



Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

División de Estudios de Posgrado de la Facultad de
Ingeniería en Tecnología de la Madera

Para obtener el grado de:

Maestra en Ciencias y Tecnología de la Madera

TESIS

Evaluación del Ángulo de Contacto en Formulaciones Adhesivas a
base de Lignina Despolimerizada sobre Madera

Presenta:

Ing. Erandi Romero García

Director de Tesis

Dr. Pablo López Albarrán

Co-Director de Tesis

Dr. Pedro Navarro Santos

Morelia, Michoacán. Diciembre 2019

Índice

Introducción.....	1
La Adhesión.....	5
Teorías de Adhesión en Maderas	6
El Ángulo de contacto	6
Medición del Ángulo de Contacto	7
Métodos de Medición de Ángulo de Contacto	7
Método de la Gota Sésil.....	7
Gota Sésil	7
Método de la Gota Cautiva	9
Gota Cautiva.....	9
Ecuación de Young.....	10
La Madera	13
La Lignina	15
Beneficio de la lignina como adhesivo.....	15
Antecedentes.....	17
Justificación.....	22
Objetivo General.....	23
Objetivos particulares.....	23
Metodología.....	24
Materiales utilizados en el experimento	25
Probetas de madera.....	25
Formulaciones adhesivas lignina-fenol-formaldehído.....	25
Procedimiento para las mediciones de ángulos de contacto	26
Mediciones de ángulos de Contacto con modelo innovador	26
Mediciones de ángulo de contacto con goniómetro attention theta cam 2008.....	27
Resultados y Discusión.....	29

Resultados para el modelo innovador	29
Resultados del experimento en modelo innovador.....	30
Prueba 1 formulación adhesiva1=30%lignina-fenol-formaldehído	30
Prueba 2 formulación adhesiva2=40%lignina-fenol-formaldehído	31
Prueba 3 formulación adhesiva3=50%lignina-fenol-formaldehído	32
Prueba 4 formulación adhesiva4=60%lignina-fenol-formaldehído	33
Resultados para las mediciones en goniómetro.....	34
Influencia de la superficie	34
Prueba 1 en goniómetro de la formulación adhesiva0= fenol-formaldehído sobre una superficie de madera	35
Prueba 2 en goniómetro de la formulación adhesiva1= 30%lignina -fenol-formaldehído sobre una superficie de madera	36
Prueba 3 en goniómetro de la formulación adhesiva2= 40% lignina -fenol-formaldehído sobre una superficie de madera	37
Prueba 4 en goniómetro de la formulación adhesiva3= 50% lignina -fenol-formaldehído sobre una superficie de madera	38
Prueba 5 en goniómetro de la formulación adhesiva4= 60% lignina-fenol-formaldehído sobre una superficie de madera	39
Prueba 6 en goniómetro de la formulación adhesiva5= 70% lignina-fenol-formaldehído sobre una superficie de madera	40
Discusión sobre el modelo innovador y su relación con los resultados en goniómetro	41
Conclusiones y Recomendaciones	42
1.APÉNDICE A. Formulaciones adhesivas a base de lignina despolimerizada sobre madera.....	43
Formulaciones adhesivas.....	43
2.APÉNDICE B. Modelo Innovador	45
3 APÉNDICE C. Caracterización de formulaciones adhesivas.....	46
Caracterización de formulaciones adhesivas sustentables a base de lignina despolimerizada	46
4 APÉNDICE D. Medición goniómetro.....	47
Referencias	50
1 ANEXO 1. Uso de los adhesivos de acuerdo a su origen.....	53
2 ANEXO 2. Diagrama de proceso para el uso del equipo goniómetro attention theta cam 2008	55

3 ANEXO 3. Resultados para la formulación adhesiva0= fenol-formaldehído en goniómetro.....	56
4 ANEXO 4. Resultados para la formulación adhesiva1= 30% lignina-fenol-formaldehído en goniómetro	58
5 ANEXO 5. Resultados para la formulación adhesiva2= 40% lignina-fenol-formaldehído en goniómetro	60
6 ANEXO 6. Resultados para la formulación adhesiva3= 50% lignina-fenol-formaldehído en goniómetro	62
7 ANEXO 7. Resultados para la formulación adhesiva4= 60% lignina-fenol-formaldehído en goniómetro	64
8 ANEXO 8. Resultados para la formulación adhesiva5= 70% lignina-fenol-formaldehído en goniómetro	66

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mojabilidad sobre una superficie de madera	
Figura 2. Sistema integrado por 3 fases.....	
Figura 3. La tension superficial	
Figura 4. Esquema de la gota sésil	
Figura 5. Formación del ángulo de contacto en la interacción líquido-sólido-vapor	
Figura 6. Esquema de un goniómetro	
Figura 7. A. gota de aceite cautiva en agua. B. gota de agua cautiva en aceite	
Figura 8. El ángulo de contacto y la relación con la tensión superficial	
Figura 9. Esquema representativo propiedades superficies hidrofílicas e hidrofóbicas.....	
Figura 10. Muestra de la probeta de madera utilizada en los experimentos.....	
Figura 11. Modelo innovador diseñado para evaluar ángulos de contacto	
Figura 12. Equipo goniómetro attention theta cam 2008	
Figura 13. 30%lignina-fenol-formaldehído	
Figura 14. 40%lignina-feno-formaldehído	
Figura 15. 50%lignina-fenol-formaldehído	
Figura 16. 60%lignina-fenol-formaldehído	
Figura 17. fenol-formaldehído. goniómetro	
Figura 18. 30%lignina-fenol-formaldehído. goniómetro	
Figura 19. 40%lignina-fenol-formaldehído. goniómetro	
Figura 20. 50%lignina-fenol-formaldehído. goniómetro	
Figura 21.60%lignina-fenol-formaldehído. goniómetro	
Figura 22. 70%lignina-fenol-formaldehído. goniómetro	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tipo de formulación adhesiva
Tabla 2. Valores obtenidos formulación adhesiva1. Modelo innovador
Tabla 3. Valores obtenidos formulación adhesiva2. Modelo innovador
Tabla 4. Valores obtenidos formulación adhesiva 3. Modelo innovador
Tabla 5. Valores obtenidos formulación adhesiva4. Modelo innovador
Tabla 6. Datos obtenidos formulación adhesiva0. Goniómetro
Tabla 7. Datos obtenidos para la formulación adhesiva1. Goniómetro
Tabla 8. Datos obtenidos para la formulación adhesiva2. Goniómetro.....
Tabla 9. Datos obtenidos para la formulación adhesiva3. Goniómetro
Tabla 10. Datos obtenidos para la formulación adhesiva 4. Goniómetro
Tabla 11. Datos obtenidos para la formulación adhesiva5. Goniómetro.....

Resumen

Considerando que la madera está constituida generalmente por: carbohidratos (celulosa, hemicelulosas), lignina y extraíbles, por lo que se puede identificar como lignocelulósica y porosa. La penetración del líquido por sus poros es un factor importante en el depósito de formulaciones adhesivas, las cuales son evaluadas por medio del ángulo de contacto en este trabajo. La humectación adhesiva en una superficie de madera implica: la formación del ángulo de contacto, la dispersión y la penetración, tanto la penetración como la dispersión provocan que el ángulo de contacto cambie en función del tiempo. El objetivo de este trabajo es vincular la capacidad adhesiva de las formulaciones (lignina-fenol-formaldehído) mediante la variación del ángulo de contacto, el cual nos proporciona indirectamente la afinidad del adhesivo con el material. La creciente necesidad de contar con tecnologías de ensamblado de materiales, en este caso de maderas, conlleva a estudiar el comportamiento de la adhesión para generar esas uniones, más que las técnicas tradicionales como remachado o atornillado, por lo que se requiere la evaluación del ángulo de contacto en diseño de formulaciones adhesivas para superficies de madera.

Palabras clave: Ángulo de contacto, madera, humectabilidad, adhesión, goniómetro.

Abstract

Considering that wood is a lignocellulosic and porous material, the penetration of the liquid through the pores is an important factor in the design of adhesive formulations. Adhesive wetting on a wood surface includes contact angle formation, dispersion cause the contact angle to change as a function of time. The objective of this work is to link the adhesive capacity of the formulations (lignin-phenol-formaldehyde) by varying the contact angle, which indirectly provides us with the affinity of the adhesive with the material, so that if the drop of the adhesive extends into a thin film with a zero contact angle, leaves no doubt that the adhesive has wetted the solid well, and is in close contact with it, on the contrary if the drop does not extend on the surface, or ever retracts by raising the angle, will indicate the little or no affinity of this adhesive with the material. The adhesive, as a binding element, is an integral part of our time. The growing need to have materials assembly technologies, in this case wood, leads to study the behavior of the adhesion to generate these joints, more than traditional techniques such as reverting or screwing, so it requires the evaluation of behavior of the contact angle of wood adhesive formulations based on depolymerized lignin on wooden surfaces.

Keywords: Contact angle, wood, wettability, adhesive

Introducción

El empleo de los adhesivos no es un acontecimiento actual, hay manifestaciones de su uso desde tiempos antiguos, los hombres de la prehistoria utilizaban la sangre animal como ligante adhesivo para la fabricación de pinturas que utilizaban durante los primeros vestigios del arte rupestre, también utilizaron la arcilla como material de unión para la edificación, así como otros de origen animal y vegetal como los adhesivos creados de la corteza de abedul o de los huesos de animales. Los habitantes de Mesopotamia utilizaban cementos de origen vegetal para la edificación de sus construcciones, se encuentran restos datados de esa época donde vasijas de cerámica rotas eran reconstruidas mediante adhesivos de la savia de los árboles. Los egipcios conocían y producían adhesivos de origen vegetal y animal. En 1845 Horace H. Day inventa y patenta los primeros adhesivos de presión basados en gomas naturales, en 1909 Leo Hendrik Baekeland patentó la resina fenólica comenzando la era de los plásticos y adhesivos industriales. Liesa & Bilurbina (1993). La creciente necesidad de contar con tecnologías de ensamblado de materiales, en este caso de maderas, conlleva a estudiar el comportamiento de la adhesión para generar esas uniones, más que las técnicas tradicionales como remachado o atornillado. En el presente trabajo se evalúa el comportamiento del ángulo de contacto en formulaciones adhesivas (lignina-fenol-formaldehído) sobre superficies de madera para poder determinar o vincular su capacidad adhesiva indirectamente mediante el ángulo de contacto que forma la gota de la formulación sobre la superficie lignocelulósica.

Según Shi & Gardner (2000), en su artículo sobre la humectación adhesiva sobre madera nos dicen que este proceso implica: la formación del ángulo de contacto, la dispersión y la penetración; tanto la penetración como la dispersión provocan que el ángulo de contacto cambie en función del tiempo.

El objetivo es vincular la capacidad adhesiva de las formulaciones adhesivas con la variación del ángulo de contacto, el cual nos proporciona la afinidad del adhesivo en el material, de modo que si la gota del adhesivo se extiende en una película delgada con un ángulo de contacto cero, no deja duda alguna de que el adhesivo ha mojado bien al sólido, y está en íntimo contacto con él, por el contrario si la gota no se extiende sobre la superficie, o

incluso, se retrae elevando el ángulo, nos indicará la poca o nula afinidad de éste adhesivo con el material como lo podemos observar en la Figura 1, donde se puede constatar visualmente que hay desde un mojado deficiente hasta un mojado total. Se ha establecido que si el ángulo de contacto es igual o mayor a los 90 grados no existe afinidad de este con la superficie, de lo contrario, si es menor a los 90 grados existe una interacción buena o óptima del adhesivo con el material. Además, se considera como interviene en el proceso la cohesión de la formulación adhesiva para interactuar con el sólido y el vapor del sistema en estudio. Yuan & Lee (2013)



a) Mojado deficiente

b) Mojado parcial

c) Mojado total

Figura 1. Mojabilidad sobre una superficie de madera. a) mojado deficiente, b) mojado parcial y c) mojado total

Se han hecho estudios anteriores respecto a resinas fenol-formaldehído que implican una sustitución de lignina en cierto porcentaje hacia el fenol, para así lograr obtener un adhesivo con las mismas características que tienen los adhesivos fenólicos, pero con un porcentaje menor de contaminantes hacia el ambiente y hacia la salud. Parte de los objetivos del presente trabajo es evaluar ciertas formulaciones adhesivas (lignina-fenol-formaldehído) mediante la técnica del ángulo de contacto, la cual se utiliza en el proceso del encolado del papel para determinar que tanta afinidad o resistencia tiene cierto papel hacia la humectabilidad.

En la búsqueda por encontrar ciertas especificaciones o estándares que nos guiarán para lograr medir una gota de adhesivo sobre la superficie de madera, se encuentra, como ya lo mencioné un estándar de las Normas TAPPI, la TAPPI 458 para el encolado de papel, la cual nos describe ciertos parámetros para lograr nuestro objetivo. Lo anterior facilitó poder

establecer las medidas, cantidades y materiales a utilizar para lograr medir el ángulo de contacto de la gota del adhesivo sobre las superficies de madera.

Sin embargo, al no contar con el equipo adecuado (goniómetro) para tal proceso se propone un método que denominaré modelo propuesto/modelo innovador el cual es diseñado para poder medir los ángulos de contacto sin un goniómetro. Proceso que se describe en metodología.

Regularmente no se tiene conciencia de la función tan importante que tienen las superficies que separan ciertos materiales, el fenómeno de la adhesión manifiesta la distinta naturaleza de las superficies; evidencias tales como la de que algunos tejidos se mojen más que otros o la de que algunos adhesivos sean más eficaces para adherir ciertos materiales que otros. Estos fenómenos los estudian la Física y la Química de Superficies y abarcan campos tan amplios y diversos como la alimentación, la higiene, la limpieza, la pintura, la impermeabilización o recubrimiento de materiales y la adhesión.

Las características de las interfaces se deben a gran medida a los dos medios que se forman. Así, podemos clasificarlas por sus características más generales según sea el estado de los medios que la constituyen.

Existen interacciones sólido-gas, sólido-líquido, sólido-sólido e interacciones líquidas: líquido-gas, líquido-líquido.

En el fenómeno de la interacción líquido-sólido del sistema en estudio (evaluación del ángulo de contacto en formulaciones adhesivas a base de lignina despolimerizada sobre madera) se forma un sistema integrado por 3 fases: la superficie de la gota (interacción líquido-vapor), la superficie del sólido mojada (interacción sólido-líquido) y la superficie del sólido sin mojar (interacción sólido-vapor) como se puede observar en la figura 2.

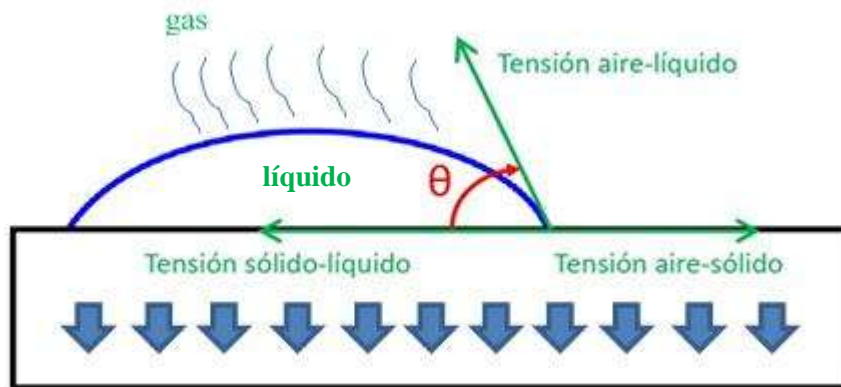


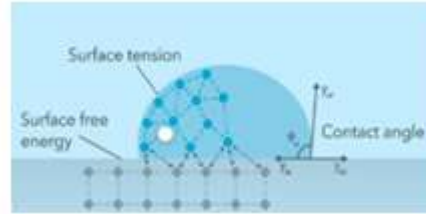
Figura 2. Sistema integrado por 3 fases. Considerando que la madera es un material lignocelulósico y poroso, la penetración del líquido por sus poros es un factor importante en la formación de enlaces

Dentro del sistema en estudio se puede hablar de la tensión superficial que se genera en esta interacción líquido-sólido-vapor, siendo que la misma se puede definir como un fenómeno de superficie donde las moléculas que se encuentran en el seno de un líquido son atraídas en todas direcciones por las fuerzas intermoleculares; no hay tendencia hacia una dirección única. La tensión superficial es una medida de la fuerza elástica que existe en la superficie de un líquido.

La tensión superficial es la cantidad de energía necesaria para estirar o aumentar la superficie de un líquido por unidad de área (por ejemplo, por 1 cm²) como se puede observar en la figura 3. Se caracteriza porque depende de la naturaleza de las fases puestas en contacto y de la temperatura, tiene unidades de energía por unidad de área o lo que es equivalente de fuerza por unidad de longitud, depende de la temperatura como ya lo mencioné, disminuye a medida que esta aumenta.



a)



b)

Figura 3. a) La tensión superficial del agua permite a muchos insectos caminar sobre ella. b) tensión superficial de una gota de líquido sobre una superficie

La mojabilidad que representa la interacción líquido-sólido es uno de los fenómenos de superficie; este parámetro depende de las fuerzas intermoleculares que se definen como el conjunto de fuerzas atractivas o repulsivas que se producen entre las moléculas como consecuencia de la presencia o ausencia de electrones, de los materiales en contacto; la fuerza de adhesión entre el líquido y el sólido provoca que el líquido se extienda por la superficie, mientras que la de cohesión del líquido hacen que éste se abulte y tienda a evitarla. En la figura 3 b) se puede observar el ángulo de contacto (que es el ángulo que forma el líquido respecto a la superficie de contacto con el sólido y está determinado por la resultante de las fuerzas de adhesión y cohesión).

La Adhesión

Es un fenómeno de superficie mediante el cual se unen dos superficies iguales o diferentes, manteniéndose unidas por fuerzas intermoleculares.

Es coherente hablar sobre las diferentes teorías de adhesión en maderas, ya que el presente trabajo refiere la evaluación del ángulo de contacto de diferentes formulaciones adhesivas a base de lignina despolimerizada sobre superficies lignocelulósicas.

Teorías de Adhesión en Maderas

Existen diversas teorías como es la unión mecánica donde establece que los adhesivos rellenan los huecos, se utiliza en situaciones en la que los sustratos son impermeables a la resina y la superficie adherente suele ser más áspera. La teoría de la difusión está basada en la solubilidad de un material a otro y depende de las características propias del adhesivo a la hora de cohesionarse viendo el ángulo de contacto. La teoría electrostática considera que el adhesivo y el adherente tienen cargas eléctricas netas opuestas. La de adsorción explica una reacción química superficial que no garantiza la penetración y la teoría de la unión químicamente covalente donde existe una generación energéticamente espontánea de enlaces covalentes entre adhesivo y adherente.

Generalmente en un adhesivo se involucran al menos 3 teorías de adhesión y los factores que se implican para la selección de adhesivos para madera son diversos, como, por ejemplo, elegir un adhesivo que sea soluble en el adherente, así como uno que moje adecuadamente la superficie del sustrato, en nuestro caso, superficies lignocelulósicas, por ello, la importancia del análisis o evaluación del ángulo de contacto.

El Ángulo de contacto

El ángulo de contacto como magnitud geométrica, está determinado como el ángulo que forman las fases sólido-líquido y líquido-vapor en el punto cualquiera de la línea de intersección de un sistema sólido-líquido-vapor como se describe en la figura 5. Como consecuencia el ángulo de contacto es una magnitud local, que en general puede variar a lo largo de la línea de contacto, si la superficie presenta heterogeneidades. Gea (2006)

(Rodríguez, G. A., 2010), de forma general define al ángulo de contacto como el ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con una superficie sólida. El valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación existente entre las fuerzas adhesivas del líquido y del sólido y las fuerzas cohesivas del propio líquido. Cuando una fase sólida y una fase líquida entran en contacto, forman una interfase común.

Básicamente existen dos métodos principales para realizar la medición del ángulo de contacto en el trabajo en estudio, se describen brevemente a continuación. Estas técnicas son las adecuadas para llevarlas a cabo en un equipo denominado goniómetro y que realiza las mediciones que se le especifiquen.

Medición del Ángulo de Contacto

Métodos de Medición de Ángulo de Contacto

Existen diversos métodos para la medición del ángulo de contacto. A continuación, se describen los más comunes:

Método de la Gota Sésil

Gota Sésil

Una gota depositada sobre una superficie sólida, también llamada gota sésil o gota colocada, manifiesta el fenómeno de superficie entre la interacción líquido-sólido y como consecuencia la mojabilidad de dicha superficie. El análisis de su forma permite determinar magnitudes como el ángulo de contacto. González, C. (2014)

Cuando la tensión es particularmente baja se coloca la gota sobre una superficie sólida. (Figura 4)

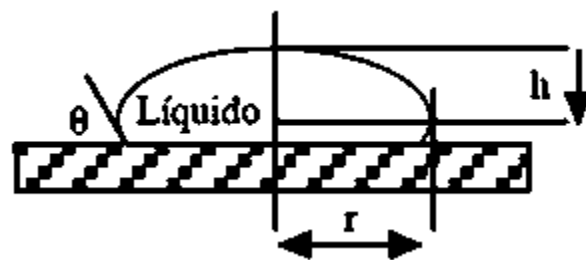


Figura 4. Esquema de la gota sésil

Si la gota es suficientemente aplastada ($r \gg h$), entonces la curvatura en la extremidad superior e inferior ("polo") es esencialmente cero, y la distancia h del "polo" al "ecuador" es independiente del diámetro de la gota. Salager & Anton (2005), González, C. (2014)

Esta medición se puede hacer con un goniómetro (Figura 6). El método es por tanto apropiado para un rango bastante amplio de tensión. Salager & Anton (2005), González, C. (2014)

Una gota sésil es un sistema formado por 3 fases, el sólido sobre el que se deposita la gota, el líquido que forma la gota y su vapor. La intersección de éstas tres fases da lugar a una línea conocida como línea de contacto (Figura 5).



Figura 5. Formación del ángulo de contacto en la interacción líquido-sólido-vapor

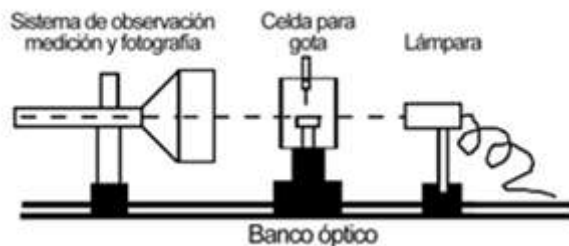


Figura 6. Esquema de un goniómetro

Método de la Gota Cautiva

Gota Cautiva

Su estudio se realiza igual que el método de la gota sésil, pero con la diferencia de que es un sistema Sólido-Líquido1-Líquido2 (y que asemeja el comportamiento estructural de los fluidos en los poros de un yacimiento de hidrocarburos. González, C. (2014)

Se coloca la gota dentro de un fluido, contra una superficie sólida como se describe visualmente en la figura 7, por lo tanto, el nombre de “cautiva” (y el que se mantenga arriba o abajo la gota, va a depender de la diferencia de densidad de los fluidos del sistema). González, C. (2014)

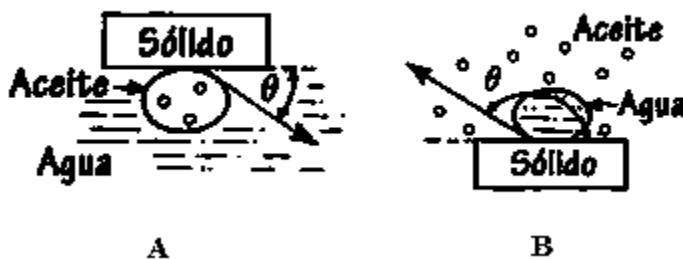


Figura 7. A. gota de aceite cautiva en agua. B. gota de agua cautiva en aceite

Los métodos descritos anteriormente son utilizados para medir ángulos de contacto en un goniómetro.

Ya que para realizar el presente trabajo se tenía que caracterizar la formulación adhesiva para introducir los diferentes parámetros al equipo adecuado, se propone un modelo innovador o mejor dicho se desarrolla un método, en el cual se logra medir ángulos de contacto, el mecanismo es muy sencillo: se diseña una base como se observa en la figura 11, se coloca la probeta de madera y se ajusta una cámara de celular en frente de la base para después de colocar la gota de la formulación adhesiva se realice una filmación y posteriormente se editen imágenes en cierto lapso de tiempo y así trazar un plano cartesiano sobre las imágenes y por medio de funciones trigonométricas se obtiene el ángulo de contacto.

Sucesivamente ya teniendo los parámetros como la densidad, la viscosidad de la formulación adhesiva se lleva a evaluarla al goniómetro attention theta cam 2008.

En la literatura y en diversos estudios al respecto del tema, se tiene como la ecuación fundamental de la mojabilidad de las superficies a la ecuación de Young y porque utiliza el principio para el cálculo del ángulo de contacto y las tensiones superficiales en la interacción líquido-sólido-vapor.

Ecuación de Young

Esta ecuación fue expresada por primera vez en 1805 por el científico inglés Thomas Young, por eso se conoce como la ecuación de Young.

La gota es descrita por la ecuación de Young-Laplace que relaciona la curvatura media de la superficie de la gota con la diferencia de presiones entre los lados de la interfaz. Concretamente la ecuación de Young-Laplace describe la dependencia de éstas con la altura, desde su valor más bajo en el ápice de la gota. Sin embargo, es la ecuación de Young la condición de contorno que determina la extensión de la gota, y con ello la curvatura media y la diferencia de presiones en el ápice. Gea, (2006)

La ecuación de Young (1) que se muestra a continuación describe las interacciones entre las fuerzas de adhesión y cohesión, mostrando a la letra gama como las tensiones superficiales de cada fase respectivamente. Gea, (2006), González, C (2014)

$$\cos \theta = - \frac{(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})}{\gamma_{LV}} \quad (1)$$

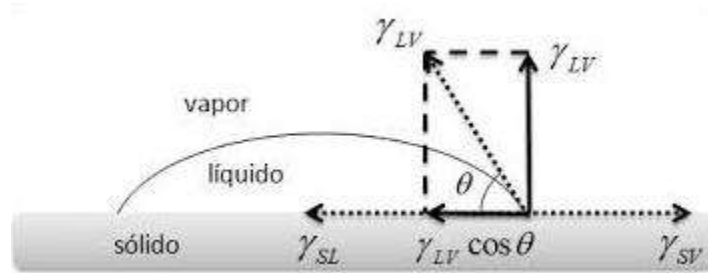


Figura 8. El ángulo de contacto está relacionado con las tres tensiones γ_{SL} , γ_{SV} , γ_{LV} de las interacciones sólido-líquido, sólido-vapor y líquido-vapor, respectivamente a través de la ecuación de Young.

El ángulo de contacto es una función de la tensión superficial del líquido y de la energía libre superficial del sólido. Puede evaluarse mediante la gota de un líquido depositada sobre un sólido.

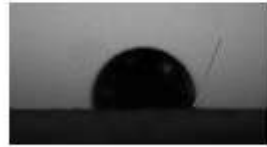
Una superficie en la cual la gota forma un ángulo de contacto mayor de 90° es una superficie hidrofóbica. Esta condición implica que la mojabilidad, adhesividad es baja. De lo contrario, si la superficie es hidrofílica se observará un ángulo de contacto menor a 90° ; la mojabilidad y adhesividad serán altas como se muestra en la figura 9, además de sus diferentes características.



Superficie hidrofóbica



Superficie Hidrofilica



Alto
Pobre
Pobre

Ángulo de Contacto
Adhesividad
Mojado



Bajo
Buena
Bueno

Figura 9. Esquema representando las diferentes propiedades de una superficie hidrofílica e hidrofóbica y sus ángulos de contacto

La Madera

Biomaterial lignocelulósico, formado de tejido leñoso con características anisotrópicas, debido a su origen biológico, por lo que sus características anatómicas, físicas y mecánicas varían según la dirección en que se midan. Además de higroscópicas, absorbe y pierde humedad, dependiendo de la humedad relativa del medio ambiente en que se encuentre. Tiene una composición general siguiente: carbohidratos (celulosa, hemicelulosas), lignina y extraíbles, se puede ver en el diagrama 1. De manera general se clasifica a la madera en dos tipos: Coníferas y Latifoliadas.

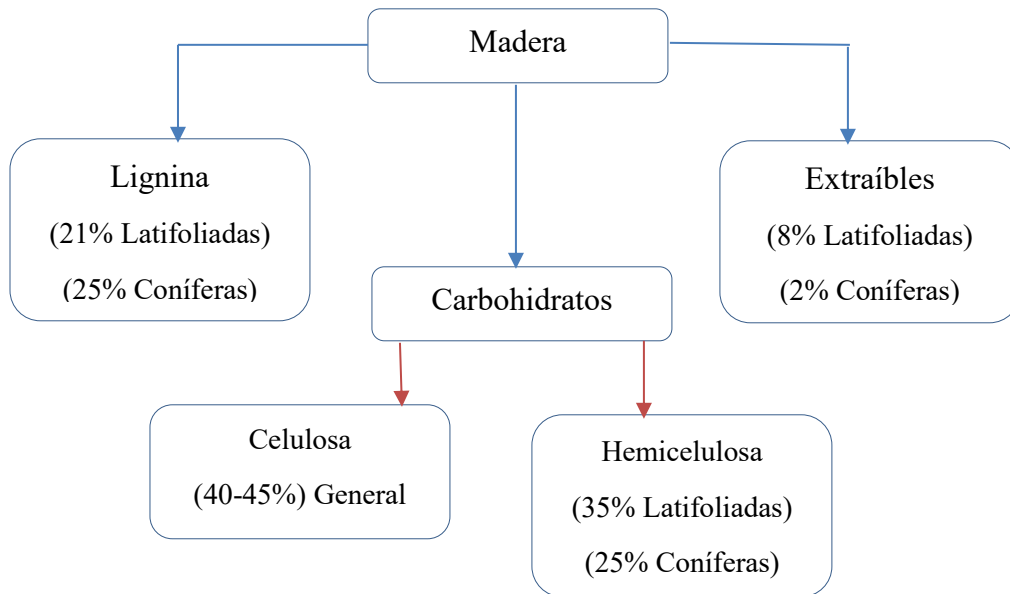


Diagrama 1. Composición general de la madera

Existen anatómicamente diferencias significativas entre madera de coníferas y madera de latifoliadas:

Tabla 0. Cuadro comparativo madera de coníferas- madera de latifoliadas

Madera de coníferas	Madera de latifoliadas
<ul style="list-style-type: none">• Tienen anillos de crecimiento• No tienen poros• Tienen canales resiníferos• Es madera de compresión favoreciendo la cantidad de lignina	<ul style="list-style-type: none">• Se identifican como zonas de crecimiento• Tienen poros• Madera de tensión, desfavorece la cementación

La madera es el material orgánico más abundante y puede ser utilizado con diferentes objetivos, tanto físicos, como químicos.



Figura 10. Muestra de la probeta de madera utilizada en los experimentos

La Lignina

La lignina es un biopolímero extremadamente desorganizado que se encuentra en la madera, unido covalentemente a la celulosa, presente en la pared celular vegetal, concentrándose en la lámina media. Se genera por la copolimerización de tres monómeros fenil-propánicos denominados alcohol coniferílico, alcohol sinapílico y alcohol p-cumarílico. Existen sensibles diferencias entre la lignina procedente de coníferas y latifoliadas (El Mansouri, 2006). La función principal en la planta es siendo una barrera biológica y como el agente cementante que retiene las hemicelulosas y la celulosa de la pared celular (Toledano, 2012).

En 1838 Anselme Payen observó que al tratar la madera con ácido nítrico concentrado se disolvía una porción de material, dejando un residuo sólido y fibroso que llamó celulosa. En estudios posteriores se observó que el material disuelto tenía un alto contenido de carbono en comparación con el residuo fibroso y, en 1865, fue llamado lignina por F. Schulze, quien derivó el nombre de “lignum”, que en latín significa madera. Cuando la lignina se encuentra en la estructura de la madera recibe el nombre de protolignina y cuando la lignina se separa por cualquier método recibe simplemente el nombre de lignina.

Debido a que la estructura de la lignina es extremadamente compleja, variando en cada especie de madera, por tener su carácter hidrofóbico, favorece el flujo de agua hacia la parte exterior. Así mismo es uno de los componentes principales de la madera, y constituye del 20 al 30 % de la madera orgánica del reino vegetal, después de la celulosa que es el polímero natural más importante.

El proceso que deja la lignina Kraft, puede ser muy útil en la producción de resinas tipo lignina-fenol-formaldehído. (El Mansouri, 2006)

Beneficio de la lignina como adhesivo

El uso de la lignina para formulación de adhesivos ha sido extensamente estudiado. Pizzi y Mittal (2003) Se han realizado muchos ensayos con ligninas procedentes de diversos vegetales y procesos, con una amplia variedad de resultados. La utilización de la lignina se

ha centrado por lo general en tableros aglomerados y contrachapados. La lignina disponible en el mercado procede de una serie de procesos, mayoritariamente de la obtención de papel, lo cual provoca que en su caracterización puedan aparecer grupos funcionales distintos a los nativos. Los principales grupos funcionales en la lignina incluyen los hidroxilos fenólicos, hidroxilos alifáticos, metoxilos, carbonilos, carboxilos y sulfonatos. El Mansouri (2006).

En definitiva, la elección del material para elaborar adhesivos se basa en la disponibilidad, precio y las características estructurales de las ligninas extraídas. El Mansouri (2006)

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. López, A. (2017)

Las ligninas deseadas para formular resinas lignina-fenol-formaldehído dependen en gran medida del origen de la madera y la intensidad del proceso de deslignificación. Estos parámetros son los más influyentes si tienen suficientes grupos hidroxilos fenólicos y si las posiciones para y orto en su anillo aromático están bloqueadas por los grupos metoxilos y las cadenas laterales. Vázquez (1997)

En principio, las maderas más favorables son las procedentes de coníferas, debido a la abundancia de unidades de coniferol las cuales disponen de la posición orto libre respecto al grupo hidroxilo, lo que no es tan frecuente en las maderas procedentes de latifoliadas. En definitiva, la elección del material para elaborar adhesivos se basa en la disponibilidad, precio y las características estructurales de las ligninas extraídas. El Mansouri (2006)

Las formulaciones adhesivas sustentables (lignina-fenol-formaldehído) utilizadas en este trabajo desplazan en cierto porcentaje al fenol con lignina despolimerizada, en combinación con el formaldehído, teniendo como meta evaluar el comportamiento de la formulación adhesiva sobre superficies lignocelulósicas. Como se ha comentado, la formulación busca tener las características de adhesividad óptimas para su uso comercial y no afectando demasiado al medio ambiente y a la salud, compitiendo de manera estable con las del uso en el mercado.

Antecedentes

El ángulo de contacto que forma un líquido sobre una superficie puede ser evaluado para proporcionar indirectamente un valor, el cual establezca la mojabilidad y grado de adhesividad que tiene el líquido con el sustrato. Shi & Gardner (2000) estudian la humectación adhesiva en una superficie de madera y manifiestan que este fenómeno incluye tres factores importantes, como es la formación del ángulo de contacto, la dispersión y la penetración (Diagrama 2). La medición del ángulo de contacto que forma el líquido con el sólido se logra a través de diferentes métodos en donde se les da seguimiento a diferentes procesos, ya sea sólo la medición del ángulo o todos los factores que intervienen en el sistema. Dentro del mismo es poco estudiado el comportamiento cohesivo.



Diagrama 2. Proceso de humectación adhesiva en una superficie de madera. (Adaptado)

De acuerdo con la investigación realizada se encontró la siguiente información:

Collet (1972). En el estudio que realiza de la literatura en ciencias de la madera frente a fenómenos superficiales e interfaciales, obteniendo los siguientes resultados:

Los adhesivos de tipo fenólico son menos sensibles a la humectabilidad de la madera que las de tipo urea. La humectabilidad disminuye como resultado de los extractos en la madera.

La humectabilidad tiene una gran influencia sobre las condiciones óptimas para una buena unión.

La rugosidad de la madera es una característica cuyo efecto aún no ha sido definitivamente establecido.

Fuentes R.F., (2010). Mide la capacidad de humectación de tableros de fibra MDF por medio del ángulo de contacto.

Salager y Anton (2005). Escriben un Cuaderno en el cual explican los métodos de medición de la tensión superficial e interfacial, los cuales se clasifican de acuerdo con el principio que usan: métodos basados sobre la medición de una fuerza, métodos basados sobre la medición de una presión y método basados sobre una propiedad geométrica o una deformación (gota sésil).

Solano, Lima, Alonso, Rodríguez y Tejero (2009). En su estudio miden la adhesión entre un fluido y varios sustratos sólidos empleando el método de la gota sésil. El enfoque es en el campo de la biomedicina, evalúan la interacción del líquido-sólido y establecen pautas para comprender el comportamiento natural de los tejidos vivos y con ello obtener mejor comprensión para el diseño de tejidos artificiales.

Shi & Gardner (2000). En su estudio establecen que existen tres factores en el proceso de la humectabilidad adhesiva sobre una superficie de madera: penetración, dispersión y formación del ángulo de contacto. Analizan dos resinas diferentes PMDI y PF (fenol-formaldehído) sobre dos superficies de madera, mediante el ángulo de contacto.

Gea (2006). Son revisados los conceptos y las ecuaciones de la termodinámica relacionados con los fenómenos de superficie, obteniendo las siguientes conclusiones:

En su estudio de mojado en condiciones de no-equilibrio sobre superficies reales analiza los valores geométricos de la gota depositada sobre una superficie y los valores observables del ángulo de contacto que se interpretan de forma adecuada utilizando la ecuación de Young.

Es evaluado el ángulo de contacto de histéresis de las superficies de tipo Tecoflex (material polimérico y de interés tecnológico; aplicando el estudio a la variedad existente: Tecoflex EG 60D, Tecoflex EG 72D y Tecoflex EG 100D) con diferente rugosidad se estudió usando los ángulos de contacto de avance y retroceso. Análisis de humectabilidad se ha realizado por medio de técnicas goniométricas y el balance de Wilhelmy (Método para medir la Tensión Superficial de los Líquidos y Método para evaluar el Ángulo de Contacto) Salager y Anton (2005). Este estudio ha permitido encontrar el ángulo de contacto en ausencia de histéresis.

Se analizó la gota sésil con el software Surface Evolver Programa informático destinado al modelado de la forma de superficies sometidas a diferentes fuerzas o ligaduras. Este software ha sido diseñado y desarrollado por Ken Brakke del Departamento de Matemáticas de la Universidad de Susquehanna en Pennsylvania, E.U. y es de dominio público. Minimiza la energía de un sistema descrito de acuerdo a nuestras necesidades. Permite implementar un sistema formado por varios medios mediante sus fases. Éstas son descritas por medio de una triangulación que puede modificarse y reajustarse durante el proceso de minimización de la energía del sistema). Se obtiene en detalle la forma de una gota colocada sobre una superficie sólida real. Esta superficie real es descrita por un patrón dado de la rugosidad y la heterogeneidad química. Igualmente, se pueden extraer parámetros adicionales tales como el área de contacto, el ángulo de contacto local, etc. Esta herramienta se ha utilizado para el análisis de gotas no simetría axial sobre superficies caracterizadas por un patrón de heterogeneidad.

Hace mención y aplicación de la técnica A.D.S.A. Axisymmetrics Drop Shape Analysis) Metodología popularizada en la década de los 90 por científicos canadienses: A. Wilhelm Neumann, Daniel Y. Kwok y Oscar I. del Río, entre otros) (Análisis de la forma de gotas para determinar la tensión superficial de un líquido). Gea (2006)

Yuan & Randall (2013). Destacan una variedad de técnicas que se utilizan comúnmente para medir ángulos de contacto y tensión superficial, incluyendo el método convencional telescopio-goniómetro.

N.C. Dos Santos, Goncalvez (2016). Realizan una comparación de diferentes especies arbóreas con tratamiento térmico aplicando diferentes sustancias, obteniendo ángulos de contacto y energía libre superficial mediante diferentes métodos, entre ellos la gota sésil. Sus resultados reflejan una compatibilidad con adhesivos y una resistencia a ataques de hongos.

Cruz, L.N. (2017). En su trabajo sobre la investigación en la medición del ángulo de contacto hace referencia al manual de los métodos que se usan para medir la tensión superficial o interfacial (Salager et. al. 2005), además de que utiliza el equipo Goniómetro Attention Theta Cam 2008, Laboratorio Físico-Química, Facultad de Ciencias Físico Matemáticas UMSNH.

Mirzaei (2017). Presenta un nuevo método basado en procesamiento de imágenes con un esquema de cálculo para medir el ángulo de inclinación de las curvas de borde aparentes en las imágenes digitales. Aportando:

Un nuevo método de procesamiento de imágenes para la medición del ángulo de contacto en las gotas simétricas y asimétricas.

El ángulo de contacto se ha medido sobre la base de la máscara goniométrica junto con una función de ponderación por varios puntos a lo largo de la interfaz de la gota. Desde la zona más cercana y puntos demasiado lejos de los de contacto dan mediciones menos precisas, que fueron ponderados con distribución gaussiana y el ángulo medio se consideró como el ángulo de contacto.

Para validar el método se pusieron a prueba los resultados con el algoritmo propuesto y la literatura. Los resultados concuerdan bien con otras mediciones de ángulo de contacto.

Zhao & Jiang (2018). Esperando resultados. Su perspectiva es que la medición del ángulo de contacto es uno de los mejores indicadores de la humectabilidad de la superficie.

González, C. (2014). Realiza mediciones del ángulo de contacto por medio de la gota cautiva como análisis para disponer de un método de evaluación con la intención de facilitar

su aplicación en la evaluación en yacimientos de hidrocarburos en sitio relativamente a bajo costo.

Justificación

Este material lignocelulósico ha sido poco evaluado en mediciones de ángulo de contacto, por lo que se aprovecha tal escenario para la generación de conocimiento innovador, en el diseño de formulaciones adhesivas a base de lignina, desarrollando una propuesta de modelo innovador y comparando esta técnica con el equipo adecuado para tal experimento. Además de no haber encontrado antecedente en el que se realice una medición del ángulo de contacto de formulaciones adhesivas lignina-fenol-formaldehído ni con el modelo propuesto ni con el goniómetro.

Objetivo General

Vincular la capacidad adhesiva de la formulación sustentable con la variación del ángulo de contacto sobre superficies de madera.

Objetivos particulares

- Implementar modelo experimental (modelo innovador) para el ángulo formado por la formulación adhesiva sobre la madera.
- Medir el ángulo de contacto de la formulación adhesiva a base de lignina despolimerizada sobre una superficie de madera con modelo innovador propuesto.
- Medir el ángulo de contacto de la formulación adhesiva sobre una superficie de madera con un goniómetro.
- Vincular mediciones de ángulo de contacto con adhesividad acorde a la teoría de Young.
- Realizar una comparación de modelo innovador y goniómetro.

Metodología

La metodología sigue tres fases:

Fase 1. Desarrollo de las formulaciones adhesivas.

Fase 2. Desarrollo del modelo innovador: para la evaluación del ángulo de contacto sobre superficies de madera.

Fase 3. Medición goniómetro: para hacer las mediciones en el goniómetro. Obtención de resultados

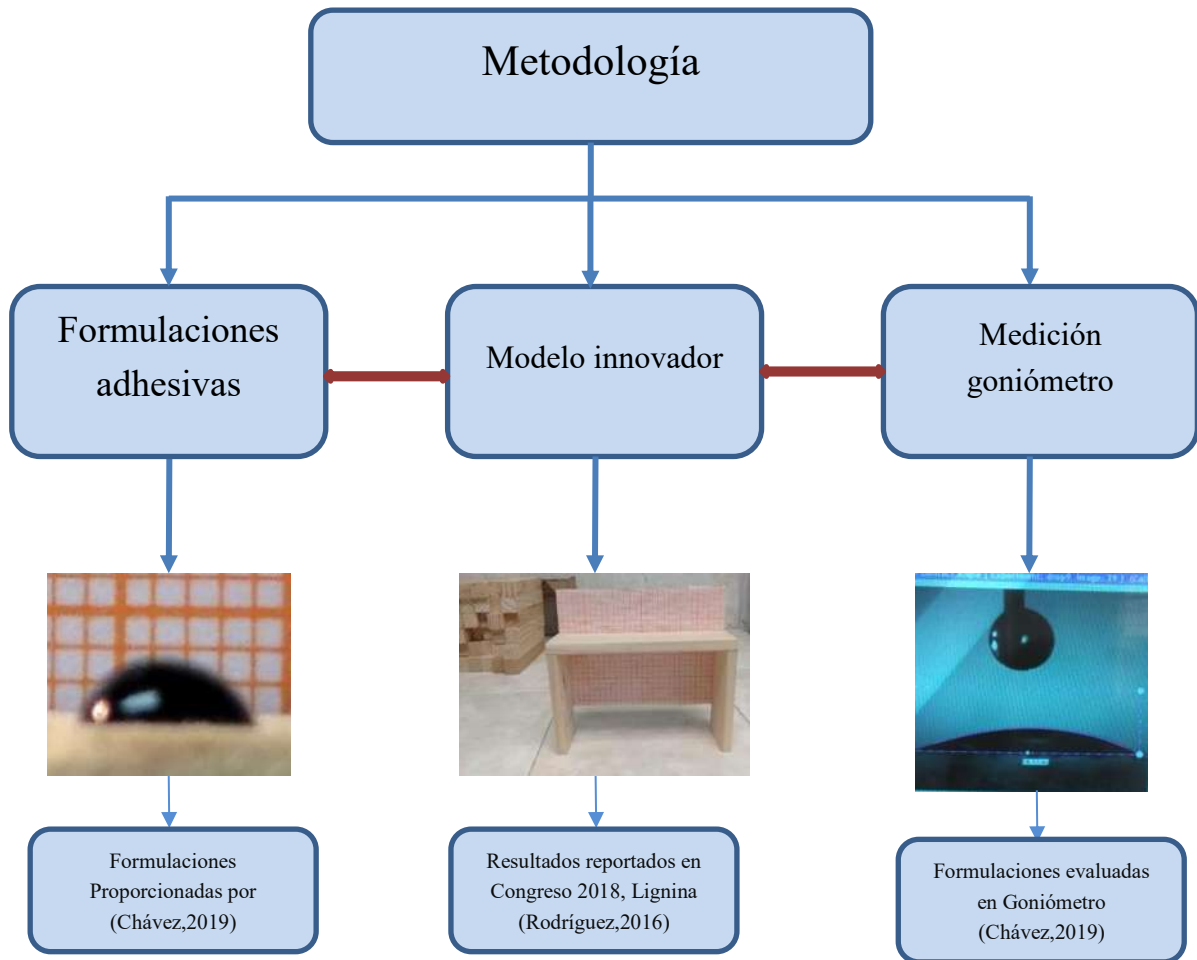


Diagrama 3. Metodología

Materiales utilizados en el experimento

Probetas de madera

Se utilizan probetas de madera de *Pino sp* 4 cm x 4 cm previamente secas con un contenido de humedad (CH) del 12%. Las muestras están previamente preparadas de acuerdo a los procedimientos y estándares de limpieza de superficies en adhesivos y recubrimientos. En el proceso de lijado se utilizan desde el número 80, 120, 150. El corte de las probetas es tangencial-radial-bastardo y se muestra en la figura 10.

Formulaciones adhesivas lignina-fenol-formaldehído

El desarrollo de los adhesivos (lignina-fenol-formaldehído) y su caracterización son proveídas ya en proporciones exactas para ser evaluadas mediante el ángulo de contacto, que se describen a continuación:

Tipo de formulación	Porcentaje de sustitución lignina-fenol
Adhesiva0	fenol-formaldehído
Adhesiva1	30%
Adhesiva2	40%
Adhesiva3	50%
Adhesiva4	60%
Adhesiva5	70%

Procedimiento para las mediciones de ángulos de contacto

Mediciones de ángulos de Contacto con modelo innovador

El método empleado para determinar el ángulo de contacto se basa en el método de la gota colocada (gota sécil) que surge a través del método de mojabilidad.

En los experimentos se usaron probetas de madera de *Pino sp.*, y las formulaciones adhesivas (formulación adhesiva1=30%, formulación adhesiva2=40%, formulación adhesiva3=50% y formulación adhesiva4=60%) a una temperatura aproximada de 80 °C. La temperatura de trabajo dentro del laboratorio fue la temperatura ambiente de 23-24 °C.

La determinación de los ángulos de contacto correspondientes se realizó mediante el empleo de un modelo innovador diseñado para la evaluación del ángulo de contacto de las formulaciones adhesivas (Figura 12), en el Laboratorio “Derivados y Productos Químicos de la Lignina”, FITECMA, UMSNH. Se procede a colocar los soportes universales para sostener el teléfono celular, enseguida se coloca una probeta de madera sobre la base, se ajusta la cámara, se deposita la gota de la formulación adhesiva y se realiza una grabación durante determinado tiempo, enseguida se editan imágenes en ciertos lapsos de tiempo, se imprime la imagen, se traza un plano cartesiano sobre esta para así por medio de funciones trigonométricas se obtiene el ángulo de contacto.



Figura 11. Modelo innovador diseñado para evaluar ángulos de contacto

Mediciones de ángulo de contacto con goniómetro attention theta cam 2008

El ángulo de contacto puede medirse con un instrumento llamado goniómetro, que realiza mediciones para el ángulo izquierdo, ángulo derecho, tensión superficial del sistema trifásico, volumen de cada gota, área abarcada por el adhesivo sobre la superficie. En nuestro caso, se midió los ángulos de contacto izquierdos y derechos, la tensión superficial del sistema, el área abarcada por el adhesivo al momento de dispersarse sobre la superficie de madera, así como el volumen de cada gota depositada.

En los experimentos se usaron probetas de madera y chapa de *Pino sp.*, y las formulaciones adhesivas (adhesiva1=30%, adhesiva2=40%, adhesiva3=50%, adhesiva4=60% y adhesiva5=70%). Para determinar el promedio del valor del ángulo de contacto, se realizaron medidas tanto del ángulo derecho y el izquierdo. La temperatura de trabajo fue la temperatura ambiente de 23-24 °C.

La determinación de los ángulos de contacto correspondientes a los diferentes sustratos utilizados en este trabajo se realizó mediante el empleo de un Goniómetro Attention Theta Cam 2008, el cual se muestra en la Figura 12, ubicado en el Laboratorio Físico-Química, Facultad de Ciencias Físico Matemáticas UMSNH.



Figura 12. Equipo goniómetro attention theta cam 2008

Mediciones de ángulos de contacto en goniómetro:

- 1. Ajusta el Sistema:** Se hace una verificación de la mesa en la que se encuentra el equipo, ya que tiene que estar nivelada para poder realizar el experimento.
- 2. Calibra Goniómetro:** Se realiza colocando un balín de 4mm de diámetro, enfocándolo para que el sistema lo identifique y se pueda comenzar con la prueba de los experimentos.
- 3. Realizan Mediciones Ángulo de Contacto:** Se coloca la probeta de madera de 4 x 4 cm previamente preparada su superficie para la aplicación de la formulación adhesiva. Enseguida se activa el tensiómetro para la aplicación de la gota, ya que se establece sobre la superficie de madera se ejecuta y se inicia el proceso de mediciones. Cada dato de ángulo de contacto determinado es el resultado del promedio de 20 medidas de ángulos de contacto medidos tanto en la zona derecha como izquierda de la gota formada sobre la superficie en estudio. Estas imágenes fueron analizadas con un software específico, Goniómetro Attention Theta Cam 2008. El tipo de imagen y los datos que se obtienen se muestran en los resultados.

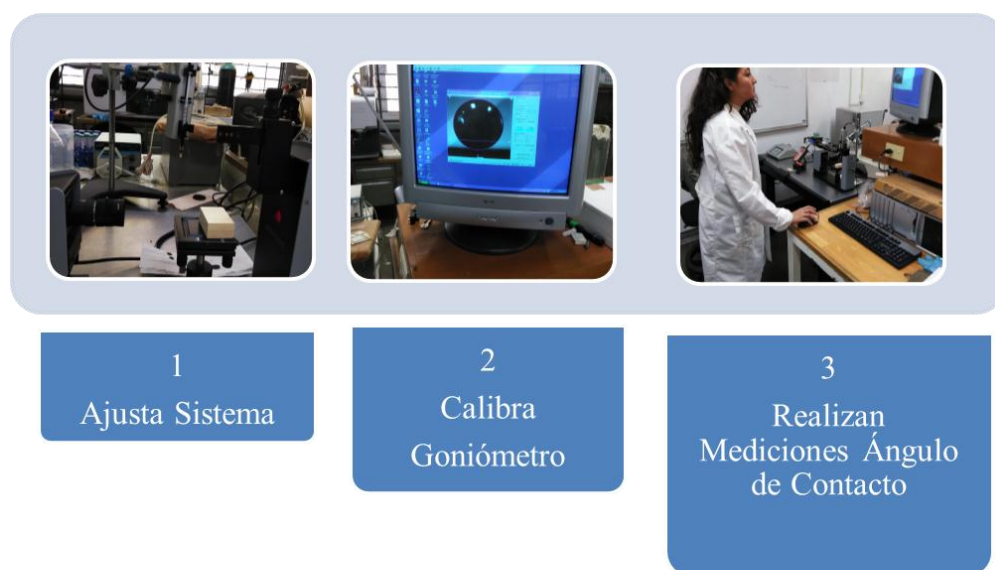


Diagrama 4. Representativo de la metodología en las mediciones de Ángulos de Contacto

Resultados y Discusión

Resultados para el modelo innovador

Los resultados nos indican que el modelo es propicio para medir el ángulo de contacto de las formulaciones adhesivas sobre madera, mostrando su facilidad de implementación y posible estandarización del proceso. En las formulaciones de 30% y 40% se muestra la dispersión, adhesión, penetración, corroborando que es posible una buena adhesividad en la implementación como adhesivo para una buena unión.

Se han realizado mediciones de ángulos de contacto para superficies de madera de *Pino sp.* Los resultados (los ángulos) obtenidos se muestran a continuación, presentados en Congreso “INTERNATIONAL ACADEMY OF WOOD SCIENCE 2018 ANUAL MEETING”.

Resultados del experimento en modelo innovador

Prueba 1 formulación adhesiva 1=30%lignina-fenol-formaldehído

Tabla 2. Valores obtenidos formulación adhesiva 1=30% lignina	
tiempo (s)	ángulo (grados)
0	60
45	48
90	26
135	27
180	30

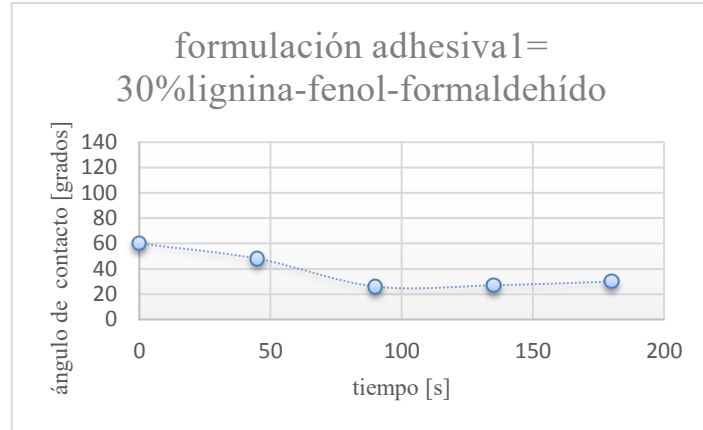


Figura 13. Avance del ángulo de contacto de la formulación adhesiva 1= 30% lignina -fenol-formaldehído sobre una superficie de madera

Se muestra en el comportamiento de la gota una buena dispersión y penetración de la formulación adhesiva al descender el valor del ángulo de contacto hasta llegar a mantener el equilibrio en la dispersión después de los 2 minutos de haber depositado la gota de la formulación adhesiva sobre la superficie de madera, habiendo un pequeño rebote de 3 grados al llegar al minuto 3, debido a la superficie rugosa de la madera. Otro factor que pudo haber afectado tal comportamiento sería la formulación adhesiva.

Prueba 2 formulación adhesiva2=40%lignina-fenol-formaldehído

Tabla 3. Valores obtenidos formulación adhesiva2=40% lignina

tiempo (s)	ángulo (grados)
0	51
45	28
90	33
135	24
180	22

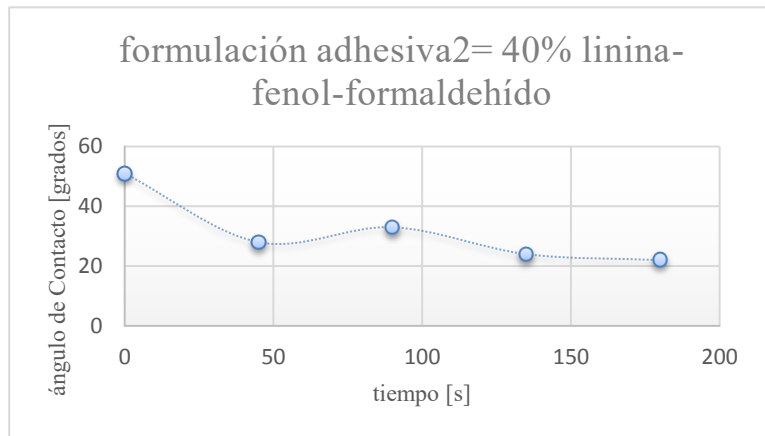


Figura 14. Avance del ángulo de contacto de la formulación adhesiva2= 40% lignina-fenol-formaldehído sobre una superficie de madera

Se muestra en el comportamiento de la gota una buena dispersión y penetración de la formulación adhesiva al descender el valor del ángulo de contacto hasta llegar a mantener la dispersión y penetración a los 3 minutos de haber depositado la gota de la formulación adhesiva sobre la superficie de madera, corroborando que es posible una buena adhesividad en la implementación como adhesivo para una buena unión.

Prueba 3 formulación adhesiva3=50%lignina-fenol-formaldehído

Tabla 4. Valores obtenidos formulación adhesiva3=50% lignina

tiempo(s)	ángulo(grados)
0	52
45	49
90	44
135	54
180	52

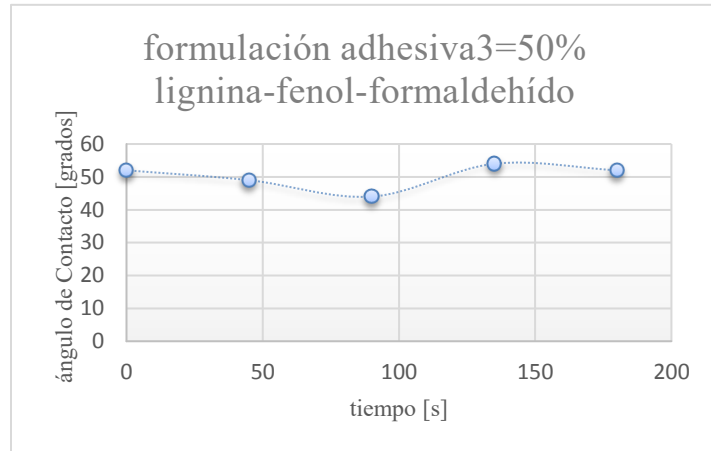


Figura 15. Avance del ángulo de contacto de la formulación adhesiva3= 50% lignina -fenol-formaldehído sobre una superficie de madera

El comportamiento de la gota de la formulación adhesiva lignina -fenol-formaldehído se muestra muy poco favorable en la interacción líquido-sólido, el valor del ángulo comienza a descender, sin embargo, después de los dos minutos asciende de nuevo, comenzando una variación en la tendencia de este valor. Con simplemente ver las fotografías captadas por la lente de la cámara se logra interpretar su lento avance sobre la superficie de madera.

Prueba 4 formulación adhesiva4=60%lignina-fenol-formaldehído

Tabla 5. Valores obtenidos formulación adhesiva4=60% lignina

tiempo(s)	ángulo (grados)
0	52
45	56
90	40
135	55
180	48

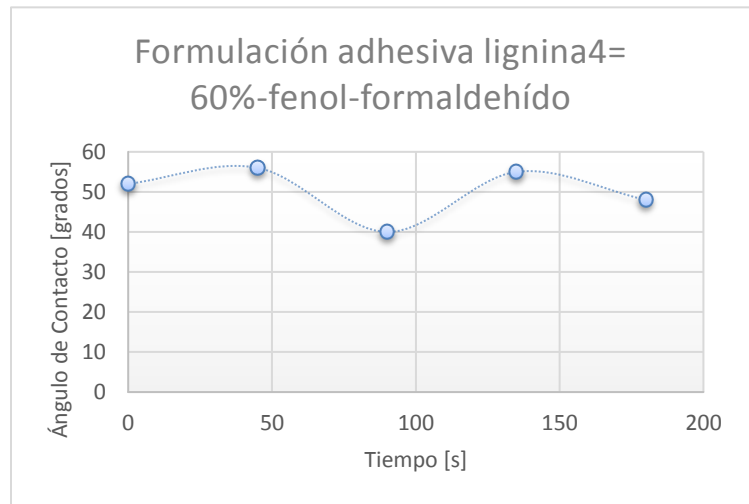


Figura 16. Avance del ángulo de contacto de la formulación adhesiva 4=60% lignina-fenol-formaldehído

La formulación adhesiva lignina-fenol-formaldehído tiene un comportamiento aceptable, sin embargo, tiene mucha variabilidad en cuanto el valor del ángulo de contacto, ya que es intermitente al descender y conforme avanza el periodo de tiempo.

Resultados para las mediciones en goniómetro

Influencia de la superficie

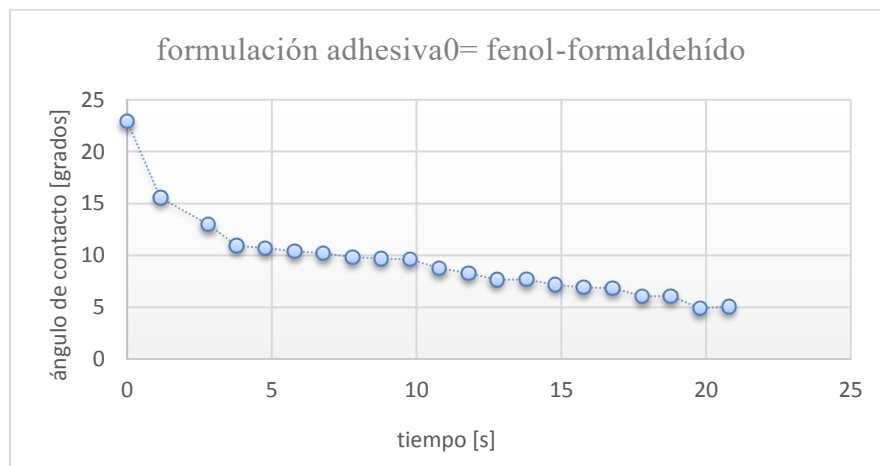
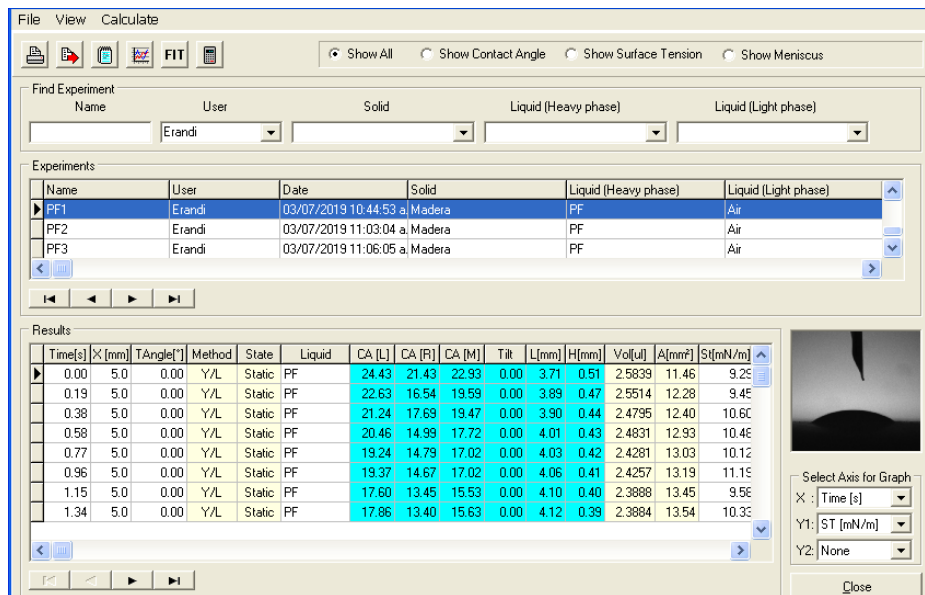
Se han realizado mediciones de ángulo de contacto sobre superficies de madera. Los valores obtenidos se muestran en las tablas 6,7,8,9,10 y 11.

Los resultados muestran que el ángulo de contacto presenta una buena dispersión, aunque corrobora el hecho de hacer un pequeño decremento e incremento en el valor del ángulo θ acorde avanza el tiempo, por el tipo de superficie en el que se está depositando la formulación adhesiva, por su característica rugosa.

Es posible producir un óptimo fenómeno de interacción del ángulo de contacto utilizando formulaciones adhesivas a base de lignina entre superficies lignocelulósicas.

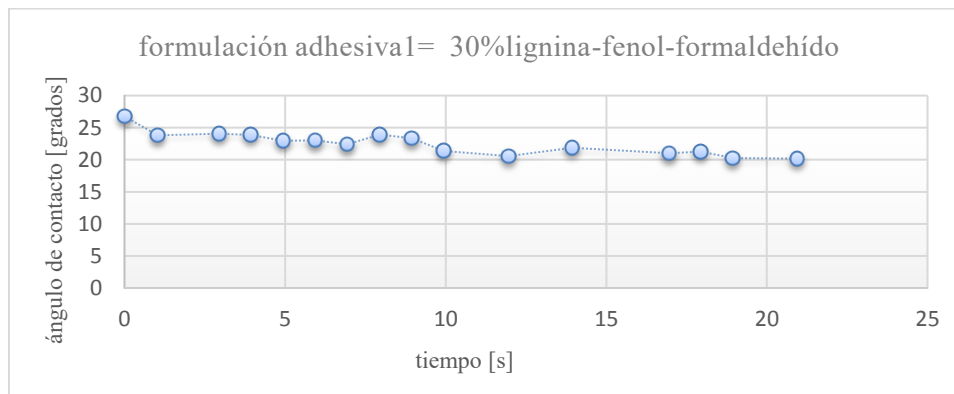
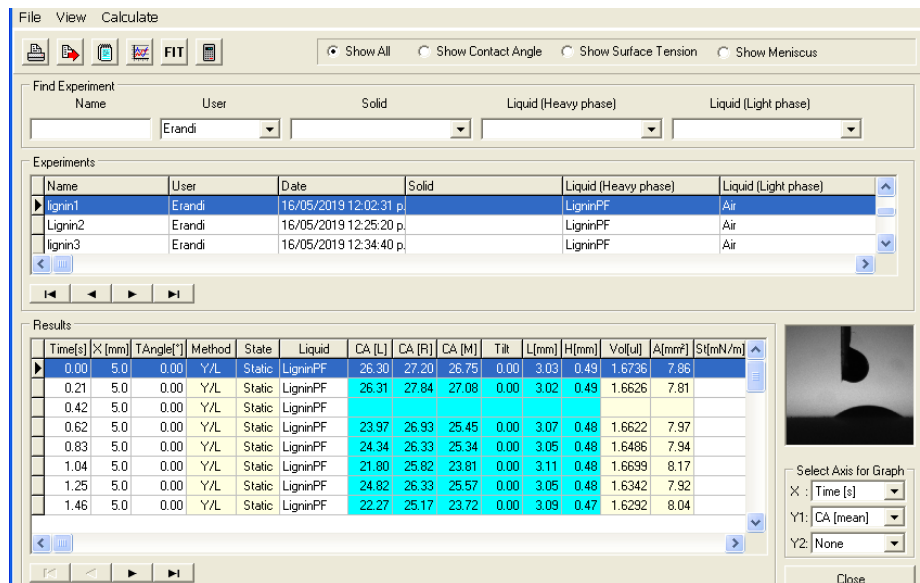
Se muestran a continuación imágenes de los resultados obtenidos en los experimentos con el Goniómetro Attention Theta Cam 2008.

Prueba 1 en goniómetro de la formulación adhesiva 0= fenol-formaldehído sobre una superficie de madera



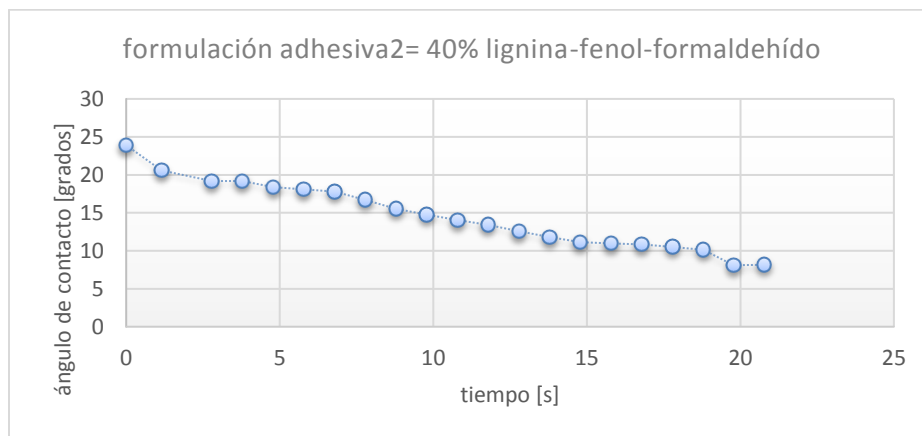
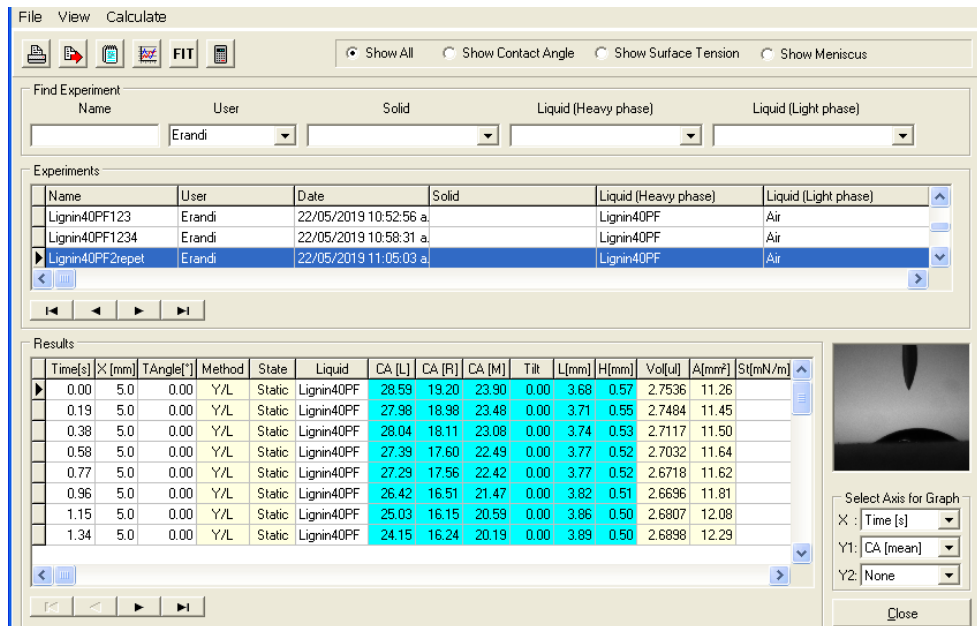
El comportamiento de la formulación adhesiva 0= fenol-formaldehído muestra un inicio alto del ángulo en el momento inicial, alcanzando una estabilidad a partir del segundo 20 y manteniendo la tendencia, por lo que se demuestra una buena dispersión.

Prueba 2 en goniómetro de la formulación adhesiva1= 30%lignina -fenol-formaldehído sobre una superficie de madera



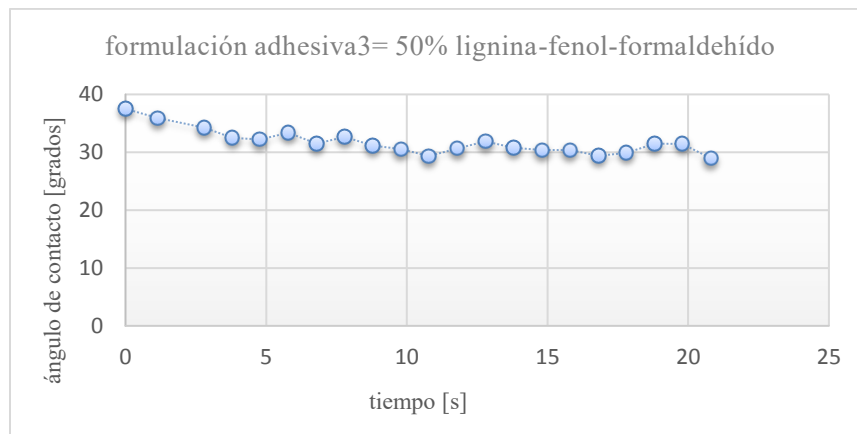
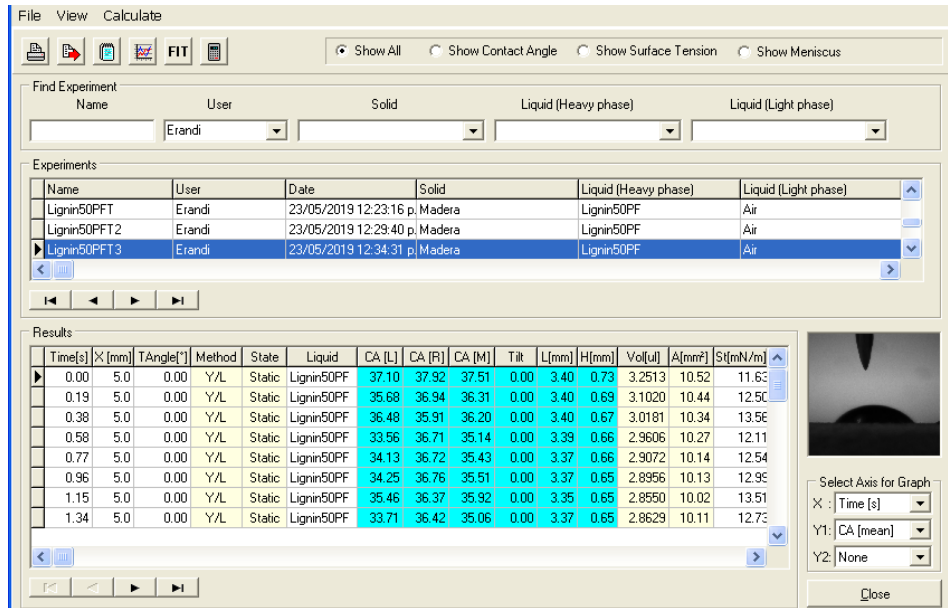
El comportamiento de la formulación adhesiva1= 30%lignina-fenol-formaldehído es estable inmediatamente al momento inicial.

Prueba 3 en goniómetro de la formulación adhesiva2= 40% lignina -fenol-formaldehído sobre una superficie de madera



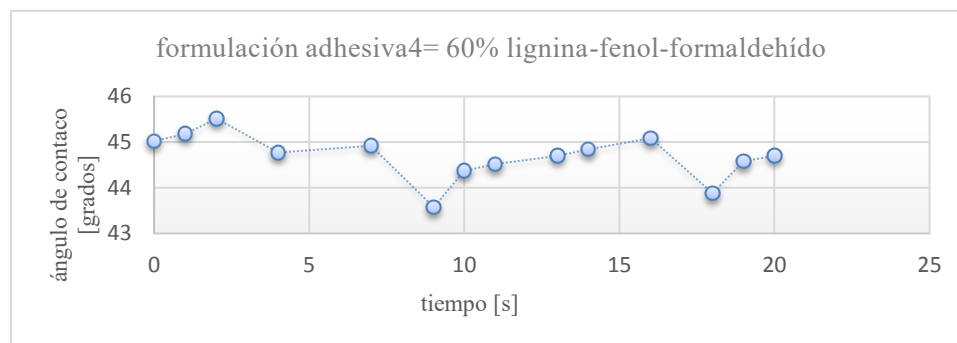
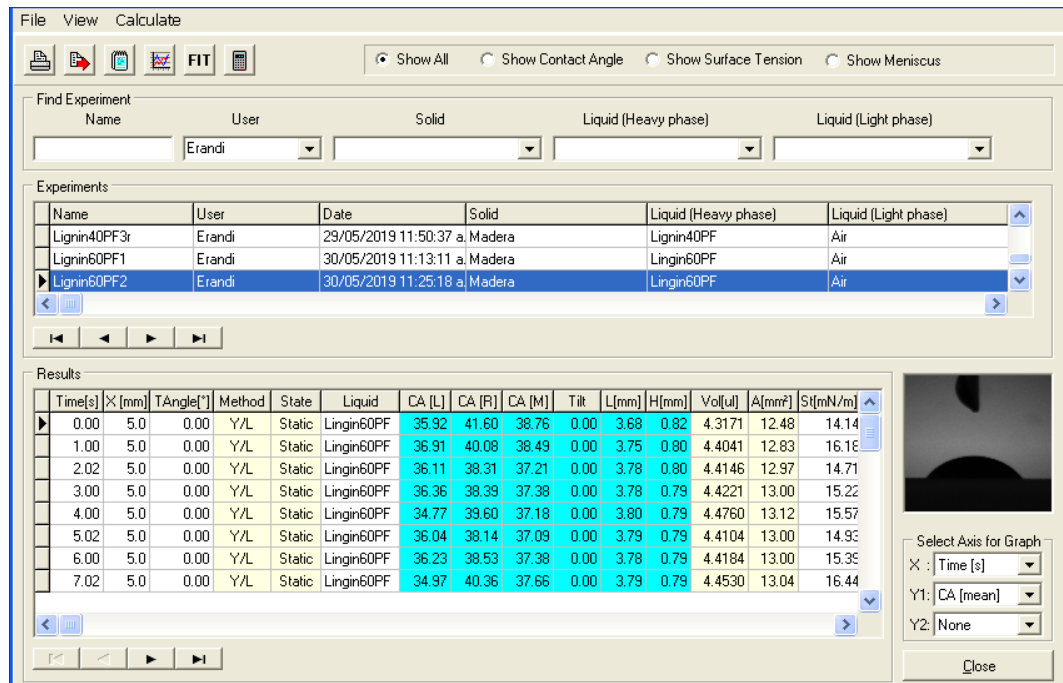
El comportamiento de la formulación adhesiva2= 40%lignina -fenol-formaldehído fue muy aceptable, ya que su dispersión, penetración y formación de ángulo de contacto marca una tendencia decreciente, concluyendo la buena afinidad del adhesivo con la superficie de madera.

Prueba 4 en goniómetro de la formulación adhesiva3= 50% lignina -fenol-formaldehído sobre una superficie de madera



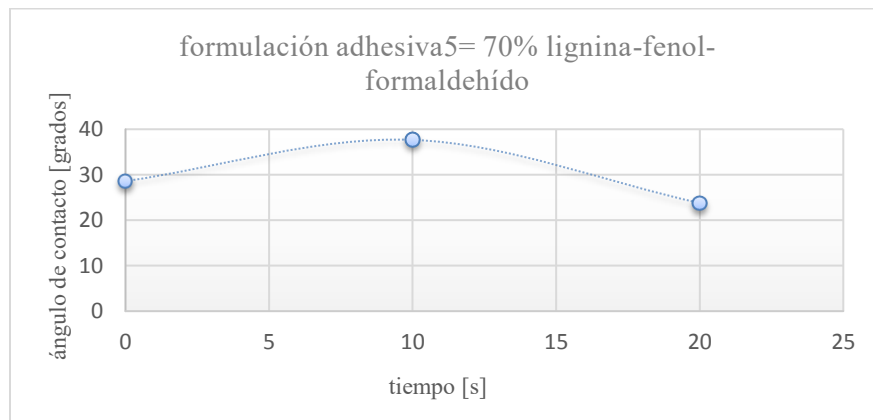
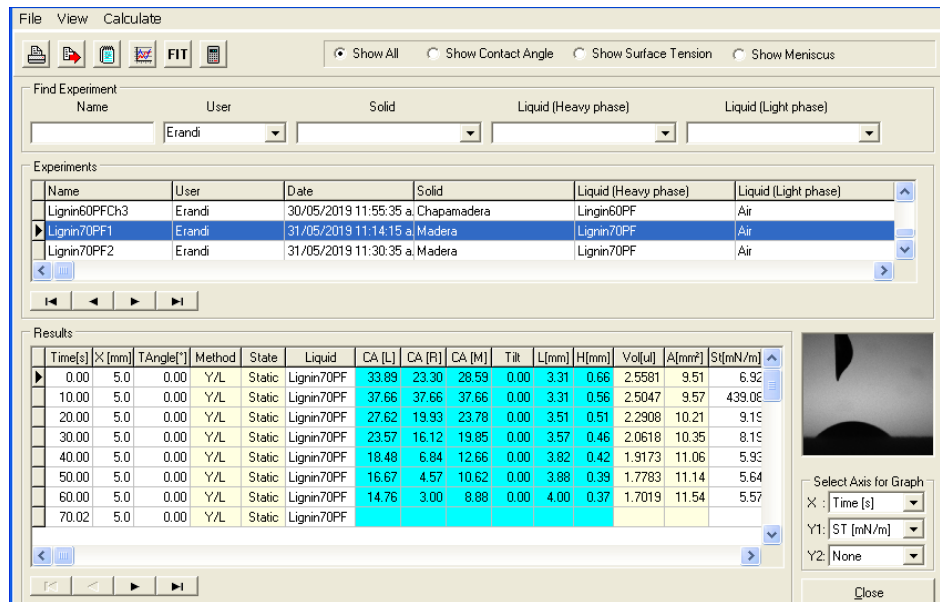
El comportamiento de la formulación adhesiva3= 50%lignina -fenol-formaldehído fue aceptable y marca la tendencia a estabilizarse y de haber buena afinidad del adhesivo con el material, en este caso, con la superficie de madera.

Prueba 5 en goniómetro de la formulación adhesiva4= 60% lignina-fenol-formaldehído sobre una superficie de madera



El comportamiento de la formulación adhesiva4= 60% lignina-fenol-formaldehído es variable en cuanto a los grados uno o dos valores máximo, sin embargo, se lo podemos atribuir al tipo de superficie rugosa de la madera y a su porosidad.

Prueba 6 en goniómetro de la formulación adhesiva5= 70% lignina-fenol-formaldehído sobre una superficie de madera



El comportamiento de la formulación adhesiva5= 70%lignina-fenol-formaldehído muestra una tendencia aceptable en cuanto a la interacción líquido-sólido en la disminución del ángulo de contacto, después de 20 s.

Discusión sobre el modelo innovador y su relación con los resultados en goniómetro

Las condiciones en las que se desarrollaron los dos experimentos, es decir, con el modelo innovador y con el goniómetro son similares, sin embargo, los ángulos de contacto fueron determinados a temperaturas diferentes de la formulación adhesiva lignina-fenol-formaldehído, siendo este factor determinante para el depósito de la gota de la formulación sobre la superficie lignocelulósica. A pesar de las diferentes temperaturas los resultados nos muestran una tendencia similar, ya que la sustitución de lignina al 30%, 40%, 50%, 60% y 70% muestran una buena interacción líquido-sólido. Además, hay dos parámetros importantes a ingresar al goniómetro para visualizar un estudio más completo de la gota del líquido sobre la superficie lignocelulósica, como lo es la viscosidad, densidad de la formulación adhesiva (reflejando la tensión superficial del sistema líquido-sólido) y densidad del sustrato. La temperatura ambiente en el desarrollo de las dos pruebas es similar entre 22 °C – 25 °C. Es importante mencionar que los tiempos en la que se toman las imágenes en la dispersión de la gota son diferentes, para el experimento con el modelo innovador el periodo de tiempo que se tarda la gota en dispersarse sobre la superficie es mayor que en la prueba con el goniómetro.

Conclusiones y Recomendaciones

Se puede determinar mediante el desarrollo del experimento que existe una buena dispersión, penetración y formación del ángulo de contacto para las formulaciones adhesivas con sustitución de lignina del 30% hasta el 70%, mostrando una óptima interacción líquido-sólido.

La característica anisotrópica de la madera la distingue y la hace única, su estructura y rugosidad influyen en la evaluación del ángulo. Se puede ver en las gráficas de cada formulación como existe una variación en el valor del ángulo de contacto, esto se debe a la superficie rugosa de la madera, de su porosidad y del corte en el que se haya preparado para su análisis.

La goniometría convencional se basa en la consistencia del operador al momento de colocar la línea tangente y esto puede llevar a un error significativo y especialmente a un error subjetivo entre usuarios. La determinación de la línea tangente que definirá el ángulo de contacto es un factor que puede limitar la reproducibilidad de las mediciones.

Existen muy pocos antecedentes de comparación para las formulaciones adhesivas evaluadas mediante el ángulo de contacto (lignina-fenol-formaldehído); por lo que el panorama para desarrollar el proyecto se presentó innovador y como consecuencia dejar bases para estudios futuros.

Es recomendable realizar el experimento con una aguja plana para evitar la tensión superficial que genera al depositar la gota sobre la superficie de madera y de esta manera se pueda aislar el sistema del aire circundante en el ambiente del laboratorio.

1. APÉNDICE A. Formulaciones adhesivas a base de lignina despolimerizada sobre madera.

Formulaciones adhesivas

Durante el proceso-preparación de las formulaciones adhesivas lignina-fenol-formaldehído se inicia pesando la proporción de los reactivos y de la lignina de acuerdo al porcentaje por desplazar correspondientemente. Se mezcla el fenol y el formaldehído hasta homogeneizar, inmediatamente después se agrega la proporción de lignina, se mezcla y se mide su pH, en base a esta lectura, se agregan gotas de NaOH a 10N hasta llegar a un pH adecuado. Enseguida se lleva a la placa de calentamiento a baño maría con agitación constante, durante determinado tiempo.

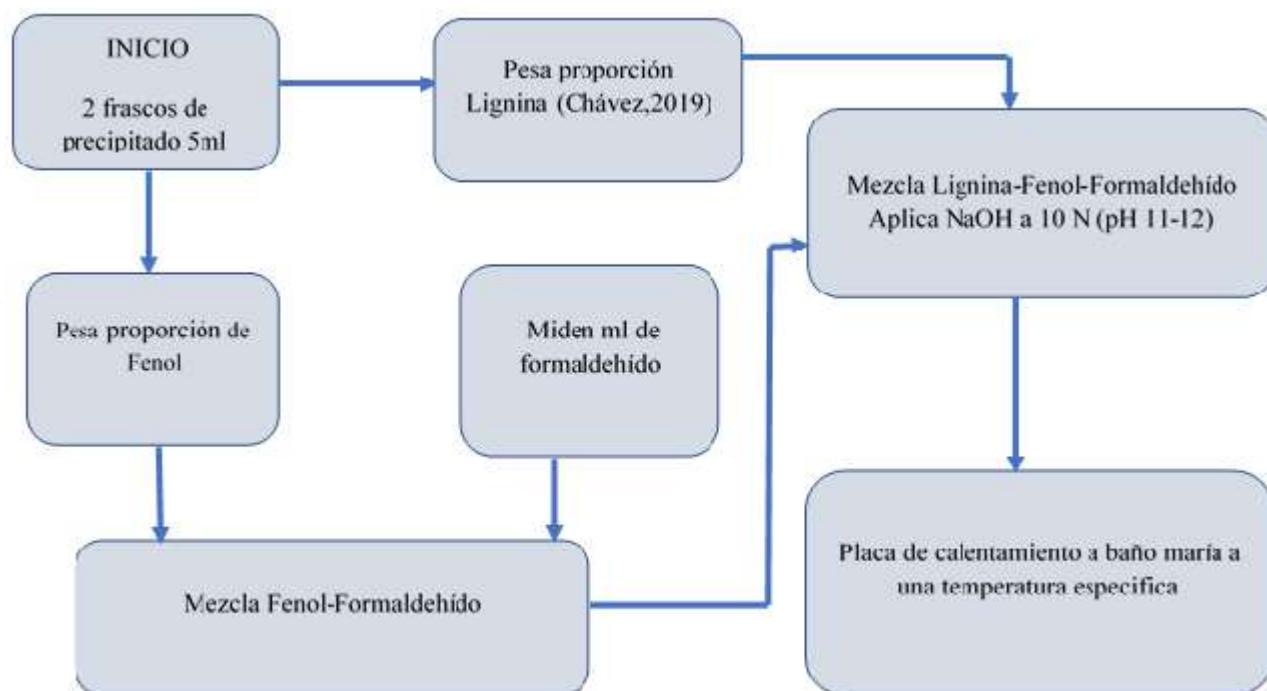


Diagrama 5. Metodología formulaciones adhesivas lignina-fenol-formaldehído



Diagrama 6. Metodología formulaciones adhesivas lignina-fenol-formaldehído. Proceso de elaboración

2.APÉNDICE B. Modelo innovador

Modelo innovador

Las mediciones de ángulos de contacto es un método confiable para determinar y caracterizar la interacción entre un líquido y una superficie.

En el modelo innovador, se deposita manualmente la gota de la formulación adhesiva lignina-fenol-formaldehido, grabando el fenómeno interacción líquido con una cámara de celular, editando el video después para poder obtener las fotos del avance de la gota sobre madera a través del tiempo. Consecuentemente se imprime cada fotografía trazando un plano cartesiano sobre esta y por medio de funciones trigonométricas se obtiene el ángulo de contacto.

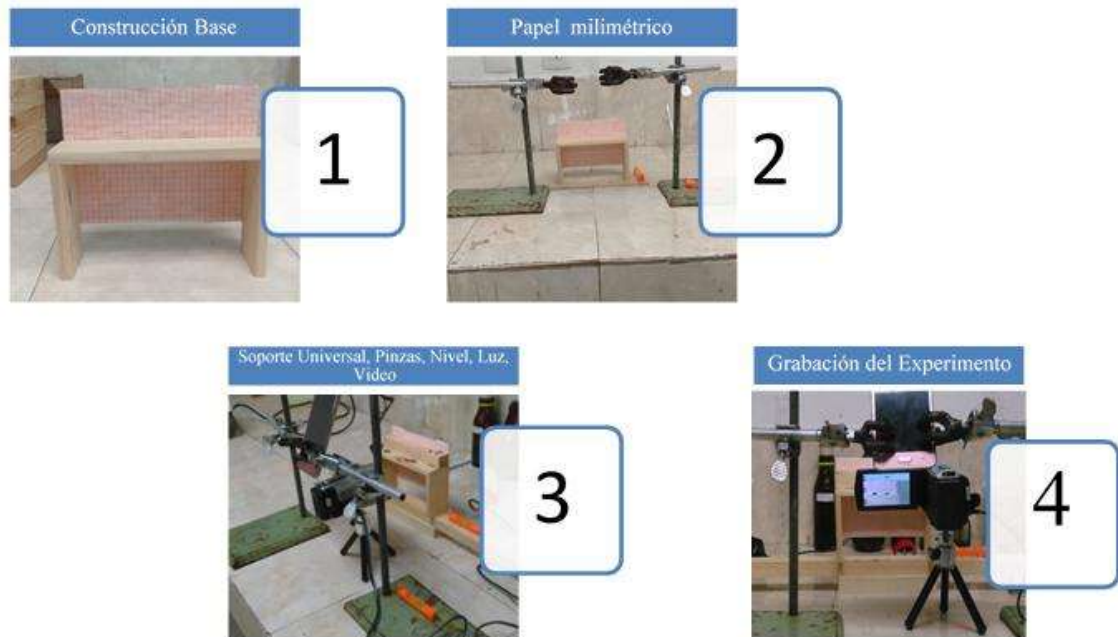


Diagrama 7. Pasos para estructurar el modelo innovador y realizar las mediciones del ángulo de contacto

3 APÉNDICE C. Caracterización de formulaciones adhesivas

Caracterización de formulaciones adhesivas sustentables a base de lignina despolimerizada

Para lograr obtener datos completos, como la tensión superficial, los cuales genera el equipo utilizado para la medición de los ángulos de contacto (Goniómetro Attention Theta Cam 2008) es necesario caracterizar la formulación adhesiva obteniendo la densidad correspondiente a las diferentes formulaciones y su respectiva viscosidad. Esta última se obtuvo siguiendo la metodología del viscosímetro de Oswald.

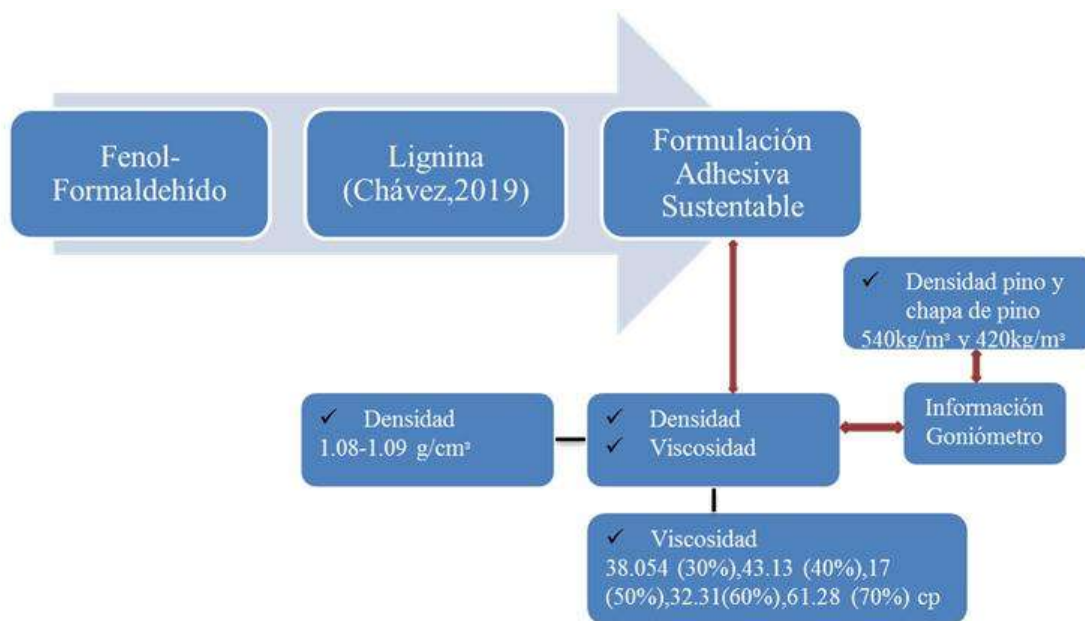
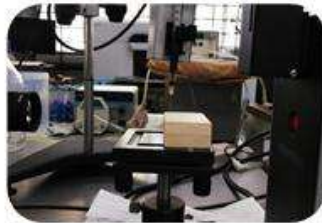


Diagrama 8. Caracterización de formulaciones adhesivas

4 APÉNDICE D. Medición goniómetro



Nivela



Coloca jeringa con
formulación adhesiva



Utiliza inyector para
depositar la gota



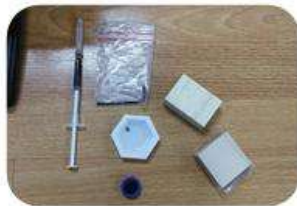
Enfoque de aguja con
cámara telescopio



1
Ajusta Sistema

Diagrama 9. Mediciones en goniómetro: 1. Ajusta el sistema

En la siguiente imagen se puede apreciar los pasos a seguir para completar la fase 2 en la metodología de la medición del ángulo de contacto.



Balín de 4mm
diámetro



Coloca balín en
base y se enfoca



Refleja en
pantalla

2
Calibra
Goniómetro



Corrobora que es
un balín de 4mm

Diagrama 10. Mediciones en goniómetro: 2. Calibra goniómetro

A continuación, se describe visualmente el proceso de la tercera fase de la metodología para las mediciones del ángulo de contacto en el Goniómetro Attention Theta Cam 2008.



Diagrama 11. Mediciones en goniómetro: 3. Realizan mediciones ángulos de contacto en goniómetro

Referencias

Collet, B. (1972). A Review of Surface and Interfacial Adhesion in Wood Science and Related Fields. *Wood Science and Technology*, 6, 1-42.

Cruz, L.N. (2017). Medición de Ángulo de Contacto de Agua de mar sobre una Superficie de Pirita empleando un colector tipo Xantato y espumante MIBC. (Tesis para obtener el grado de Maestro). Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), Morelia.

El Mansouri, N.E. (2006) Despolimerización de Lignina para su aprovechamiento en adhesivos para producir tableros de partículas. (Tesis doctoral en Ingeniería Química y de Procesos). Universitat Rovira i Virgili. España, España.

Gea, M. (2006). *Mojado en Condiciones de no-equilibrio sobre Superficies Reales* (Trabajo presentado para aspirar al grado de Doctor). Universidad de Granada, España.

Liesa F., Bilurbina L. (1993). “Energía Superficial. Humectación”, *Adhesivos Industriales*, 15-21,37. 1990.

López, A. (2017). Diseño y Evaluación de Formulaciones Adhesivas para materiales Lignocelulósicos a partir de Lignina obtenida de dos procesos de pulpeo, Kraft y Acetosolv. (Tesis para obtener el grado de Maestra en Ciencias y Tecnología de la Madera) Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), Morelia.

Mirzaei, M. (2017). A New Method for Measuring the Contact Angles from Digital Images of Liquid Drops. *Micron* (102) 65-72.

Randall L.Yuan, Y. (2013). Contact Angle and Wetting Properties. Springer-Verlag Berlin. doi: 10.1007/978-3-642-34243-1_1.

Salager, J., Anton, R. (2005). *Métodos de Medición de la Tensión Superficial e Interfacial*. Mérida, Venezuela.

Santos, S., Goncalves, D. (2016). Cambios en la Mojabilidad en Superficies de Maderas Tratada Térmicamente: Ángulo de Contacto y Energía Libre Superficial. *Maderas, Ciencia y Tecnología* 18(2), 383-394. doi: 10.4067/S0718-221X2016005000035.

Sheldon Q. Shi, Douglas J. Gardner. "Dynamic Adhesive Wettability of Wood", *Wood and Fiber Science*, Vol.33, No.1, January 2001.

Solano, J.J., Lima, F., Alonso, E., Rodríguez, J.M., Tejero, J.M. (2009). Tensiómetro Digital para Medir Ángulos de Contacto Líquido-Sólido. Memorias del XV Congreso Internacional Anual de la SOMIM 23 al 25 de septiembre 2009. Cd. Obregón, Sonora, México.

Toledano A. (2012). Lignina extraction, purification and depolymerization study. Tesis de doctorado. Escuela Politécnica de San Sebastián. Departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente. España.

Fuentes, R.F. (2010). Rugosidad por contacto y capacidad de humectación de tableros de fibra MDF a través de su perfil de densidad. (Tesis para obtener el grado de Ingeniero en Maderas. Universidad Austral de Chile. Facultad de Ciencias Forestales y Recursos Naturales). Chile

Adamson, A. (1982). *Physical Chemistry of Surface*. 4th ed. John Wiley & Sons, New York.

Poblete.H (2004). *Tableros MDF, Publicación Docente.*, Valdivia, Universidad Austral de Chile, Facultad de Ciencias Forestales. Chile

Tsoumis,G. (1991). *Science and Technology of Wood. Structure, Properties, Utilization.* Published by Van Nostrand Reinhold New York.

Fowkes. F.M. 1964. *Attractive forces at interfaces.* Industrial and Engineering Chemistry

Bard, A. J., Faulkner, L.R., (Ed.) (1980) *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, New York.

Johnson, S.E., & Kamke, F.A. (1992). Quantitative Analysis of Gross Adhesive Penetration in Wood Using Fluorescence Microscopy. *The Journal of Adhesion*, 40(1), 47-61. doi:10.1080/00218469208030470

Kamke, F. A., & Lee, J. N. (2007). Adhesive Penetration in wood- A Review. Wood and Fiber Science.

Scheikl, M., & Dunky, M. (1998). Measurement of Dynamic and Static Contact Angles on Wood for the determination of its Surface Tension and the Penetration of Liquids into the wood Surface. Holzforschung.

Yang, X., & Frazier, C. (2016). Influence of organic fillers of surface tension of phenolformaldehyde adhesives. International Journal of Adhesion and Adhesives.

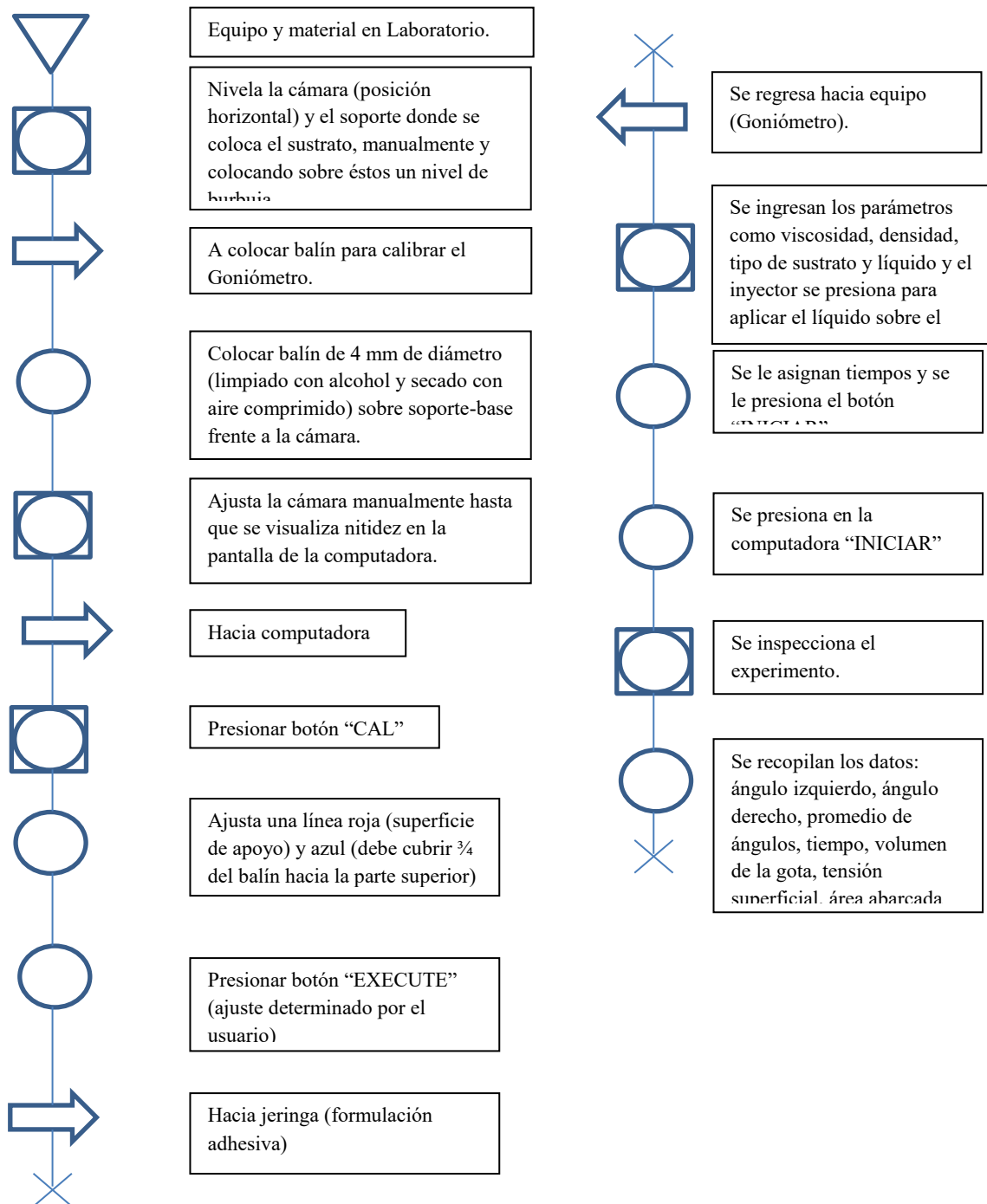
Frazier, C. E. (2003). Isocyanate Wood Binders. In A. M. Pizzi, K. L. (Ed.), Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded.

1 ANEXO 1. Uso de los adhesivos de acuerdo a su origen

TIPO	USOS TÍPICOS
Origen Natural	
Animal, proteína	Montaje de muebles e instrumentos de cuerda; reparaciones de muebles antiguos
Sangre, proteína	Madera contrachapada de madera blanda de tipo interior, algunas veces en combinación con adhesivo de soja, reemplazado principalmente por adhesivo fenólico
Caseína, proteína	Puertas interiores, uso discontinuado en maderas laminadas
Haba de soja, proteína	Contrachapado de madera blanda para uso interior, ahora reemplazado por adhesivo. Nuevos adhesivos de resorcinol-soja de fraguado rápido para el descortezamiento de la madera que se está desarrollando
Residuos y extractos lignocelulósicos	Reemplazo parcial para adhesivo fenólico en productos de panel de compuesto y contrachapado
Emulsión de acetato de polivinilo reticulable	Puertas interiores y exteriores; molduras y carpintería arquitectónica; recubrimientos celulósicos
Epoxicos	Laminado de chapa y madera en cascos de barcos de madera moldeados en frío; ensamblaje de componentes de madera en aeronaves; laminación de barandas y postes arquitectónicos; reparación de vigas de madera laminada y componentes arquitectónicos de construcción; laminado de equipos deportivos; hogar y tienda de uso general
Fusión en caliente	Borde de bandas de paneles; laminación plástica; parcheo; películas y superposiciones de papel; montaje de muebles; hogar y tienda de uso general
Isocianato	Tableros orientados; productos de madera
Melamina y Melamina-Urea	Adhesivo primario de melamina-urea para uniones duraderas en contrachapado de madera dura; unión final y pegado al borde de la madera
Fenólico	Adhesivo primario para contrachapado de madera blanda exterior, tablero de fibra y cartón duro

TIPO ORIGEN NATURAL	USOS TÍPICOS
Emulsión de acetato de polivinilo	Puertas rasantes; laminados de plástico; sistemas panelados de piso y pared en una carcasa fabricada; propósito general en el hogar y la tienda
Poliuretano	Hogar y tienda de uso general; adhesivo de construcción para sistemas de piso y pared panelados; laminado de madera contrachapada para metal y materiales de hoja de plástico; laminados especiales; instalación de panel de yeso
Resorcinol y Fenol-Resorcinol	Los principales adhesivos para laminados de maderas y juntas de ensamble que más resisten a varias condiciones de servicio intenso
Urea	Contrachapado de madera dura, muebles, tableros de fibra, tableros de partícula, contrapiso, puerta empotrada, núcleos de muebles.

2 ANEXO 2. Diagrama de proceso para el uso del equipo goniómetro attention theta cam 2008



3 ANEXO 3. Resultados para la formulación adhesiva 0 = fenol-formaldehído en goniómetro

Tabla 6. Datos obtenidos en goniómetro para la formulación adhesiva 0 = fenol-formaldehído

Tiempo (s)	Ángulo izquierdo (grados)	Ángulo derecho (grados)	Promedio ángulos	Vol (μ l)	A(mm ²)	Tensión superficial ($\frac{mN}{m}$)
0	24.431	21.431	22.931	2.58389	11.46	9.287
0.192	22.634	16.539	19.587	2.55144	12.28	9.451
0.384	21.239	17.692	19.466	2.47949	12.4	10.6
0.576	20.462	14.987	17.724	2.48311	12.93	10.477
0.768	19.244	14.787	17.015	2.42814	13.03	10.118
0.96	19.373	14.667	17.02	2.42568	13.19	11.189
1.152	17.604	13.45	15.527	2.38882	13.45	9.582
1.344	17.863	13.402	15.632	2.38837	13.54	10.333
1.536	18.1	13.048	15.574	2.3817	13.61	10.885
1.728	17.775	14.314	16.044	2.36032	13.57	11.896
1.764	17.973	11.438	14.705	2.3961	14.01	11.296
2.795	15.566	10.376	12.971	2.4093	15.13	11.267
3.779	14.387	7.487	10.937	2.38443	15.87	10.158
4.779	14.379	7.039	10.709	2.35006	15.97	10.713
5.779	13.905	6.877	10.391	2.31055	16.14	10.95
6.779	13.604	6.8	10.202	2.2711	16.24	11.293
7.779	13.233	6.455	9.844	2.23797	16.43	11.475
8.779	12.872	6.469	9.671	2.21927	16.67	11.998
9.779	12.605	6.626	9.615	2.1942	16.77	12.384
10.779	11.673	5.812	8.742	2.16948	17.3	11.623
11.795	10.873	5.696	8.285	2.15023	17.76	11.403
12.779	10.029	5.248	7.638	2.14532	18.35	10.844
13.795	9.723	5.602	7.663	2.12441	18.53	11.291
14.795	9.216	5.069	7.142	2.09579	18.94	11.093
15.779	8.776	4.995	6.886	2.06978	19.23	11.079
16.779	8.623	5.054	6.838	2.03747	19.36	11.555
17.795	7.769	4.306	6.038	2.01479	20.16	10.918
18.779	7.459	4.652	6.056	1.98402	20.33	11.315
19.795	6.345	3.471	4.908	1.98489	21.79	10.305
20.795	6.384	3.732	5.058	1.93882	21.7	10.968
21.779	6.517	4.42	5.468	1.89907	21.48	12.365
22.795	5.722	2.839	4.281	1.8786	22.77	10.814
23.795	5.493	3.665	4.579	1.85529	22.93	11.778
24.779	4.966	2.656	3.811	1.85373	24.39	11.372
25.779	5.182	2.853	4.017	1.7968	24.05	12.422
26.779	4.642	2.15	3.396	1.79619	25.57	12.142
27.795	4.978	3.993	4.486	1.69571	23.91	16.266
28.779	5.199	4.541	4.87	1.67944	23.92	22.43
29.779	4.378	4.517	4.448	1.62071	24.6	21.349

30.795	4.58	5.241	4.911	1.62356	24.51	42.389
31.795	12.71	12.716	12.713	0.32099	4.718	62.948
32.779	5.416	7.453	6.434	1.65781	24.17	18.915
33.779	18.861	18.861	18.861	0.1348	2.068	130.31
34.795	6.48	6.48	6.48	0.80064	13.62	7171.8
35.779						
36.779	10.444	10.469	10.456	0.25567	4.572	29.236
37.795	22.545	22.539	22.542	0.22211	2.567	76.965
38.795	32.38	32.362	32.371	0.2159	1.965	5.145
39.779						
40.795						

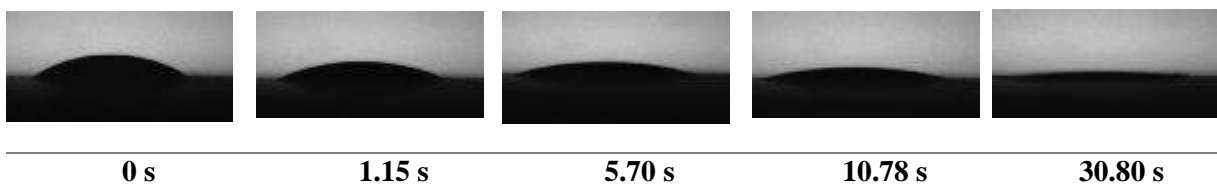


Figura 17. Avance del ángulo de contacto de la formulación adhesiva 0 = fenol-formaldehído de 0 s a 30.48 s

4 ANEXO 4. Resultados para la formulación adhesiva 1= 30% lignina-fenol-formaldehído en goniómetro

Tabla 7. Datos obtenidos en goniómetro para la formulación adhesiva 1 = 30% lignina-fenol-formaldehído

Tiempo (s)	Ángulo izquierdo (grados)	Ángulo derecho (grados)	Promedio ángulos	Vol (μl)	A(mm²)
0	26.301	27.196	26.749	1.67365	7.861
0.208	26.311	27.842	27.076	1.66263	7.808
0.416					
0.624	23.974	26.928	25.451	1.66224	7.974
0.832	24.338	26.333	25.335	1.64861	7.936
1.04	21.805	25.822	23.814	1.66988	8.174
1.248	24.816	26.33	25.573	1.6342	7.915
1.456	22.272	25.167	23.72	1.62918	8.038
1.664	24.464	25.856	25.16	1.6229	7.924
1.872	23.886	25.632	24.759	1.6194	7.954
1.907	25.941	27.087	26.514	1.60453	7.796
2.954	23.175	24.92	24.047	1.58994	7.947
3.939	23.107	24.59	23.849	1.58045	7.973
4.939	21.792	24.169	22.981	1.57286	8.072
5.939	21.089	24.969	23.029	1.56647	8.087
6.939	21.743	23.114	22.429	1.53089	8.015
7.954	23.21	24.553	23.882	1.52421	7.935
8.939	22.699	23.999	23.349	1.50032	7.888
9.939	20.749	21.99	21.369	1.48776	8.038
10.939					
11.954	19.459	21.691	20.575	1.46569	8.114
12.954					
13.939	21.42	22.335	21.878	1.42201	7.884
14.939					
15.939					
16.954	20.451	21.603	21.027	1.39753	7.961
17.939	20.68	21.814	21.247	1.38465	7.926
18.939	19.689	20.815	20.252	1.37125	7.959
19.939					
20.939	19.574	20.767	20.171	1.35479	7.94

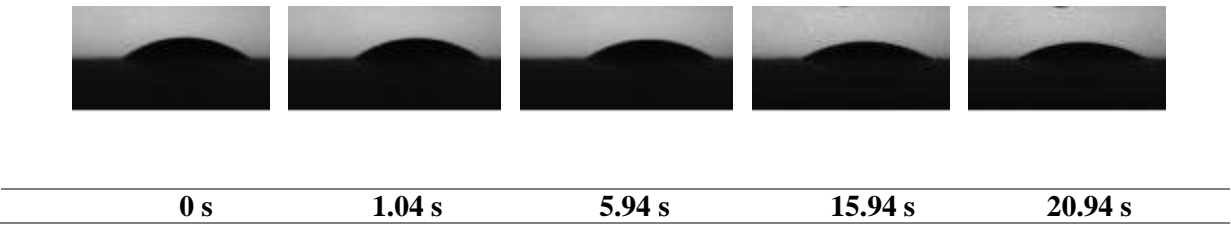


Figura 18. Avance del ángulo de contacto de la formulación adhesiva 1 = 30% lignina-fenol-formaldehído de 0 s a 20.94 s

5 ANEXO 5. Resultados para la formulación adhesiva 2= 40% lignina-fenol-formaldehído en goniómetro

Tabla 8. Datos obtenidos en goniómetro para la formulación adhesiva 2 = 40% lignina-fenol-formaldehído

Tiempo (s)	Ángulo izquierdo (grados)	Ángulo derecho (grados)	Promedio ángulos	Vol (μl)	A(mm²)
0	28.592	19.204	23.898	2.75358	11.261
0.192	27.979	18.982	23.48	2.74838	11.45
0.384	28.043	18.113	23.078	2.7117	11.505
0.576	27.389	17.6	22.494	2.70319	11.645
0.768	27.288	17.561	22.425	2.67182	11.622
0.96	26.423	16.514	21.469	2.66964	11.808
1.152	25.032	16.149	20.591	2.68065	12.078
1.344	24.149	16.24	20.195	2.68983	12.293
1.536	29.62	29.582	29.601	2.68111	11.441
1.728	29.298	29.328	29.313	2.67828	11.548
1.764	29.154	29.154	29.154	2.64769	11.521
2.795	24.07	14.336	19.203	2.63445	12.63
3.78	24.288	14.095	19.191	2.60108	12.613
4.795	23.405	13.39	18.398	2.54843	12.732
5.78	23.07	13.118	18.094	2.51155	12.773
6.795	22.547	13.005	17.776	2.47006	12.851
7.78	21.36	12.002	16.681	2.4031	13.04
8.795	20.099	10.951	15.525	2.3234	13.222
9.78	19.146	10.358	14.752	2.25809	13.348
10.795	18.464	9.604	14.034	2.20517	13.462
11.78	17.683	9.177	13.43	2.15112	13.587
12.795	16.795	8.338	12.567	2.10905	13.843
13.78	15.686	7.974	11.83	2.06183	14.128
14.78	14.996	7.275	11.136	2.03697	14.405
15.795	14.942	6.979	10.96	1.98323	14.312
16.78	14.872	6.807	10.84	1.95639	14.33
17.795	14.481	6.548	10.514	1.91455	14.419
18.795	13.992	6.281	10.137	1.89608	14.663
19.78	10.951	5.258	8.104	1.93886	16.644
20.78	10.771	5.477	8.124	1.92326	16.886



0 s

1.15 s

5.70 s

10.80 s

20.78 s

Figura 19. Avance del ángulo de contacto de la formulación adhesiva 2 = 40% lignina-fenol-formaldehído de 0 s a 20.78 s

6 ANEXO 6. Resultados para la formulación adhesiva 3 = 50% lignina-fenol-formaldehído en goniómetro

Tabla 9. Datos obtenidos en goniómetro para la formulación adhesiva 3 = 50% lignina-fenol-formaldehído

Tiempo (s)	Ángulo izquierdo (grados)	Ángulo derecho (grados)	Promedio ángulos	Vol (μl)	A(mm ²)	Tensión superficial ($\frac{mN}{m}$)
0	37.102	37.915	37.509	3.25129	10.519	11.627
0.192	35.684	36.936	36.31	3.10195	10.437	12.497
0.384	36.484	35.91	36.197	3.0181	10.34	13.559
0.576	33.562	36.71	35.136	2.96061	10.269	12.107
0.768	34.135	36.723	35.429	2.90717	10.144	12.536
0.96	34.253	36.761	35.507	2.89564	10.133	12.994
1.152	35.464	36.37	35.917	2.85498	10.024	13.509
1.344	33.705	36.416	35.061	2.8629	10.11	12.731
1.536	33.803	36.414	35.109	2.86224	10.131	13.258
1.728	34.736	35.894	35.315	2.86795	10.192	14.656
1.763	33.742	36.365	35.054	2.84237	10.105	13.448
2.795	33.266	35.278	34.272	2.88463	10.38	14.694
3.795	30.843	34.099	32.471	2.90383	10.598	12.808
4.779	30.918	33.502	32.21	2.89143	10.638	13.095
5.795	32.644	34.111	33.378	2.80691	10.332	14.331
6.795	29.806	33.199	31.502	2.83982	10.587	12.39
7.795	31.338	33.969	32.654	2.85368	10.603	15.622
8.779	30.294	32.069	31.181	2.79403	10.542	12.237
9.795	29.742	31.376	30.559	2.80704	10.666	12.011
10.779	27.78	30.836	29.308	2.82936	10.863	11.15
11.795	29.198	32.109	30.653	2.80063	10.67	12.661
12.795	30.504	33.283	31.893	2.78803	10.56	15.178
13.795	28.827	32.751	30.789	2.80652	10.702	13.609
14.81	29.347	31.452	30.4	2.76012	10.623	12.57
15.795	28.863	31.889	30.376	2.77957	10.688	12.962
16.81	27.946	30.798	29.372	2.76509	10.743	11.592
17.795	28.421	31.37	29.895	2.76406	10.716	12.568
18.81	30.274	32.738	31.506	2.72875	10.5	15.39
19.795	30.286	32.596	31.441	2.7356	10.543	15.73
20.81	27.333	30.581	28.957	2.74159	10.776	11.769



0 s

1.15 s

5.80 s

15.80 s

20.81 s

Figura 20. Avance del ángulo de contacto de la formulación adhesiva 3 = 50% lignina-fenol-formaldehído de 0 s a 20.81 s

7 ANEXO 7. Resultados para la formulación adhesiva 4 = 60% lignina-fenol-formaldehído en goniómetro

Tabla 10. Datos obtenidos en goniómetro para la formulación adhesiva 4 = 60% lignina-fenol-formaldehído

Tiempo (s)	Ángulo izquierdo (grados)	Ángulo derecho (grados)	Promedio ángulos	Vol (μ l)	A(mm ²)	Tensión superficial ($\frac{mN}{m}$)
0	46.543	43.505	45.024	4.04375	11.154	12.474
1	46.81	43.549	45.18	4.09664	11.261	13.015
2.016	47.061	43.966	45.514	4.13378	11.324	13.612
3.016	48.113	45.234	46.673	4.17	11.342	15.14
4	46.806	42.733	44.769	4.20245	11.496	13.306
5	47.749	45.352	46.551	4.17036	11.329	14.492
6.016	47.77	44.813	46.292	4.22184	11.444	14.568
7	46.679	43.156	44.917	4.21643	11.485	12.923
8	48.321	45.297	46.809	4.25696	11.48	15.205
9.016	45.891	41.253	43.572	4.34526	11.819	12.604
10	45.792	42.952	44.372	4.28904	11.631	12.379
11	46.535	42.495	44.515	4.3171	11.68	12.711
12.016	47.058	40.269	43.663	4.41502	11.922	12.8
13.016	46.415	42.982	44.699	4.32963	11.691	12.818
14	46.708	42.979	44.843	4.33881	11.702	13.017
15.016	46.74	44.3	45.52	4.31056	11.609	13.339
16.016	46.43	43.741	45.085	4.3211	11.651	12.995
17	46.175	39.219	42.697	4.44493	12.035	12.182
18	45.719	42.039	43.879	4.35127	11.783	12.354
19.016	46.734	42.429	44.581	4.39492	11.848	13.444
20.016	46.603	42.806	44.704	4.38246	11.819	13.475
21	45.781	41.915	43.848	4.36569	11.826	12.587
22	47.599	45.182	46.391	4.35592	11.688	15.098
23.016	46.106	43.651	44.879	4.38494	11.816	13.579
24.016	47.012	43.788	45.4	4.33782	11.68	13.601
25	46.015	40.387	43.201	4.43839	11.992	12.365
26	46.316	42.369	44.342	4.38546	11.822	12.842
27.016	46.322	41.975	44.148	4.41464	11.88	12.717
28	47.143	44.592	45.868	4.42623	11.83	14.501
29	47.498	44.456	45.977	4.40967	11.787	14.465

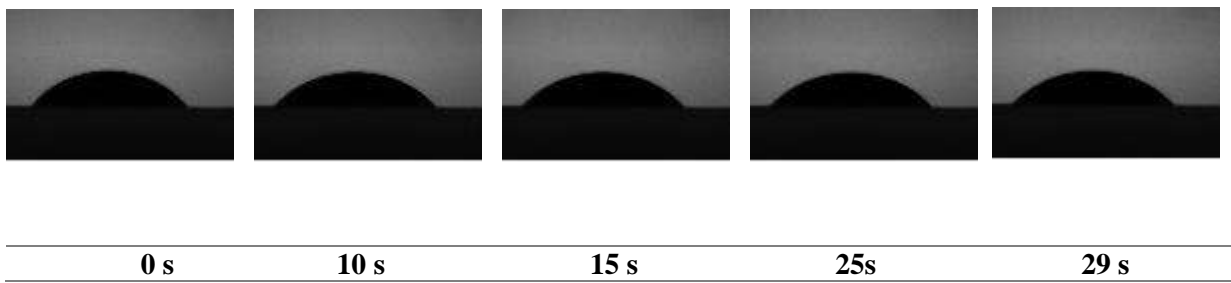


Figura 21. Avance del ángulo de contacto de la formulación adhesiva 4 = 60% lignina-fenol-formaldehído de 0 s a 29 s

8 ANEXO 8. Resultados para la formulación adhesiva 5 = 70% lignina-fenol-formaldehído en goniómetro

Tabla 11. Datos obtenidos en goniómetro para la formulación adhesiva 5 = 70% lignina-fenol-formaldehído

Tiempo (s)	Ángulo izquierdo (grados)	Ángulo derecho (grados)	Promedio ángulos	Vol (μl)	A(mm ²)	Tensión superficial ($\frac{mN}{m}$)
0	33.888	23.297	28.593	2.55815	9.508	6.921
10	37.664	37.658	37.661	2.50472	9.573	439.083
20	27.623	19.927	23.775	2.29085	10.214	9.185
30	23.569	16.124	19.846	2.06178	10.352	8.19
40	18.478	6.845	12.661	1.91731	11.064	5.932
50	16.674	4.574	10.624	1.77832	11.139	5.637
60	14.763	2.998	8.88	1.70185	11.539	5.566
70.016						
80						
90	21.3	21.259	21.28	1.37218	8.848	59.917
100	19.2	19.132	19.166	1.39618	9.506	47.005
110						
120.016						
130.016	17.172	17.059	17.116	1.20981	9.168	28.723
140	11.896	13.877	12.887	1.14563	9.661	9.394
150.016	15.401	15.174	15.287	1.00975	8.299	11.088
160.016	15.524	15.324	15.424	1.06114	8.786	17.002
170.016						
180.016	14.672	14.384	14.528	1.01168	8.831	16.68
190	16.643	16.58	16.611	0.77761	6.892	16.905
200.016	13.465	13.263	13.364	0.98951	9.238	19.289
210.016	18.212	18.169	18.19	0.59701	5.509	17.134
220.016						
230	16.066	16.009	16.038	0.65485	6.451	35.93
240.016	17.411	17.386	17.398	0.51192	5.105	15.042
250	16.758	16.778	16.768	0.53357	5.519	65.808
260	16.591	16.588	16.589	0.49417	5.198	21.627
270	17.167	17.166	17.166	0.4512	4.91	1134.31
280	21.025	21.031	21.028	0.29864	3.275	573.957
290.016	11.058	10.896	10.977	0.76924	8.925	20.498

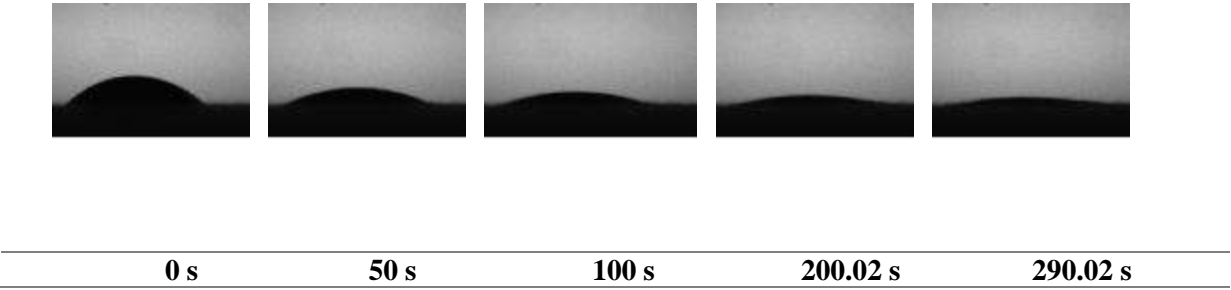


Figura 22. Avance del ángulo de contacto de la formulación adhesiva 5 = 70% lignina-fenol-formaldehído de 0 s a 290.02 s