288
1295	1295.0000	116.3182	116.3333	-1.4437
1330	1330.0000	118.6555	118.6667	-1.4601
1365	1365.0000	120.9924	121.0000	-1.4782
1400	1400.0000	123.3292	123.3333	-1.4978
1435	1435.0000	125.6654	125.6667	-1.5191
1470	1470.0000	128.0010	128.0000	-1.5420
1505	1505.0000	130.3358	130.3333	-1.5666
1540	1540.0000	132.6695	132.6667	-1.5929
1575	1575.0000	135.0018	135.0000	-1.6210
1610	1610.0000	137.3326	137.3333	-1.6508
1645	1645.0000	139.6611	139.6667	-1.6825
1680	1680.0000	141.9879	142.0000	-1.7159
1715	1715.0000	144.3132	144.3333	-1.7513
1750	1750.0000	146.6391	146.6667	-1.7885
1785	1785.0000	148.9668	149.0000	-1.8277
1820	1820.0000	151.2967	151.3333	-1.8689
1855	1855.0000	153.6311	153.6667	-1.9122
1890	1890.0000	155.9688	156.0000	-1.9577

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
1925	1925.0000	158.3042	158.3333	-2.0051
1960	1960.0000	160.6295	160.6667	-2.0545
1995	1995.0000	162.9464	163.0000	-2.1058
2030	2030.0000	165.2637	165.3333	-2.1593
2065	2065.0000	167.5851	167.6667	-2.2151
2100	2100.0000	169.9003	170.0000	-2.2729
2135	2135.0000	172.2306	172.3333	-2.3333
2170	2170.0000	174.5571	174.6667	-2.3960
2205	2205.0000	176.8850	177.0000	-2.4610
2240	2240.0000	179.2139	179.3333	-2.5284
2275	2275.0000	181.5434	181.6667	-2.5982
2310	2310.0000	183.8724	184.0000	-2.6704
2345	2345.0000	186.2010	186.3333	-2.7531
2380	2380.0000	188.5298	188.6667	-2.8330
2415	2415.0000	190.8587	191.0000	-2.9088
2450	2450.0000	193.1870	193.3333	-2.9953
2485	2485.0000	195.5152	195.6667	-3.0844
2520	2520.0000	197.8419	198.0000	-3.2022
2555	2555.0000	200.1656	200.3333	-3.3788
2590	2590.0000	202.4980	202.6667	-3.3810
2625	2625.0000	204.8262	205.0000	-3.4643
2660	2660.0000	207.1537	207.3333	-3.5628
2695	2695.0000	209.4815	209.6667	-3.6535
2730	2730.0000	211.8089	212.0000	-3.7514
2765	2765.0000	214.1360	214.3333	-3.8549
2800	2800.0000	216.4640	216.6667	-3.9404
2835	2835.0000	218.7917	219.0000	-4.0312
2870	2870.0000	221.1185	221.3333	-4.1367
2905	2905.0000	223.4445	223.6667	-4.2577
2940	2940.0000	225.7728	226.0000	-4.3336
2975	2975.0000	228.0967	228.3333	-4.4917
3010	3010.0000	230.4247	230.6667	-4.5715
3045	3045.0000	232.7511	233.0000	-4.6814
3080	3080.0000	235.0708	235.3334	-4.9168
3115	3115.0000	237.3741	237.6667	-5.4548
3150	3150.0000	239.7113	240.0000	-5.3588
3185	3185.0000	242.0303	242.3334	-5.5995
3220	3220.0000	244.3615	244.6667	-5.6144
3255	3255.0000	246.6951	247.0000	-5.5861
3290	3290.0000	249.0141	249.3334	-5.8225
3325	3325.0000	251.3384	251.6667	-5.9630
3360	3360.0000	253.6910	254.0000	-5.5887
3395	3395.0000	256.0318	256.3333	-5.4319
3430	3430.0000	258.3703	258.6667	-5.3167

Termograma: 6 °C/min.

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
0	0.0000	29.8243	30.0000	-6.4616
23	23.0000	32.3014	32.3000	0.0512
46	46.0000	34.6231	34.6000	0.8280
69	69.0000	36.9143	36.9000	0.5066
92	92.0000	39.2075	39.2000	0.2620
115	115.0000	41.5049	41.5000	0.1704
138	138.0000	43.8045	43.8000	0.1545
161	161.0000	46.1048	46.1000	0.1645
184	184.0000	48.4056	48.4000	0.1892
207	207.0000	50.7068	50.7000	0.2246
230	230.0000	53.0078	53.0000	0.2555
253	253.0000	55.3091	55.3000	0.2963
276	276.0000	57.6101	57.6000	0.3239
299	299.0000	59.9112	59.9000	0.3576
322	322.0000	62.2125	62.2000	0.3914
345	345.0000	64.5137	64.5000	0.4260
368	368.0000	66.8149	66.8000	0.4603
391	391.0000	69.1164	69.1000	0.4943
414	414.0000	71.4178	71.4000	0.5279
437	437.0000	73.7195	73.7000	0.5612
460	460.0000	76.0209	76.0000	0.5942
483	483.0000	78.3225	78.3000	0.6268
506	506.0000	80.6243	80.6000	0.6590
529	529.0000	82.9258	82.9000	0.6908
552	552.0000	85.2280	85.2000	0.7222
575	575.0000	87.5306	87.5000	0.7532
598	598.0000	89.8333	89.8000	0.7837
621	621.0000	92.1363	92.1000	0.8139
644	644.0000	94.4393	94.4000	0.8436
667	667.0000	96.7425	96.7000	0.8728
690	690.0000	99.0459	99.0000	0.9015
713	713.0000	101.3494	101.3000	0.9298
736	736.0000	103.6532	103.6000	0.9575
759	759.0000	105.9574	105.9000	0.9847
782	782.0000	108.2619	108.2000	1.0115
805	805.0000	110.5665	110.5000	1.0376
828	828.0000	112.8716	112.8000	1.0633
851	851.0000	115.1769	115.1000	1.0883
874	874.0000	117.4826	117.4000	1.1128
897	897.0000	119.7887	119.7000	1.1367
920	920.0000	122.0951	122.0000	1.1600
943	943.0000	124.4021	124.3000	1.1827
966	966.0000	126.7091	126.6000	1.2047
989	989.0000	129.0158	128.9000	1.2262
1012	1012.0000	131.3224	131.2000	1.2469
1035	1035.0000	133.6284	133.5000	1.2670
1058	1058.0000	135.9335	135.8000	1.2864
1081	1081.0000	138.2379	138.1000	1.3051
1104	1104.0000	140.5413	140.4000	1.3231
1127	1127.0000	142.8430	142.7000	1.3404
1150	1150.0000	145.1436	145.0000	1.3569
1173	1173.0000	147.4419	147.3000	1.3727
1196	1196.0000	149.7384	149.6000	1.3878
1219	1219.0000	152.0334	151.9000	1.4020
1242	1242.0000	154.3277	154.2000	1.4155

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
1265	1265.0000	156.6233	156.5000	1.4282
1288	1288.0000	158.9213	158.8000	1.4402
1311	1311.0000	161.2226	161.1000	1.4513
1334	1334.0000	163.5273	163.4000	1.4617
1357	1357.0000	165.8316	165.7000	1.4711
1380	1380.0000	168.1309	168.0000	1.4798
1403	1403.0000	170.4244	170.3000	1.4875
1426	1426.0000	172.7123	172.6000	1.4944
1449	1449.0000	175.0009	174.9000	1.5004
1472	1472.0000	177.2928	177.2000	1.5055
1495	1495.0000	179.5861	179.5000	1.5098
1518	1518.0000	181.8813	181.8000	1.5131
1541	1541.0000	184.1785	184.1000	1.5155
1564	1564.0000	186.4767	186.4000	1.5169
1587	1587.0000	188.7762	188.7000	1.5174
1610	1610.0000	191.0761	191.0000	1.5169
1633	1633.0000	193.3746	193.3000	1.5155
1656	1656.0000	195.6742	195.6000	1.5109
1679	1679.0000	197.9743	197.9000	1.5055
1702	1702.0000	200.2708	200.2000	1.4266
1725	1725.0000	202.5657	202.5000	1.3169
1748	1748.0000	204.8665	204.8000	1.3260
1771	1771.0000	207.1670	207.1000	1.3300
1794	1794.0000	209.4638	209.4000	1.2594
1817	1817.0000	211.7636	211.7000	1.2506
1840	1840.0000	214.0632	214.0000	1.2357
1863	1863.0000	216.3642	216.3000	1.2482
1886	1886.0000	218.6638	218.6000	1.2351
1909	1909.0000	220.9639	220.9000	1.2322
1932	1932.0000	223.2647	223.2000	1.2408
1955	1955.0000	225.5509	225.5000	0.9711
1978	1978.0000	227.8486	227.8000	0.9248
2001	2001.0000	230.1506	230.1000	0.9571
2024	2024.0000	232.4517	232.4000	0.9739
2047	2047.0000	234.7530	234.7000	0.9938
2070	2070.0000	237.0552	237.0000	1.0304
2093	2093.0000	239.3610	239.3000	1.1334
2116	2116.0000	241.6664	241.6000	1.2295
2139	2139.0000	243.9684	243.9000	1.2599
2162	2162.0000	246.2702	246.2000	1.2889
2185	2185.0000	248.5703	248.5000	1.2844
2208	2208.0000	250.8764	250.8000	1.3907
2231	2231.0000	253.1779	253.1000	1.4112
2254	2254.0000	255.4817	255.4000	1.4739
2277	2277.0000	257.7889	257.7000	1.5973

Termograma: 8 °C/min.

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
0	0.0000	29.8691	30.0000	-4.8148
18	18.0000	32.3459	32.4000	-1.9640
36	36.0000	34.7445	34.8000	-1.9906
54	54.0000	37.1361	37.2000	-2.2652
72	72.0000	39.5312	39.6000	-2.4092
90	90.0000	41.9290	42.0000	-2.4574
108	108.0000	44.3281	44.4000	-2.4593
126	126.0000	46.7276	46.8000	-2.4499
144	144.0000	49.1269	49.2000	-2.4434
162	162.0000	51.5263	51.6000	-2.4382
180	180.0000	53.9256	54.0000	-2.4345
198	198.0000	56.3248	56.4000	-2.4333
216	216.0000	58.7239	58.8000	-2.4332
234	234.0000	61.1231	61.2000	-2.4302
252	252.0000	63.5223	63.6000	-2.4278
270	270.0000	65.9217	66.0000	-2.4217
288	288.0000	68.3210	68.4000	-2.4168
306	306.0000	70.7204	70.8000	-2.4085
324	324.0000	73.1200	73.2000	-2.3968
342	342.0000	75.5196	75.6000	-2.3825
360	360.0000	77.9194	78.0000	-2.3642
378	378.0000	80.3193	80.4000	-2.3445
396	396.0000	82.7192	82.8000	-2.3237
414	414.0000	85.1192	85.2000	-2.3023
432	432.0000	87.5200	87.6000	-2.2587
450	450.0000	89.9204	90.0000	-2.2260
468	468.0000	92.3214	92.4000	-2.1757
486	486.0000	94.7229	94.8000	-2.1163
504	504.0000	97.1244	97.2000	-2.0564
522	522.0000	99.5260	99.6000	-1.9937
540	540.0000	101.9279	102.0000	-1.9263
558	558.0000	104.3301	104.4000	-1.8516
576	576.0000	106.7324	106.8000	-1.7743
594	594.0000	109.1353	109.2000	-1.6837
612	612.0000	111.5385	111.6000	-1.5890
630	630.0000	113.9422	114.0000	-1.4805
648	648.0000	116.3463	116.4000	-1.3634
666	666.0000	118.7510	118.8000	-1.2348
684	684.0000	121.1561	121.2000	-1.0981
702	702.0000	123.5620	123.6000	-0.9415
720	720.0000	125.9681	126.0000	-0.7843
738	738.0000	128.3742	128.4000	-0.6300
756	756.0000	130.7805	130.8000	-0.4721
774	774.0000	133.1860	133.2000	-0.3367
792	792.0000	135.5908	135.6000	-0.2202
810	810.0000	137.9939	138.0000	-0.1459
828	828.0000	140.3947	140.4000	-0.1247
846	846.0000	142.7932	142.8000	-0.1599
864	864.0000	145.1900	145.2000	-0.2333
882	882.0000	147.5838	147.6000	-0.3745
900	900.0000	149.9742	150.0000	-0.5897
918	918.0000	152.3620	152.4000	-0.8641
936	936.0000	154.7480	154.8000	-1.1752
954	954.0000	157.1363	157.2000	-1.4295
972	972.0000	159.5276	159.6000	-1.6134

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
990	990.0000	161.9237	162.0000	-1.6895
1008	1008.0000	164.3258	164.4000	-1.6320
1026	1026.0000	166.7280	166.8000	-1.5728
1044	1044.0000	169.1197	169.2000	-1.7441
1062	1062.0000	171.4912	171.6000	-2.3487
1080	1080.0000	173.8693	174.0000	-2.8049
1098	1098.0000	176.2467	176.4000	-3.2681
1116	1116.0000	178.6289	178.8000	-3.6270
1134	1134.0000	181.0139	181.2000	-3.9217
1152	1152.0000	183.4010	183.6000	-4.1691
1170	1170.0000	185.7903	186.0000	-4.3666
1188	1188.0000	188.1817	188.4000	-4.5198
1206	1206.0000	190.5728	190.8000	-4.6784
1224	1224.0000	192.9649	193.2000	-4.8131
1242	1242.0000	195.3577	195.6000	-4.9339
1260	1260.0000	197.7502	198.0000	-5.0580
1278	1278.0000	200.1424	200.4000	-5.1889
1296	1296.0000	202.5346	202.8000	-5.3160
1314	1314.0000	204.9262	205.2000	-5.4557
1332	1332.0000	207.3163	207.6000	-5.6236
1350	1350.0000	209.7075	210.0000	-5.7680
1368	1368.0000	212.0994	212.4000	-5.8966
1386	1386.0000	214.4908	214.8000	-6.0349
1404	1404.0000	216.8805	217.2000	-6.2040
1422	1422.0000	219.2691	219.6000	-6.3931
1440	1440.0000	221.6473	222.0000	-6.7825
1458	1458.0000	224.0359	224.4000	-6.9663
1476	1476.0000	226.4055	226.8000	-7.5124
1494	1494.0000	228.7912	229.2000	-7.7463
1512	1512.0000	231.1847	231.6000	-7.8339
1530	1530.0000	233.5842	234.0000	-7.8050
1548	1548.0000	235.9740	236.4000	-7.9614
1566	1566.0000	238.3699	238.8000	-7.9992
1584	1584.0000	240.7627	241.2000	-8.0972
1602	1602.0000	243.1573	243.6000	-8.1605
1620	1620.0000	245.5489	246.0000	-8.2794
1638	1638.0000	247.9442	248.4000	-8.3282
1656	1656.0000	250.3513	250.8000	-8.1634
1674	1674.0000	252.7567	253.2000	-8.0298
1692	1692.0000	255.1200	255.6000	-8.6567
1710	1710.0000	257.5509	258.0000	-8.0665

Termograma: 10 °C/min.

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
0	0.0000	29.9101	30.0000	-3.3055
14	14.0000	32.2857	32.3333	-1.7291
28	28.0000	34.6146	34.6667	-1.8684
42	42.0000	36.9389	37.0000	-2.1669
56	56.0000	39.2659	39.3333	-2.3659
70	70.0000	41.5957	41.6667	-2.4601
84	84.0000	43.9272	44.0000	-2.4964
98	98.0000	46.2594	46.3333	-2.5049
112	112.0000	48.5920	48.6667	-2.5033
126	126.0000	50.9247	51.0000	-2.4962
140	140.0000	53.2575	53.3333	-2.4885
154	154.0000	55.5901	55.6667	-2.4852
168	168.0000	57.9226	58.0000	-2.4869
182	182.0000	60.2550	60.3333	-2.4854
196	196.0000	62.5875	62.6667	-2.4831
210	210.0000	64.9200	65.0000	-2.4842
224	224.0000	67.2525	67.3333	-2.4844
238	238.0000	69.5850	69.6667	-2.4838
252	252.0000	71.9175	72.0000	-2.4832
266	266.0000	74.2501	74.3333	-2.4821
280	280.0000	76.5827	76.6667	-2.4770
294	294.0000	78.9154	79.0000	-2.4708
308	308.0000	81.2481	81.3333	-2.4659
322	322.0000	83.5809	83.6667	-2.4584
336	336.0000	85.9134	86.0000	-2.4603
350	350.0000	88.2468	88.3333	-2.4354
364	364.0000	90.5807	90.6667	-2.3969
378	378.0000	92.9140	93.0000	-2.3759
392	392.0000	95.2480	95.3333	-2.3381
406	406.0000	97.5821	97.6667	-2.2950
420	420.0000	99.9161	100.0000	-2.2571
434	434.0000	102.2504	102.3333	-2.2138
448	448.0000	104.5849	104.6667	-2.1644
462	462.0000	106.9194	107.0000	-2.1144
476	476.0000	109.2545	109.3333	-2.0514
490	490.0000	111.5899	111.6667	-1.9832
504	504.0000	113.9256	114.0000	-1.9062
518	518.0000	116.2616	116.3333	-1.8239
532	532.0000	118.5980	118.6667	-1.7310
546	546.0000	120.9349	121.0000	-1.6279
560	560.0000	123.2725	123.3333	-1.5092
574	574.0000	125.6106	125.6667	-1.3807
588	588.0000	127.9491	128.0000	-1.2456
602	602.0000	130.2880	130.3333	-1.1012
616	616.0000	132.6268	132.6667	-0.9602
630	630.0000	134.9654	135.0000	-0.8279
644	644.0000	137.3036	137.3333	-0.7060
658	658.0000	139.6413	139.6667	-0.5984
672	672.0000	141.9781	142.0000	-0.5125
686	686.0000	144.3136	144.3333	-0.4591
700	700.0000	146.6470	146.6667	-0.4540
714	714.0000	148.9780	149.0000	-0.5053
728	728.0000	151.3058	151.3333	-0.6285
742	742.0000	153.6302	153.6667	-0.8253
756	756.0000	155.9523	156.0000	-1.0747

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
770	770.0000	158.2742	158.3333	-1.3235
784	784.0000	160.5934	160.6667	-1.6281
798	798.0000	162.9132	163.0000	-1.9160
812	812.0000	165.2437	165.3333	-1.9670
826	826.0000	167.5796	167.6667	-1.8993
840	840.0000	169.9129	170.0000	-1.8873
854	854.0000	172.2375	172.3333	-2.0651
868	868.0000	174.5503	174.6667	-2.4928
882	882.0000	176.8541	177.0000	-3.1074
896	896.0000	179.1664	179.3333	-3.5332
910	910.0000	181.4815	181.6667	-3.8970
924	924.0000	183.7977	184.0000	-4.2348
938	938.0000	186.1161	186.3333	-4.5211
952	952.0000	188.4347	188.6667	-4.7999
966	966.0000	190.7549	191.0000	-5.0454
980	980.0000	193.0757	193.3333	-5.2747
994	994.0000	195.3969	195.6667	-5.4917
1008	1008.0000	197.7186	198.0000	-5.6978
1022	1022.0000	200.0407	200.3333	-5.8943
1036	1036.0000	202.3618	202.6667	-6.1083
1050	1050.0000	204.6854	205.0000	-6.2720
1064	1064.0000	207.0092	207.3333	-6.4295
1078	1078.0000	209.3287	209.6667	-6.6689
1092	1092.0000	211.6191	212.0000	-7.4779
1106	1106.0000	213.9319	214.3333	-7.8439
1120	1120.0000	216.2718	216.6667	-7.6772
1134	1134.0000	218.6016	219.0000	-7.7070
1148	1148.0000	220.9233	221.3333	-7.8951
1162	1162.0000	223.2526	223.6667	-7.9338
1176	1176.0000	225.5802	226.0000	-8.0060
1190	1190.0000	227.9076	228.3333	-8.0813
1204	1204.0000	230.2260	230.6667	-8.3271
1218	1218.0000	232.5568	233.0000	-8.3372
1232	1232.0000	234.8838	235.3333	-8.4174
1246	1246.0000	237.2109	237.6667	-8.4957
1260	1260.0000	239.5412	240.0000	-8.5151
1274	1274.0000	241.8722	242.3333	-8.5205
1288	1288.0000	244.2038	244.6667	-8.5160
1302	1302.0000	246.5380	247.0000	-8.4630
1316	1316.0000	248.8580	249.3333	-8.6708
1330	1330.0000	251.2008	251.6667	-8.4617
1344	1344.0000	253.5441	254.0000	-8.2454
1358	1358.0000	255.8803	256.3333	-8.1607
1372	1372.0000	258.2144	258.6667	-8.1135

Termograma: 12 °C/min.

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
0	0.0000	29.8405	30.0000	-5.8643
12	12.0000	32.3156	32.4000	-3.0661
24	24.0000	34.7195	34.8000	-2.8895
36	36.0000	37.1071	37.2000	-3.2925
48	48.0000	39.4949	39.6000	-3.6810
60	60.0000	41.8861	42.0000	-3.9416
72	72.0000	44.2804	44.4000	-4.0908
84	84.0000	46.6768	46.8000	-4.1656
96	96.0000	49.0743	49.2000	-4.2021
108	108.0000	51.4725	51.6000	-4.2166
120	120.0000	53.8708	54.0000	-4.2235
132	132.0000	56.2694	56.4000	-4.2240
144	144.0000	58.6680	58.8000	-4.2223
156	156.0000	61.0665	61.2000	-4.2169
168	168.0000	63.4651	63.6000	-4.2156
180	180.0000	65.8637	66.0000	-4.2119
192	192.0000	68.2623	68.4000	-4.2112
204	204.0000	70.6609	70.8000	-4.2104
216	216.0000	73.0595	73.2000	-4.2068
228	228.0000	75.4583	75.6000	-4.1990
240	240.0000	77.8573	78.0000	-4.1888
252	252.0000	80.2562	80.4000	-4.1765
264	264.0000	82.6552	82.8000	-4.1624
276	276.0000	85.0544	85.2000	-4.1467
288	288.0000	87.4542	87.6000	-4.1298
300	300.0000	89.8544	90.0000	-4.1119
312	312.0000	92.2530	92.4000	-4.0934
324	324.0000	94.6543	94.8000	-4.0745
336	336.0000	97.0553	97.2000	-4.0555
348	348.0000	99.4560	99.6000	-4.0367
360	360.0000	101.8574	102.0000	-4.0185
372	372.0000	104.2583	104.4000	-4.0012
384	384.0000	106.6597	106.8000	-3.9849
396	396.0000	109.0616	109.2000	-3.9700
408	408.0000	111.4645	111.6000	-3.9569
420	420.0000	113.8679	114.0000	-3.9458
432	432.0000	116.2719	116.4000	-3.9370
444	444.0000	118.6765	118.8000	-3.9308
456	456.0000	121.0823	121.2000	-3.9275
468	468.0000	123.4889	123.6000	-3.9274
480	480.0000	125.8966	126.0000	-3.9308
492	492.0000	128.3059	128.4000	-3.9381
504	504.0000	130.7167	130.8000	-3.9494
516	516.0000	133.1286	133.2000	-3.9653
528	528.0000	135.5401	135.6000	-3.9858
540	540.0000	137.9511	138.0000	-4.0113
552	552.0000	140.3614	140.4000	-4.0422
564	564.0000	142.7706	142.8000	-4.0787
576	576.0000	145.1774	145.2000	-4.1210
588	588.0000	147.5820	147.6000	-4.1695
600	600.0000	149.9834	150.0000	-4.2244
612	612.0000	152.3808	152.4000	-4.2860
624	624.0000	154.7744	154.8000	-4.3545
636	636.0000	157.1642	157.2000	-4.4301
648	648.0000	159.5481	159.6000	-4.5132

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
660	660.0000	161.9312	162.0000	-4.6040
672	672.0000	164.3139	164.4000	-4.7029
684	684.0000	166.6996	166.8000	-4.8104
696	696.0000	169.0931	169.2000	-4.9270
708	708.0000	171.4951	171.6000	-5.0531
720	720.0000	173.8985	174.0000	-5.1888
732	732.0000	176.2920	176.4000	-5.3335
744	744.0000	178.6637	178.8000	-5.4868
756	756.0000	181.0210	181.2000	-5.6490
768	768.0000	183.3768	183.6000	-5.8214
780	780.0000	185.7515	186.0000	-6.0058
792	792.0000	188.1284	188.4000	-6.2012
804	804.0000	190.5085	190.8000	-6.4083
816	816.0000	192.8895	193.2000	-6.6269
828	828.0000	195.2717	195.6000	-6.8576
840	840.0000	197.6533	198.0000	-7.1003
852	852.0000	200.0354	200.4000	-7.3555
864	864.0000	202.4210	202.8000	-7.5921
876	876.0000	204.8125	205.2000	-7.7223
888	888.0000	207.1997	207.6000	-7.9353
900	900.0000	209.5865	210.0000	-8.1536
912	912.0000	211.9758	212.4000	-8.3216
924	924.0000	214.3689	214.8000	-8.4150
936	936.0000	216.7571	217.2000	-8.6010
948	948.0000	219.1382	219.6000	-8.9229
960	960.0000	221.5188	222.0000	-9.2517
972	972.0000	223.9007	224.4000	-9.5541
984	984.0000	226.2905	226.8000	-9.7019
996	996.0000	228.6326	229.2000	-10.7533
1008	1008.0000	231.0164	231.6000	-11.0075
1020	1020.0000	233.4079	234.0000	-11.1151
1032	1032.0000	235.7913	236.4000	-11.3738
1044	1044.0000	238.1797	238.8000	-11.5382
1056	1056.0000	240.5640	241.2000	-11.7758
1068	1068.0000	242.9605	243.6000	-11.7879
1080	1080.0000	245.3466	246.0000	-11.9903
1092	1092.0000	247.7222	248.4000	-12.3837
1104	1104.0000	250.1015	250.8000	-12.7075
1116	1116.0000	252.4958	253.2000	-12.7553
1128	1128.0000	254.8875	255.6000	-12.8504
1140	1140.0000	257.2658	258.0000	-13.1859

Termograma: 14 °C/min.

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
0	0.0000	29.8745	30.0000	-4.6138
10	10.0000	32.2422	32.3333	-3.3128
20	20.0000	34.5556	34.6667	-3.9860
30	30.0000	36.8618	37.0000	-4.9034
40	40.0000	39.1718	39.3333	-5.6651
50	50.0000	41.4877	41.6667	-6.2070
60	60.0000	43.8088	44.0000	-6.5564
70	70.0000	46.1335	46.3333	-6.7747
80	80.0000	48.4608	48.6667	-6.9024
90	90.0000	50.7895	51.0000	-6.9804
100	100.0000	53.1190	53.3333	-7.0306
110	110.0000	55.4489	55.6667	-7.0656
120	120.0000	57.7791	58.0000	-7.0921
130	130.0000	60.1095	60.3333	-7.1012
140	140.0000	62.4402	62.6667	-7.1059
150	150.0000	64.7707	65.0000	-7.1205
160	160.0000	67.1008	67.3333	-7.1445
170	170.0000	69.4321	69.6667	-7.1349
180	180.0000	71.7631	72.0000	-7.1315
190	190.0000	74.0947	74.3333	-7.1105
200	200.0000	76.4254	76.6667	-7.1199
210	210.0000	78.7558	79.0000	-7.1359
220	220.0000	81.0864	81.3333	-7.1462
230	230.0000	83.4174	83.6667	-7.1517
240	240.0000	85.7487	86.0000	-7.1575
250	250.0000	88.0807	88.3333	-7.1637
260	260.0000	90.4134	90.6667	-7.1705
270	270.0000	92.7464	93.0000	-7.1781
280	280.0000	95.0810	95.3333	-7.1867
290	290.0000	97.4136	97.6667	-7.1965
300	300.0000	99.7469	100.0000	-7.2077
310	310.0000	102.0809	102.3333	-7.2204
320	320.0000	104.4154	104.6667	-7.2349
330	330.0000	106.7495	107.0000	-7.2513
340	340.0000	109.0845	109.3333	-7.2698
350	350.0000	111.4216	111.6667	-7.2907
360	360.0000	113.7594	114.0000	-7.3141
370	370.0000	116.0978	116.3333	-7.3402
380	380.0000	118.4353	118.6667	-7.3692
390	390.0000	120.7791	121.0000	-7.4014
400	400.0000	123.1178	123.3333	-7.4367
410	410.0000	125.4591	125.6667	-7.4755
420	420.0000	127.8031	128.0000	-7.5181
430	430.0000	130.1494	130.3333	-7.5645
440	440.0000	132.4975	132.6667	-7.6151
450	450.0000	134.8468	135.0000	-7.6699
460	460.0000	137.1959	137.3333	-7.7291
470	470.0000	139.5449	139.6667	-7.7930
480	480.0000	141.8931	142.0000	-7.8617
490	490.0000	144.2403	144.3333	-7.9353
500	500.0000	146.5852	146.6667	-8.0141
510	510.0000	148.9270	149.0000	-8.0982
520	520.0000	151.2650	151.3333	-8.1876
530	530.0000	153.5968	153.6667	-8.2825
540	540.0000	155.9226	156.0000	-8.3830

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
550	550.0000	158.2408	158.3333	-8.4892
560	560.0000	160.5523	160.6667	-8.6013
570	570.0000	162.8593	163.0000	-8.7194
580	580.0000	165.1655	165.3333	-8.8440
590	590.0000	167.4754	167.6667	-8.9755
600	600.0000	169.7918	170.0000	-9.1142
610	610.0000	172.1191	172.3333	-9.2607
620	620.0000	174.4570	174.6667	-9.4153
630	630.0000	176.7970	177.0000	-9.5776
640	640.0000	179.1248	179.3333	-9.7468
650	650.0000	181.3978	181.6667	-9.9197
660	660.0000	183.6866	184.0000	-10.1015
670	670.0000	185.9677	186.3333	-10.2907
680	680.0000	188.2447	188.6667	-10.4877
690	690.0000	190.5379	191.0000	-10.6944
700	700.0000	192.8377	193.3333	-10.9103
710	710.0000	195.1438	195.6667	-11.1356
720	720.0000	197.4512	198.0000	-11.3700
730	730.0000	199.7625	200.3333	-11.6141
740	740.0000	202.0766	202.6667	-11.8679
750	750.0000	204.3918	205.0000	-12.1315
760	760.0000	206.7078	207.3333	-12.4050
770	770.0000	209.0237	209.6667	-12.6876
780	780.0000	211.3243	212.0000	-13.2674
790	790.0000	213.6157	214.3333	-14.0205
800	800.0000	215.8960	216.6667	-14.9830
810	810.0000	218.2424	219.0000	-14.6561
820	820.0000	220.5740	221.3333	-14.6196
830	830.0000	222.8751	223.6667	-15.1688
840	840.0000	225.1956	226.0000	-15.3408
850	850.0000	227.5054	228.3333	-15.7168
860	860.0000	229.8318	230.6667	-15.7757
870	870.0000	232.1225	233.0000	-16.5047
880	880.0000	234.4488	235.3333	-16.5631
890	890.0000	236.7504	237.6667	-17.0790
900	900.0000	239.0575	240.0000	-17.4909
910	910.0000	241.3645	242.3333	-17.9007
920	920.0000	243.6568	244.6667	-18.5783
930	930.0000	245.9548	247.0000	-19.1447
940	940.0000	248.2712	249.3333	-19.3729
950	950.0000	250.5811	251.6667	-19.7177
960	960.0000	252.9689	254.0000	-18.6504
970	970.0000	255.2104	256.3333	-20.2262
980	980.0000	257.4941	258.6667	-21.0350

Termograma: 16 °C/min.

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
0	0.0000	29.8890	30.0000	-4.0819
9	9.0000	32.3337	32.4000	-2.4087
18	18.0000	34.7278	34.8000	-2.5910
27	27.0000	37.1089	37.2000	-3.2285
36	36.0000	39.4894	39.6000	-3.8753
45	45.0000	41.8733	42.0000	-4.3861
54	54.0000	44.2611	44.4000	-4.7512
63	63.0000	46.6522	46.8000	-4.9980
72	72.0000	49.0458	49.2000	-5.1566
81	81.0000	51.4411	51.6000	-5.2536
90	90.0000	53.8374	54.0000	-5.3178
99	99.0000	56.2342	56.4000	-5.3611
108	108.0000	58.6314	58.8000	-5.3928
117	117.0000	61.0288	61.2000	-5.4092
126	126.0000	63.4265	63.6000	-5.4229
135	135.0000	65.8242	66.0000	-5.4339
144	144.0000	68.2220	68.4000	-5.4427
153	153.0000	70.6199	70.8000	-5.4509
162	162.0000	73.0177	73.2000	-5.4608
171	171.0000	75.4155	75.6000	-5.4689
180	180.0000	77.8133	78.0000	-5.4779
189	189.0000	80.2111	80.4000	-5.4892
198	198.0000	82.6087	82.8000	-5.5029
207	207.0000	85.0063	85.2000	-5.5189
216	216.0000	87.4041	87.6000	-5.5297
225	225.0000	89.8025	90.0000	-5.5220
234	234.0000	92.2013	92.4000	-5.5031
243	243.0000	94.6003	94.8000	-5.4814
252	252.0000	96.9992	97.2000	-5.4619
261	261.0000	99.3984	99.6000	-5.4445
270	270.0000	101.7978	102.0000	-5.4295
279	279.0000	104.1974	104.4000	-5.4172
288	288.0000	106.5975	106.8000	-5.4078
297	297.0000	108.9980	109.2000	-5.4015
306	306.0000	111.3994	111.6000	-5.3985
315	315.0000	113.8013	114.0000	-5.3992
324	324.0000	116.2036	116.4000	-5.4038
333	333.0000	118.6065	118.8000	-5.4126
342	342.0000	121.0103	121.2000	-5.4257
351	351.0000	123.4150	123.6000	-5.4434
360	360.0000	125.8206	126.0000	-5.4661
369	369.0000	128.2274	128.4000	-5.4938
378	378.0000	130.6355	130.8000	-5.5271
387	387.0000	133.0445	133.2000	-5.5659
396	396.0000	135.4572	135.6000	-5.6108
405	405.0000	137.8717	138.0000	-5.6618
414	414.0000	140.2867	140.4000	-5.7193
423	423.0000	142.7014	142.8000	-5.7834
432	432.0000	145.1148	145.2000	-5.8545
441	441.0000	147.5268	147.6000	-5.9327
450	450.0000	149.9367	150.0000	-6.0182
459	459.0000	152.3435	152.4000	-6.1112
468	468.0000	154.7464	154.8000	-6.2120
477	477.0000	157.1446	157.2000	-6.3207
486	486.0000	159.5368	159.6000	-6.4373

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
495	495.0000	161.9231	162.0000	-6.5622
504	504.0000	164.3049	164.4000	-6.6955
513	513.0000	166.6836	166.8000	-6.8376
522	522.0000	169.0612	169.2000	-6.9888
531	531.0000	171.4414	171.6000	-7.1495
540	540.0000	173.8298	174.0000	-7.3204
549	549.0000	176.2269	176.4000	-7.5020
558	558.0000	178.6271	178.8000	-7.6941
567	567.0000	181.0149	181.2000	-7.8957
576	576.0000	183.3663	183.6000	-8.1047
585	585.0000	185.7284	186.0000	-8.3253
594	594.0000	188.0876	188.4000	-8.5564
603	603.0000	190.4494	190.8000	-8.7990
612	612.0000	192.8143	193.2000	-9.0533
621	621.0000	195.1833	195.6000	-9.3198
630	630.0000	197.5557	198.0000	-9.5986
639	639.0000	199.9287	200.4000	-9.8896
648	648.0000	202.3031	202.8000	-10.1933
657	657.0000	204.6790	205.2000	-10.5099
666	666.0000	207.0563	207.6000	-10.8397
675	675.0000	209.4345	210.0000	-11.1828
684	684.0000	211.8126	212.4000	-11.5393
693	693.0000	214.1899	214.8000	-11.9094
702	702.0000	216.5670	217.2000	-12.2923
711	711.0000	218.9428	219.6000	-12.6988
720	720.0000	221.3117	222.0000	-13.2341
729	729.0000	223.6803	224.4000	-13.7702
738	738.0000	226.0586	226.8000	-14.1171
747	747.0000	228.4224	229.2000	-14.7363
756	756.0000	230.7951	231.6000	-15.1824
765	765.0000	233.1740	234.0000	-15.5066
774	774.0000	235.5513	236.4000	-15.8589
783	783.0000	237.9371	238.8000	-16.0502
792	792.0000	240.3044	241.2000	-16.5827
801	801.0000	242.6880	243.6000	-16.8115
810	810.0000	245.0588	246.0000	-17.2727
819	819.0000	247.4455	248.4000	-17.4396
828	828.0000	249.8108	250.8000	-17.9948
837	837.0000	252.1922	253.2000	-18.2552
846	846.0000	254.5590	255.6000	-18.7763
855	855.0000	256.9529	258.0000	-18.8056

Termograma: 20 °C/min.

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
0	0.0000	29.7239	30.0000	-10.1523
7	7.0000	32.1703	32.3333	-5.9238
14	14.0000	34.5495	34.6667	-4.2070
21	21.0000	36.8898	37.0000	-3.9089
28	28.0000	39.2138	39.3333	-4.1909
35	35.0000	41.5319	41.6667	-4.6741
42	42.0000	43.8493	44.0000	-5.1676
49	49.0000	46.1679	46.3333	-5.6074
56	56.0000	48.4889	48.6667	-5.9608
63	63.0000	50.8122	51.0000	-6.2280
70	70.0000	53.1372	53.3333	-6.4342
77	77.0000	55.4635	55.6667	-6.5928
84	84.0000	57.7910	58.0000	-6.7098
91	91.0000	60.1192	60.3333	-6.7941
98	98.0000	62.4493	62.6667	-6.8206
105	105.0000	64.7796	65.0000	-6.8441
112	112.0000	67.1100	67.3333	-6.8612
119	119.0000	69.4408	69.6667	-6.8684
126	126.0000	71.7720	72.0000	-6.8647
133	133.0000	74.1026	74.3333	-6.8762
140	140.0000	76.4334	76.6667	-6.8832
147	147.0000	78.7644	79.0000	-6.8838
154	154.0000	81.0958	81.3333	-6.8735
161	161.0000	83.4276	83.6667	-6.8538
168	168.0000	85.7580	86.0000	-6.8739
175	175.0000	88.0885	88.3333	-6.8886
182	182.0000	90.4206	90.6667	-6.8608
189	189.0000	92.7531	93.0000	-6.8213
196	196.0000	95.0858	95.3333	-6.7804
203	203.0000	97.4185	97.6667	-6.7372
210	210.0000	99.7514	100.0000	-6.6902
217	217.0000	102.0845	102.3333	-6.6389
224	224.0000	104.4175	104.6667	-6.5932
231	231.0000	106.7501	107.0000	-6.5570
238	238.0000	109.0829	109.3333	-6.5173
245	245.0000	111.4173	111.6667	-6.4377
252	252.0000	113.7557	114.0000	-6.2561
259	259.0000	116.0914	116.3333	-6.1468
266	266.0000	118.4287	118.6667	-5.9987
273	273.0000	120.7666	121.0000	-5.8390
280	280.0000	123.1053	123.3333	-5.6606
287	287.0000	125.4449	125.6667	-5.4634
294	294.0000	127.7850	128.0000	-5.2573
301	301.0000	130.1262	130.3333	-5.0288
308	308.0000	132.4701	132.6667	-4.7362
315	315.0000	134.8159	135.0000	-4.4053
322	322.0000	137.1634	137.3333	-4.0374
329	329.0000	139.5157	139.6667	-3.5616
336	336.0000	141.8656	142.0000	-3.1493
343	343.0000	144.2151	144.3333	-2.7496
350	350.0000	146.5644	146.6667	-2.3635
357	357.0000	148.9129	149.0000	-1.9992
364	364.0000	151.2601	151.3333	-1.6705
371	371.0000	153.6054	153.6667	-1.3877
378	378.0000	155.9482	156.0000	-1.1663

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
385	385.0000	158.2865	158.3333	-1.0464
392	392.0000	160.6220	160.6667	-0.9927
399	399.0000	162.9494	163.0000	-1.1161
406	406.0000	165.2664	165.3333	-1.4675
413	413.0000	167.5781	167.6667	-1.9323
420	420.0000	169.8840	170.0000	-2.5146
427	427.0000	172.1967	172.3333	-2.9439
434	434.0000	174.5111	174.6667	-3.3319
441	441.0000	176.8286	177.0000	-3.6488
448	448.0000	179.1502	179.3333	-3.8774
455	455.0000	181.4737	181.6667	-4.0619
462	462.0000	183.7869	184.0000	-4.4599
469	469.0000	186.1024	186.3333	-4.8065
476	476.0000	188.4018	188.6667	-5.4813
483	483.0000	190.6793	191.0000	-6.5994
490	490.0000	192.9475	193.3333	-7.8970
497	497.0000	195.2387	195.6667	-8.7129
504	504.0000	197.5270	198.0000	-9.5785
511	511.0000	199.8225	200.3333	-10.2900
518	518.0000	202.1169	202.6667	-11.0167
525	525.0000	204.4204	205.0000	-11.5547
532	532.0000	206.7212	207.3333	-12.1401
539	539.0000	209.0204	209.6667	-12.7517
546	546.0000	211.3244	212.0000	-13.2657
553	553.0000	213.6330	214.3333	-13.6830
560	560.0000	215.9345	216.6667	-14.2334
567	567.0000	218.2405	219.0000	-14.6936
574	574.0000	220.5489	221.3333	-15.1038
581	581.0000	222.8604	223.6667	-15.4489
588	588.0000	225.1612	226.0000	-15.9972
595	595.0000	227.4053	228.3333	-17.6160
602	602.0000	229.6351	230.6667	-19.4919
609	609.0000	231.9997	233.0000	-18.8145
616	616.0000	234.3216	235.3333	-18.9446
623	623.0000	236.6544	237.6667	-18.8696
630	630.0000	238.9751	240.0000	-19.0210
637	637.0000	241.2769	242.3333	-19.5198
644	644.0000	243.6042	244.6667	-19.5466
651	651.0000	245.9105	247.0000	-19.9564
658	658.0000	248.2039	249.3333	-20.6008
665	665.0000	250.5087	251.6667	-21.0321
672	672.0000	252.8229	254.0000	-21.2902
679	679.0000	255.1324	256.3333	-21.6311
686	686.0000	257.4399	258.6667	-22.0077

Datos obtenidos mediante DSC isoterma para la resina ligno-resol y resol comercial.Resina ligno-resol: termograma a 130 °C (1^{er} barrido).

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
0	0.0000	127.0520	130.0000	-71.6340
23	23.0000	129.5111	130.0000	-11.8792
46	46.0000	130.0098	130.0000	0.2390
69	69.0000	130.1033	130.0000	2.5089
92	92.0000	130.1124	130.0000	2.7303
115	115.0000	130.1048	130.0000	2.5458
138	138.0000	130.0950	130.0000	2.3087
161	161.0000	130.0858	130.0000	2.0854
184	184.0000	130.0778	130.0000	1.8897
207	207.0000	130.0707	130.0000	1.7186
230	230.0000	130.0646	130.0000	1.5700
253	253.0000	130.0592	130.0000	1.4397
276	276.0000	130.0546	130.0000	1.3275
299	299.0000	130.0505	130.0000	1.2275
322	322.0000	130.0470	130.0000	1.1419
345	345.0000	130.0440	130.0000	1.0699
368	368.0000	130.0414	130.0000	1.0069
391	391.0000	130.0392	130.0000	0.9517
414	414.0000	130.0371	130.0000	0.9017
437	437.0000	130.0354	130.0000	0.8606
460	460.0000	130.0338	130.0000	0.8216
483	483.0000	130.0324	130.0000	0.7870
506	506.0000	130.0314	130.0000	0.7622
529	529.0000	130.0302	130.0000	0.7336
552	552.0000	130.0291	130.0000	0.7060
575	575.0000	130.0280	130.0000	0.6806
598	598.0000	130.0270	130.0000	0.6570
621	621.0000	130.0261	130.0000	0.6339
644	644.0000	130.0252	130.0000	0.6126
667	667.0000	130.0243	130.0000	0.5908
690	690.0000	130.0235	130.0000	0.5706
713	713.0000	130.0227	130.0000	0.5509
736	736.0000	130.0220	130.0000	0.5347
759	759.0000	130.0213	130.0000	0.5176
782	782.0000	130.0207	130.0000	0.5029
805	805.0000	130.0201	130.0000	0.4877
828	828.0000	130.0195	130.0000	0.4740
851	851.0000	130.0191	130.0000	0.4634
874	874.0000	130.0186	130.0000	0.4512
897	897.0000	130.0181	130.0000	0.4407
920	920.0000	130.0177	130.0000	0.4298
943	943.0000	130.0173	130.0000	0.4201
966	966.0000	130.0169	130.0000	0.4114
989	989.0000	130.0166	130.0000	0.4025
1012	1012.0000	130.0163	130.0000	0.3952
1035	1035.0000	130.0159	130.0000	0.3874
1058	1058.0000	130.0156	130.0000	0.3802
1081	1081.0000	130.0154	130.0000	0.3740
1104	1104.0000	130.0152	130.0000	0.3681
1127	1127.0000	130.0149	130.0000	0.3623

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
1150	1150.0000	130.0146	130.0000	0.3561
1173	1173.0000	130.0144	130.0000	0.3504
1196	1196.0000	130.0142	130.0000	0.3446
1219	1219.0000	130.0140	130.0000	0.3406
1242	1242.0000	130.0138	130.0000	0.3351
1265	1265.0000	130.0136	130.0000	0.3311
1288	1288.0000	130.0135	130.0000	0.3269
1311	1311.0000	130.0132	130.0000	0.3212
1334	1334.0000	130.0130	130.0000	0.3170
1357	1357.0000	130.0129	130.0000	0.3124
1380	1380.0000	130.0127	130.0000	0.3089
1403	1403.0000	130.0126	130.0000	0.3051
1426	1426.0000	130.0124	130.0000	0.3015
1449	1449.0000	130.0123	130.0000	0.2980
1472	1472.0000	130.0121	130.0000	0.2953
1495	1495.0000	130.0120	130.0000	0.2914
1518	1518.0000	130.0119	130.0000	0.2896
1541	1541.0000	130.0117	130.0000	0.2857
1564	1564.0000	130.0116	130.0000	0.2819
1587	1587.0000	130.0115	130.0000	0.2794
1610	1610.0000	130.0114	130.0000	0.2782
1633	1633.0000	130.0113	130.0000	0.2743
1656	1656.0000	130.0112	130.0000	0.2727
1679	1679.0000	130.0110	130.0000	0.2679
1702	1702.0000	130.0110	130.0000	0.2671
1725	1725.0000	130.0109	130.0000	0.2646
1748	1748.0000	130.0107	130.0000	0.2608
1771	1771.0000	130.0107	130.0000	0.2592
1794	1794.0000	130.0106	130.0000	0.2572
1817	1817.0000	130.0105	130.0000	0.2548
1840	1840.0000	130.0104	130.0000	0.2522
1863	1863.0000	130.0103	130.0000	0.2503
1886	1886.0000	130.0102	130.0000	0.2487
1909	1909.0000	130.0102	130.0000	0.2470
1932	1932.0000	130.0101	130.0000	0.2456
1955	1955.0000	130.0100	130.0000	0.2439
1978	1978.0000	130.0099	130.0000	0.2418
2001	2001.0000	130.0098	130.0000	0.2381
2024	2024.0000	130.0098	130.0000	0.2376
2047	2047.0000	130.0097	130.0000	0.2364
2070	2070.0000	130.0096	130.0000	0.2339
2093	2093.0000	130.0095	130.0000	0.2316
2116	2116.0000	130.0095	130.0000	0.2311
2139	2139.0000	130.0094	130.0000	0.2295
2162	2162.0000	130.0094	130.0000	0.2279
2185	2185.0000	130.0093	130.0000	0.2262
2208	2208.0000	130.0093	130.0000	0.2256
2231	2231.0000	130.0092	130.0000	0.2246
2254	2254.0000	130.0092	130.0000	0.2236
2277	2277.0000	130.0091	130.0000	0.2211

Resina ligno-resol: termograma a 130 °C (2° barrido).

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
0	0.0000	126.9523	130.0000	-74.0569
23	23.0000	129.3860	130.0000	-14.9194
46	46.0000	129.8981	130.0000	-2.4752
69	69.0000	130.0056	130.0000	0.1363
92	92.0000	130.0290	130.0000	0.7040
115	115.0000	130.0340	130.0000	0.8251
138	138.0000	130.0345	130.0000	0.8388
161	161.0000	130.0343	130.0000	0.8340
184	184.0000	130.0341	130.0000	0.8279
207	207.0000	130.0338	130.0000	0.8223
230	230.0000	130.0336	130.0000	0.8172
253	253.0000	130.0335	130.0000	0.8142
276	276.0000	130.0333	130.0000	0.8098
299	299.0000	130.0333	130.0000	0.8082
322	322.0000	130.0331	130.0000	0.8055
345	345.0000	130.0331	130.0000	0.8042
368	368.0000	130.0330	130.0000	0.8014
391	391.0000	130.0329	130.0000	0.8002
414	414.0000	130.0329	130.0000	0.7985
437	437.0000	130.0328	130.0000	0.7971
460	460.0000	130.0327	130.0000	0.7957
483	483.0000	130.0327	130.0000	0.7943
506	506.0000	130.0327	130.0000	0.7942
529	529.0000	130.0326	130.0000	0.7932
552	552.0000	130.0326	130.0000	0.7914
575	575.0000	130.0325	130.0000	0.7906
598	598.0000	130.0325	130.0000	0.7902
621	621.0000	130.0325	130.0000	0.7896
644	644.0000	130.0324	130.0000	0.7882
667	667.0000	130.0324	130.0000	0.7878
690	690.0000	130.0324	130.0000	0.7870
713	713.0000	130.0324	130.0000	0.7867
736	736.0000	130.0324	130.0000	0.7867
759	759.0000	130.0323	130.0000	0.7861
782	782.0000	130.0323	130.0000	0.7843
805	805.0000	130.0323	130.0000	0.7840
828	828.0000	130.0322	130.0000	0.7828
851	851.0000	130.0322	130.0000	0.7824
874	874.0000	130.0322	130.0000	0.7814
897	897.0000	130.0322	130.0000	0.7811
920	920.0000	130.0321	130.0000	0.7795
943	943.0000	130.0321	130.0000	0.7788
966	966.0000	130.0320	130.0000	0.7784
989	989.0000	130.0320	130.0000	0.7777
1012	1012.0000	130.0320	130.0000	0.7765
1035	1035.0000	130.0319	130.0000	0.7759
1058	1058.0000	130.0319	130.0000	0.7751
1081	1081.0000	130.0319	130.0000	0.7745
1104	1104.0000	130.0318	130.0000	0.7737
1127	1127.0000	130.0318	130.0000	0.7732
1150	1150.0000	130.0318	130.0000	0.7727
1173	1173.0000	130.0317	130.0000	0.7713
1196	1196.0000	130.0317	130.0000	0.7707
1219	1219.0000	130.0317	130.0000	0.7707
1242	1242.0000	130.0317	130.0000	0.7701

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
1265	1265.0000	130.0317	130.0000	0.7696
1288	1288.0000	130.0316	130.0000	0.7677
1311	1311.0000	130.0316	130.0000	0.7678
1334	1334.0000	130.0316	130.0000	0.7675
1357	1357.0000	130.0315	130.0000	0.7662
1380	1380.0000	130.0316	130.0000	0.7669
1403	1403.0000	130.0315	130.0000	0.7663
1426	1426.0000	130.0315	130.0000	0.7655
1449	1449.0000	130.0315	130.0000	0.7651
1472	1472.0000	130.0314	130.0000	0.7643
1495	1495.0000	130.0314	130.0000	0.7633
1518	1518.0000	130.0314	130.0000	0.7629
1541	1541.0000	130.0314	130.0000	0.7630
1564	1564.0000	130.0314	130.0000	0.7621
1587	1587.0000	130.0314	130.0000	0.7621
1610	1610.0000	130.0313	130.0000	0.7615
1633	1633.0000	130.0313	130.0000	0.7603
1656	1656.0000	130.0313	130.0000	0.7596
1679	1679.0000	130.0313	130.0000	0.7596
1702	1702.0000	130.0312	130.0000	0.7578
1725	1725.0000	130.0312	130.0000	0.7571
1748	1748.0000	130.0311	130.0000	0.7566
1771	1771.0000	130.0311	130.0000	0.7569
1794	1794.0000	130.0311	130.0000	0.7559
1817	1817.0000	130.0311	130.0000	0.7544
1840	1840.0000	130.0310	130.0000	0.7537
1863	1863.0000	130.0310	130.0000	0.7529
1886	1886.0000	130.0309	130.0000	0.7519
1909	1909.0000	130.0310	130.0000	0.7522
1932	1932.0000	130.0310	130.0000	0.7522
1955	1955.0000	130.0309	130.0000	0.7503
1978	1978.0000	130.0309	130.0000	0.7496
2001	2001.0000	130.0308	130.0000	0.7488
2024	2024.0000	130.0308	130.0000	0.7478
2047	2047.0000	130.0307	130.0000	0.7470
2070	2070.0000	130.0307	130.0000	0.7471
2093	2093.0000	130.0308	130.0000	0.7481
2116	2116.0000	130.0307	130.0000	0.7469
2139	2139.0000	130.0307	130.0000	0.7454
2162	2162.0000	130.0307	130.0000	0.7455
2185	2185.0000	130.0307	130.0000	0.7454
2208	2208.0000	130.0306	130.0000	0.7435
2231	2231.0000	130.0306	130.0000	0.7446
2254	2254.0000	130.0306	130.0000	0.7438
2277	2277.0000	130.0306	130.0000	0.7440

Resina resol comercial: termograma a 130 °C (1^{er} barrido).

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
0	0.0000	126.3063	130.0000	-89.7542
23	23.0000	129.3289	130.0000	-16.3079
46	46.0000	130.0201	130.0000	0.4886
69	69.0000	130.1685	130.0000	4.0949
92	92.0000	130.1890	130.0000	4.5917
115	115.0000	130.1792	130.0000	4.3543
138	138.0000	130.1642	130.0000	3.9905
161	161.0000	130.1497	130.0000	3.6376
184	184.0000	130.1368	130.0000	3.3238
207	207.0000	130.1256	130.0000	3.0509
230	230.0000	130.1157	130.0000	2.8121
253	253.0000	130.1071	130.0000	2.6026
276	276.0000	130.0995	130.0000	2.4177
299	299.0000	130.0928	130.0000	2.2544
322	322.0000	130.0867	130.0000	2.1078
345	345.0000	130.0813	130.0000	1.9762
368	368.0000	130.0765	130.0000	1.8578
391	391.0000	130.0721	130.0000	1.7520
414	414.0000	130.0681	130.0000	1.6545
437	437.0000	130.0646	130.0000	1.5689
460	460.0000	130.0614	130.0000	1.4909
483	483.0000	130.0584	130.0000	1.4191
506	506.0000	130.0558	130.0000	1.3563
529	529.0000	130.0535	130.0000	1.2989
552	552.0000	130.0513	130.0000	1.2471
575	575.0000	130.0494	130.0000	1.2009
598	598.0000	130.0476	130.0000	1.1575
621	621.0000	130.0460	130.0000	1.1187
644	644.0000	130.0446	130.0000	1.0831
667	667.0000	130.0432	130.0000	1.0495
690	690.0000	130.0420	130.0000	1.0211
713	713.0000	130.0410	130.0000	0.9967
736	736.0000	130.0401	130.0000	0.9744
759	759.0000	130.0393	130.0000	0.9560
782	782.0000	130.0386	130.0000	0.9385
805	805.0000	130.0380	130.0000	0.9235
828	828.0000	130.0375	130.0000	0.9104
851	851.0000	130.0370	130.0000	0.8994
874	874.0000	130.0366	130.0000	0.8893
897	897.0000	130.0362	130.0000	0.8794
920	920.0000	130.0359	130.0000	0.8732
943	943.0000	130.0356	130.0000	0.8662
966	966.0000	130.0354	130.0000	0.8607
989	989.0000	130.0352	130.0000	0.8542
1012	1012.0000	130.0350	130.0000	0.8494
1035	1035.0000	130.0348	130.0000	0.8457
1058	1058.0000	130.0347	130.0000	0.8426
1081	1081.0000	130.0346	130.0000	0.8398
1104	1104.0000	130.0344	130.0000	0.8365
1127	1127.0000	130.0343	130.0000	0.8333
1150	1150.0000	130.0342	130.0000	0.8311
1173	1173.0000	130.0341	130.0000	0.8286
1196	1196.0000	130.0340	130.0000	0.8250
1219	1219.0000	130.0339	130.0000	0.8237
1242	1242.0000	130.0338	130.0000	0.8208

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
1265	1265.0000	130.0337	130.0000	0.8178
1288	1288.0000	130.0335	130.0000	0.8150
1311	1311.0000	130.0334	130.0000	0.8120
1334	1334.0000	130.0333	130.0000	0.8091
1357	1357.0000	130.0332	130.0000	0.8062
1380	1380.0000	130.0331	130.0000	0.8038
1403	1403.0000	130.0330	130.0000	0.8016
1426	1426.0000	130.0329	130.0000	0.7989
1449	1449.0000	130.0327	130.0000	0.7950
1472	1472.0000	130.0326	130.0000	0.7921
1495	1495.0000	130.0324	130.0000	0.7878
1518	1518.0000	130.0322	130.0000	0.7826
1541	1541.0000	130.0321	130.0000	0.7792
1564	1564.0000	130.0319	130.0000	0.7757
1587	1587.0000	130.0317	130.0000	0.7713
1610	1610.0000	130.0316	130.0000	0.7668
1633	1633.0000	130.0314	130.0000	0.7632
1656	1656.0000	130.0313	130.0000	0.7598
1679	1679.0000	130.0310	130.0000	0.7541
1702	1702.0000	130.0308	130.0000	0.7494
1725	1725.0000	130.0307	130.0000	0.7454
1748	1748.0000	130.0305	130.0000	0.7406
1771	1771.0000	130.0303	130.0000	0.7373
1794	1794.0000	130.0302	130.0000	0.7332
1817	1817.0000	130.0300	130.0000	0.7296
1840	1840.0000	130.0299	130.0000	0.7255
1863	1863.0000	130.0297	130.0000	0.7214
1886	1886.0000	130.0295	130.0000	0.7161
1909	1909.0000	130.0293	130.0000	0.7131
1932	1932.0000	130.0292	130.0000	0.7098
1955	1955.0000	130.0291	130.0000	0.7068
1978	1978.0000	130.0289	130.0000	0.7034
2001	2001.0000	130.0288	130.0000	0.6995
2024	2024.0000	130.0287	130.0000	0.6975
2047	2047.0000	130.0286	130.0000	0.6949
2070	2070.0000	130.0284	130.0000	0.6912
2093	2093.0000	130.0284	130.0000	0.6900
2116	2116.0000	130.0283	130.0000	0.6865
2139	2139.0000	130.0282	130.0000	0.6841
2162	2162.0000	130.0281	130.0000	0.6817
2185	2185.0000	130.0280	130.0000	0.6807
2208	2208.0000	130.0279	130.0000	0.6773
2231	2231.0000	130.0279	130.0000	0.6770
2254	2254.0000	130.0277	130.0000	0.6736
2277	2277.0000	130.0246	130.0000	0.5982

Resina resol comercial: termograma a 130 °C (2° barrido).

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
0	0.0000	126.8031	130.0000	-77.6804
23	23.0000	129.3087	130.0000	-16.7989
46	46.0000	129.8716	130.0000	-3.1213
69	69.0000	129.9899	130.0000	-0.2456
92	92.0000	130.0137	130.0000	0.3323
115	115.0000	130.0173	130.0000	0.4205
138	138.0000	130.0165	130.0000	0.4010
161	161.0000	130.0147	130.0000	0.3568
184	184.0000	130.0129	130.0000	0.3130
207	207.0000	130.0116	130.0000	0.2823
230	230.0000	130.0106	130.0000	0.2574
253	253.0000	130.0097	130.0000	0.2363
276	276.0000	130.0091	130.0000	0.2203
299	299.0000	130.0085	130.0000	0.2064
322	322.0000	130.0080	130.0000	0.1954
345	345.0000	130.0077	130.0000	0.1864
368	368.0000	130.0074	130.0000	0.1798
391	391.0000	130.0071	130.0000	0.1728
414	414.0000	130.0069	130.0000	0.1677
437	437.0000	130.0067	130.0000	0.1622
460	460.0000	130.0065	130.0000	0.1591
483	483.0000	130.0064	130.0000	0.1548
506	506.0000	130.0062	130.0000	0.1510
529	529.0000	130.0061	130.0000	0.1489
552	552.0000	130.0060	130.0000	0.1459
575	575.0000	130.0059	130.0000	0.1440
598	598.0000	130.0058	130.0000	0.1409
621	621.0000	130.0057	130.0000	0.1380
644	644.0000	130.0056	130.0000	0.1364
667	667.0000	130.0056	130.0000	0.1349
690	690.0000	130.0055	130.0000	0.1335
713	713.0000	130.0054	130.0000	0.1314
736	736.0000	130.0053	130.0000	0.1296
759	759.0000	130.0053	130.0000	0.1284
782	782.0000	130.0052	130.0000	0.1268
805	805.0000	130.0051	130.0000	0.1245
828	828.0000	130.0052	130.0000	0.1252
851	851.0000	130.0051	130.0000	0.1235
874	874.0000	130.0050	130.0000	0.1220
897	897.0000	130.0049	130.0000	0.1201
920	920.0000	130.0049	130.0000	0.1199
943	943.0000	130.0049	130.0000	0.1180
966	966.0000	130.0049	130.0000	0.1182
989	989.0000	130.0048	130.0000	0.1163
1012	1012.0000	130.0047	130.0000	0.1151
1035	1035.0000	130.0047	130.0000	0.1138
1058	1058.0000	130.0046	130.0000	0.1119
1081	1081.0000	130.0046	130.0000	0.1121
1104	1104.0000	130.0046	130.0000	0.1123
1127	1127.0000	130.0046	130.0000	0.1107
1150	1150.0000	130.0046	130.0000	0.1107
1173	1173.0000	130.0045	130.0000	0.1094
1196	1196.0000	130.0045	130.0000	0.1082
1219	1219.0000	130.0044	130.0000	0.1078
1242	1242.0000	130.0044	130.0000	0.1067

Índice	Tiempo [s]	T muestra [°C]	T ref. [°C]	Valor [mW]
1311	1311.0000	130.0043	130.0000	0.1040
1334	1334.0000	130.0043	130.0000	0.1036
1357	1357.0000	130.0043	130.0000	0.1035
1380	1380.0000	130.0043	130.0000	0.1034
1403	1403.0000	130.0042	130.0000	0.1019
1426	1426.0000	130.0042	130.0000	0.1023
1449	1449.0000	130.0042	130.0000	0.1022
1472	1472.0000	130.0042	130.0000	0.1009
1495	1495.0000	130.0041	130.0000	0.0999
1518	1518.0000	130.0042	130.0000	0.1014
1541	1541.0000	130.0041	130.0000	0.1006
1564	1564.0000	130.0041	130.0000	0.0989
1587	1587.0000	130.0040	130.0000	0.0984
1610	1610.0000	130.0041	130.0000	0.0991
1633	1633.0000	130.0040	130.0000	0.0979
1656	1656.0000	130.0040	130.0000	0.0960
1679	1679.0000	130.0040	130.0000	0.0969
1702	1702.0000	130.0040	130.0000	0.0959
1725	1725.0000	130.0040	130.0000	0.0961
1748	1748.0000	130.0039	130.0000	0.0958
1771	1771.0000	130.0039	130.0000	0.0952
1794	1794.0000	130.0039	130.0000	0.0947
1817	1817.0000	130.0039	130.0000	0.0947
1840	1840.0000	130.0039	130.0000	0.0941
1863	1863.0000	130.0039	130.0000	0.0937
1886	1886.0000	130.0038	130.0000	0.0935
1909	1909.0000	130.0038	130.0000	0.0936
1932	1932.0000	130.0038	130.0000	0.0927
1955	1955.0000	130.0038	130.0000	0.0933
1978	1978.0000	130.0038	130.0000	0.0933
2001	2001.0000	130.0038	130.0000	0.0919
2024	2024.0000	130.0038	130.0000	0.0921
2047	2047.0000	130.0038	130.0000	0.0916
2070	2070.0000	130.0037	130.0000	0.0909
2093	2093.0000	130.0037	130.0000	0.0909
2116	2116.0000	130.0037	130.0000	0.0901
2139	2139.0000	130.0037	130.0000	0.0904
2162	2162.0000	130.0037	130.0000	0.0897
2185	2185.0000	130.0037	130.0000	0.0894
2208	2208.0000	130.0037	130.0000	0.0898
2231	2231.0000	130.0037	130.0000	0.0902
2254	2254.0000	130.0037	130.0000	0.0889
2277	2277.0000	130.0037	130.0000	0.0893