



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA EN
TECNOLOGÍA DE LA MADERA

MAESTRÍA EN CIENCIAS Y TECNOLOGÍA DE LA MADERA

TESIS

**“DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE TABLEROS (PANELES) DE
MADERA A BASE DE TRES TIPOS DE ADHESIVOS
(TANINOS/HEXAMINA, LIGNINA GLIOXILADA/HEXAMINA Y
LIGNINA DESPOLIMERIZADA/HEXAMINA) Y SIN
FORMALDEHÍDO”.**

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS Y TECNOLOGÍA DE LA MADERA

Presenta:

Ing. Luis Enrique Chávez García

Director de Tesis:

Dr. Pablo López Albarrán

Codirectora:

Dra. Nancy Eloísa Rodríguez Olalde

Morelia, Michoacán, diciembre 2019.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|----|
| NOMENCLATURA | 4 |
| ÍNDICE DE FIGURAS | 5 |
| ÍNDICE DE TABLAS | 7 |
| Resumen | 9 |
| Abstract..... | 10 |
| 1. Introducción..... | 11 |
| 1.1 Resinas de fenol formaldehído..... | 12 |
| 1.2 Taninos..... | 13 |
| 1.2.1 Propiedades físico-químicas de los taninos..... | 15 |
| 1.2.2. Estructura y composición química de los taninos condensados..... | 15 |
| 1.3 Lignina..... | 18 |
| 1.4 Pulpa de madera..... | 19 |
| 1.5. Ligninas en resinas fenólicas..... | 20 |
| 1.6. Tableros (Paneles) de madera..... | 21 |
| 1.6.1. Tableros (Paneles) contrachapados o triplay..... | 22 |
| 1.6.2. Tableros (Paneles) de partículas de madera..... | 22 |
| 1.6.3. Tableros (Paneles) de fibras de madera..... | 23 |
| 2. Antecedentes..... | 24 |
| 3. Hipótesis..... | 32 |
| 4. Justificación..... | 32 |
| 5. Objetivos..... | 33 |
| 5.1. Objetivo General..... | 33 |
| 5.2. Objetivos Específicos..... | 33 |
| 6. Metodología General..... | 34 |
| 6.1. Etapa I: Definición, elaboración y caracterización de formulaciones adhesivas..... | 34 |
| 6.1.1. Preparación de la resina de fenol formaldehído..... | 35 |
| 6.1.2. Hidroximetilación de taninos y lignina despolimerizada con formaldehído para producción de adhesivos y su aplicación en Paneles..... | 36 |
| 6.1.3. Glioxalación de taninos y lignina despolimerizada e hidroximetilada para producir adhesivos sin formaldehdo para tableros (Paneles)..... | 36 |
| 6.1.4. Hexaminacion de la taninos y lignina glioxada hidroximetilada para producir adhesivos sin formaldehído para tableros (Paneles)..... | 37 |

| | |
|--|----|
| 6.2. Etapa II Preparación de las partículas de madera..... | 37 |
| 6.2.1. Madera utilizada para la fabricación de tableros aglomerados..... | 37 |
| 6.3. Etapa III: preparación de las fibras de madera. | 38 |
| 6.3.1. Materia prima para la fabricación de tableros aglomerados de fibra..... | 38 |
| 6.4. Etapa IV: Fabricación de los tableros (Paneles) de partículas de madera..... | 39 |
| 6.5. Etapa V: Fabricación de los tableros de fibras celulósicas recicladas. | 41 |
| 6.6. Etapa VI: Evaluación de los tableros (Paneles) de madera. | 43 |
| 7. Resultados..... | 44 |
| 7.1 Resultados de las de la tensión de la unión adhesiva..... | 44 |
| 7.2. Conformación de tableros aglomerados | 50 |
| 8. Análisis y Discusión..... | 51 |
| 8.1. Caracterización de las formulaciones adhesivas sustentables..... | 51 |
| 8.2. Conformación de los tableros (Paneles) lignocelulósicos..... | 52 |
| 9. Conclusión..... | 53 |
| 10. Bibliografía..... | 56 |
| 11. APÉNDICES..... | 64 |
| 11.1. APENDICE 1. OBTENCIÓN Y PRECIPITACIÓN DE LIGNINA A PARTIR DE LICOR NEGRO KRAFT. | 64 |
| 11.2. APENDICE 2. MATRICES DE FORMULACIONES ADHESIVAS..... | 65 |
| 11.3. APÉNDICE 3. CARACTERIZACIÓN DE LAS FORMULACIONES. ADHESIVAS DE TANINOS Y LIGNINA..... | 69 |
| 11.3.1. Determinación del pH..... | 69 |
| 11.3.2. Determinación de la densidad..... | 69 |
| 11.3.3. Determinación de la Viscosidad por el método de Oswald..... | 70 |
| 11.3.4. Determinación del Porcentaje (%) de Sólidos..... | 71 |
| 11.3.5. Determinación de la resistencia a la unión adhesiva..... | 72 |
| 11.4. ANPENDICE 4. CUADROS DE RÉPLICAS DE FORMULACIONES ADHESIVAS..... | 74 |
| 12. ANEXOS..... | 80 |
| 12.1. ANEXO 1. MECANISMO DE REACCION DE LA RESINA DE FENOL FORMALDEHÍDO..... | 80 |

NOMENCLATURA

| | |
|-------|---|
| FF | Fenol formaldehído |
| TFF | Tanino fenol formaldehído |
| TFG | Tanino fenol glioxal |
| TFH | Tanino fenol hexametilentetramina |
| LFF | Lignina fenol formaldehído |
| LFG | Lignina fenol glioxal |
| LFGH | Lignina fenol glioxal hexametilentetramina |
| LOFF | Lignina orgánica fenol |
| LOFG | Lignina orgánica fenol glioxal |
| LOFGH | Lignina orgánica fenol glioxal hexametilentetramina |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Estructura básica de los taninos condensados..... | 16 |
| Figura 2. Estructuras posibles de los anillos A y B de taninos..... | 17 |
| Figura 3. Estructura química de los compuestos modelo empleados para la caracterización de taninos..... | 17 |
| Figura 4. Principales precursores de la Lignina. | 18 |
| Figura 5. Diagrama de metodología general. | 34 |
| Figura 6. Etapa I: Definición de reactivos y elaboración de formulaciones adhesivas | 35 |
| Figura 7. Formulación de fenol formaldehído medio básico (tipo resol) y medio ácido (baquelita)..... | 36 |
| Figura 8. Etapa I: Esquema de elaboración de formulaciones adhesivos..... | 37 |
| Figura 9. Tamiz utilizado; tamaños de malla; secado de las partículas. | 38 |
| Figura 10. Esquema de preparación de fibras de madera reciclada. | 39 |
| Figura 11. Esquema de fabricación de tableros de partículas de madera..... | 40 |
| Figura 12. Diagrama de producción de tableros de fibras y partículas | 41 |
| Figura 13. Esquema de proceso de Elaboración de tablero (Panel) de fibras recicladas de madera. | 43 |
| Figura 14. Formulaciones adhesivas de fenol formaldehído modificadas con taninos y ligninas..... | 44 |
| Figura 15. Gráfica de formulaciones adhesivas de taninos, lignina con glioxal. | 45 |
| Figura 16. Formulaciones adhesivas de fenol-glioxal-hexamina modificadas con taninos y ligninas..... | 46 |
| Figura 17. Formulaciones adhesivas de taninos con formol, glioxal y hexamina. | 47 |
| Figura 18. Gráfica de formulaciones adhesivas de lignina con formol, glioxal y hexamina. | 48 |
| Figura 19. Formulaciones adhesivas de lignina orgánica con formol glioxal y hexamina. | 49 |
| Figura 20. Resultados obtenidos de la evaluación de la tensión en la resistencia a la unión adhesiva. | 50 |

| | |
|---|----|
| Figura 21. Tableros de partículas y tablero de fibras recicladas conformados. | 50 |
| Figura 22. Precipitación centrifugado filtrado y lavado, y secado de lignina. | 64 |
| Figura 23. Medición de pH de formulaciones adhesivas de taninos y lignina. | 69 |
| Figura 24. Determinación de la densidad. | 70 |
| Figura 25. Medición de Viscosidad de Oswald. | 71 |
| Figura 26. Determinación de la densidad método volumétrico. | 72 |
| Figura 27. Determinación de la resistencia a la unión adhesiva. | 73 |
| Figura 28. Reacción del fenol con formaldehído | 80 |
| Figura 29. Muestran los posibles derivados mono, di-y tri metilados fenólicos..... | 80 |
| Figura 30. Muestran los posibles derivados mono, di-y tri metilados fenólicos..... | 81 |
| Figura 31. Muestran los posibles derivados mono, di-y tri metilados fenólicos..... | 81 |
| Figura 32. Muestran los posibles derivados mono, di-y tri metilados fenólicos..... | 81 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 1. Matriz general de formulaciones adhesivas..... | 35 |
| Tabla 2. Cálculo de materia prima requerido por panel de partículas madera. | 39 |
| Tabla 3. Cálculo de materia prima requerida por panel de fibras recicladas..... | 42 |
| Tabla 4. Método cualitativo de evaluación de tableros (Paneles) de madera. | 43 |
| Tabla 5. Prueba Tukey para formulaciones adhesivas de fenol formaldehído modificadas con taninos y ligninas. | 44 |
| Tabla 6. Prueba Tukey para formulaciones adhesivas de fenólicas modificadas de taninos y ligninas con glioxal..... | 45 |
| Tabla 7. Prueba Tukey para formulaciones adhesivas fenólicas modificadas con taninos y ligninas con hexamina, | 46 |
| Tabla 8. Prueba Tukey para formulaciones adhesivas fenólicas modificadas de taninos con formol, glioxal y hexamina..... | 47 |
| Tabla 9. Prueba Tukey para formulaciones adhesivas fenólicas modificadas de lignina con formol, glioxal y hexamina..... | 48 |
| Tabla 10. Prueba Tukey para formulaciones adhesivas fenólicas modificadas de lignina orgánica con formol, glioxal y hexamina. | 49 |
| Tabla 11. Matriz de formulación adhesiva objetivo de fenol-formaldehido | 65 |
| Tabla 12. Matriz de formulación adhesiva de tanino/fenol-formaldehído | 65 |
| Tabla 13. Matriz de formulaciones adhesivas de tanino/fenol-glioxal..... | 65 |
| Tabla 14. Matriz de formulaciones adhesivas de tanino/fenol-hexamina | 66 |
| Tabla 15. Matriz de formulación adhesiva de lignina/fenol-formaldehído | 66 |
| Tabla 16. Cuadro. Matriz de formulación adhesiva de lignina/fenol-glioxal..... | 66 |
| Tabla 17. Matriz de formulaciones adhesivas de lignina glioxada/hexamina | 67 |
| Tabla 18. Matriz de formulación adhesiva de lignina org/fenol-formaldehído..... | 67 |
| Tabla 19. Matriz de formulación adhesiva de lignina org/fenol-glioxal | 67 |
| Tabla 20. Matriz de formulaciones adhesivas de lignina org glioxada/hexamina..... | 68 |
| Tabla 21. Cuadro. Matriz de resultados de la formulación adhesiva objetivo de fenol-formaldehído..... | 74 |

| | |
|--|----|
| Tabla 22. Matriz de resultados de la formulación adhesiva de tanino/fenol- formaldehído. | 74 |
| Tabla 23. Matriz de resultados de la formulación adhesiva de tanino/fenol-glioxal..... | 75 |
| Tabla 24. Matriz de resultados de la formulación adhesiva de tanino/fenol-hexamina. | 75 |
| Tabla 25. Matriz de resultados de la formulación adhesiva de lignina/fenol-formaldehído. | 76 |
| Tabla 26. Matriz de resultados de la formulación adhesiva de lignina/fenol-glioxal..... | 76 |
| Tabla 27. Matriz de resultados de la formulación adhesiva de lignina glioxada-hexamina. | 77 |
| Tabla 28. Matriz de resultados de la formulación adhesiva de lignina/fenol-formaldehído. | 77 |
| Tabla 29. Matriz de resultados de la formulación adhesiva de lignina/fenol-glioxal..... | 78 |
| Tabla 30. Cuadro. Matriz de resultados de la formulación adhesiva de lignina glioxada- hexamina..... | 79 |

Resumen

La creciente preocupación ambiental y los efectos adversos para la salud con el uso de adhesivos para **tableros lignocelulósicos** de partículas y fibras basados en **formaldehído** han despertado un interés en el desarrollo de adhesivos basados en recursos renovables. El objetivo principal de este estudio es evaluar **adhesivos** a base de materias primas sustentables no tóxicos amigables con el medio ambiente para la elaboración de tableros lignocelulósicos de **partículas** y **fibras** evaluando adhesivos de lignina despolimerizada y taninos de mimosa, reduciendo las emisiones de formaldehído en su preparación y sustituido por un aldehído menos volátil y no tóxico denominado **glioxal**. Los taninos utilizados para esta investigación fueron condensados de mimosa comerciales mientras que la lignina que se utilizó para desarrollar esta investigación es obtenida a partir del licor Kraft del proceso de obtención de celulosa para la fabricación de papel.

El objetivo de esta tesis de Maestría es desarrollar un procedimiento de producción para resinas de **lignina**-fenol-formaldehído y **tanino**-fenol-formaldehído de las que la cantidad de **fenol** es remplazada hasta un 70 % por lignina y tanino. La hipótesis plantea la posibilidad de producir adhesivos con las mismas propiedades en comparación a las resinas de fenol formaldehído puro. Por lo que se estudian adhesivos con 30, 40, 50, 60 y 70% de lignina y taninos basados en la masa total del fenol.

Las resinas fueron caracterizadas en términos de viscosidad, contenido de sólidos, pH y densidad. Otro punto importante fue determinar influencia de la cantidad de resina utilizada en la fuerza de unión utilizado la prueba de **tensión** de la **unión** adhesiva de acuerdo a la norma ASTM D 897 – 78. Los resultados de prueba muestran logros sustanciales entre taninos y ligninas. El análisis estadístico de la prueba de la **resistencia** en la **tensión** de la unión adhesiva mostró que para el tratamiento testigo de las pruebas de fenol-formaldehído puro y las sustituciones de lignina y taninos aumentan la fuerza de adherencia.

Palabras clave: tableros, lignocelulósicos, formaldehído, adhesivos, partículas, fibras, glioxal, lignina, tanino, unión, adhesiva, resistencia, tensión.

Abstract

The growing environmental concern and adverse health effects with the use of adhesives for **lignocellulosic panels** of particles and fibers based on **formaldehyde** have aroused an interest in the development of adhesives based on renewable resources. The main objective of this study is to evaluate **adhesives** based on environmentally friendly non-toxic sustainable raw materials for the elaboration of lignocellulosic **particle** and **fiber** boards evaluating depolymerized lignin adhesives and mimosa tannins, reducing formaldehyde emissions in their preparation and replaced by a less volatile and non-toxic aldehyde called **glyoxal**. The tannins used for this investigation were commercial mimosa condensed tannins while the lignin that was used to develop this research is obtained from the Kraft liquor of the process of obtaining cellulose for pulping process.

The objective of this Master's thesis is to develop a production procedure for **lignin**-phenol-formaldehyde and **tannin**-phenol-formaldehyde resins from which the amount of **phenol** is replaced up to 70% by lignin and tannin. The hypothesis is that it is possible to produce adhesives with the same properties compared to pure phenol formaldehyde resins. Thus the adhesives with 30, 40, 50, 60 and 70% lignin and tannins based on the total mass of the phenol.

The resins were characterized in terms of viscosity, solids content, pH and density. Another important point was to determine the influence of the amount of resin used in the bond strength used the adhesive **bond** tension test according to ASTM D 897-78. The test results show substantial results between tannins and lignin. Statistical analysis of the **tensile strength** test of the adhesive bond showed that for the control treatment of pure phenol-formaldehyde tests and the substitutions of lignin and tannins increase the bond strength.

Keywords: panels, lignocellulosic, formaldehyde, adhesives, particle, fiber, glyoxal, lignin, tannin, phenol, bond, tensile, strength.

1. Introducción.

La fabricación de resinas fenólicas no ha sufrido grandes alteraciones además de que en los últimos años se han realizado esfuerzos para reducir consumo de las mismas en la industria (Ferdosian *et al*, 2016). La sustitución parcial del fenol por lignina se ha presentado como una de las opciones atractivas, debido a la similitud estructural existente entre este polímero natural de carácter fenólico y las resinas fenol-formaldehído (Hu *et al*, 2011).

En el área de adhesivos, a nivel industrial se ha buscado sustituir de forma parcial o total el uso de resinas sintéticas por sustancias que provengan de recursos naturales renovables propiciado el estudio de nuevas posibilidades tecnológicas (Gregorová *et al*, 2006).

Aunque el consumo de adhesivos sintéticos se ha incrementado mundialmente, los estudios realizados en la modificación química de productos naturales, taninos, lignina, carbohidratos y aceites insaturados que ofrecen la posibilidad de desarrollar la obtención de una serie de formulaciones adhesivas de nueva generación, ya que estos materiales naturales presentan entre sus características bajos niveles de toxicidad además de que son biodegradables y con una disponibilidad sustentable, lo que los hace competitivos en términos técnicos y comparables en precios a los sintéticos (Zhang 2015).

El interés de producir adhesivos para madera a partir de materiales renovables apareció por primera vez en 1940. Alcanzó su punto máximo a principios de la década de los 1970, durante la primera crisis de petróleo, pero el interés volvió a disminuir ya que los costos de petróleo volvieron a disminuir, según lo revisado por Pizzi (2006).

En este auge del uso de sustancias naturales como componente de adhesivos, destacan los materiales tanínicos y lignínicos de los cuales se han formulado adhesivos a partir de lignina y/o mezclas tratando a la lignina en un medio alcalino y haciéndola reaccionar con el glicoxal para remplazar el formaldehído (Ammar *et al*, 2014). Los tableros fabricados con este tipo de adhesivos cumplen especificaciones para usarse como paneles exteriores (El Mansouri, 2006).

Las cifras publicadas por el anuario forestal 2014 (SEMARNAT) establecen que la producción de tableros de partículas y contrachapados ascendió a un valor en miles de dólares de \$640,466 de los cuales un 97% corresponden a importaciones destinadas a la producción y fabricación de muebles, la industria de la construcción y espacios habitables. La problemática de emisiones por formaldehído utilizados como adhesivos en los tableros han impuesto mayores regulaciones de uso en algunos países que incentivan la utilización de tecnologías limpias y sustentables que además produzcan productos inocuos. Teniendo en cuenta todo lo anterior ha sido necesario el desarrollo de adhesivos libres de formaldehído a base de fuentes renovables que se ajusten a las nuevas regulaciones y con esto se puedan obtener un producto de mayor valor agregado en el mercado denominado productos “verdes”. El presente proyecto desarrolla la efectividad de tres adhesivos (taninos/hexamina, lignina despolimerizada glioxilada/hexamina y lignina despolimerizada/ hexamina libres de formaldehído evaluando su efectividad como producto cementante en la fabricación de tableros de partículas de madera y tableros de fibras celulósicas recicladas de madera.

1.1 Resinas de fenol formaldehído.

La producción de los primeros condensados de fenol formaldehído se remonta a principios del siglo XX cuando el Dr. Leo Heandrik Beakeland desarrollo el fenol-formaldehído altamente entrecruzado (Gardziella *et al.*, 1999). Las ventajas de las resinas fenólicas son sus elevados niveles de resistencia, estabilidad térmica y mecánica, baja toxicidad, excelentes capacidades como aislante eléctrico y térmico, así como excelentes característicos de apariencia. Las ventajas específicas que lo hacen de especial interés para aplicaciones de madera son los bajos niveles de liberación de formaldehído, elevada resistencia al agua, impermeable, y bajo hinchamiento del espesor de los tableros. Desventajas de este tipo de resinas son el endurecimiento más lento comparado con las resinas amino plásticas, color oscuro en la capa de pegado, problemas con el procesamiento de maderas acida y mayor absorción de humedad de los paneles que se almacenan a niveles de humedad más altos debido a la higroscopicidad del álcali usado (Gardziella *et al.*, 1999; Dunky, Niemz, 2002). Aunque algunos puntos negativos se asocian a este tipo de resina es importante para la industria de la madera debido a sus ventajas. El problema de la relación costo rendimiento

está fuertemente relacionado con el costo de la materia prima, en que la mayoría de los casos son los combustibles fósiles y puede cambiar bastante rápido.

Los principales componentes de las resinas de fenol formaldehído son el fenol y el formaldehído son las sustancias que deben polimerizarse para formar una estructura tridimensional. Las resinas fenólicas son divididas en resoles y novalacas. Las diferencias son la relación de formaldehído a fenol y el nivel de pH en la cual la reacción toma lugar. Para resoles la relación de formaldehído/fenol ≥ 1 bajo condiciones alcalinas mientras que para novalacas la relación de formaldehído/fenol es < 1 el cual toma lugar bajo condiciones acidas. El fenol puede ser producido a partir de carbón, condensación de gases de horno de coque, aguas residuales de la gasificación del carbón, lignina, carbón de bajo rango y del petróleo por diferentes métodos. El proceso de cumeno es el principal proceso de la industria para producir fenol. Aproximadamente el 95% de la producción anual de 8 millones de toneladas es sintetizada con este proceso. El cumeno es un producto de la reacción de benceno y propano la cual ocurre durante la alquilación. Los preproductos son consecuencia del agrietamiento del aceite. El gas natural es la principal materia prima para producir formaldehído en el proceso de metanol (Gardeziella *et al.*, 1999; Molinari *et al.*, 2015; Van Laak *et al.*, 2010)

1.2 Taninos.

Los taninos forman parte de la fracción denominada extraíbles de los árboles y plantas. Son polímeros polifenólicos producidos por las plantas como compuestos secundarios y que tienen la capacidad de formar complejos con proteínas, polisacáridos, ácidos nucleicos, esteroides y saponinas desempeñando en las plantas una acción defensiva ante los insectos (Hon, Shiraishi 2001). Según los estudios de (Masson *et al.*, 1994), los taninos se acumulan en las células del parenquima donde se almacenan hasta que alcanzan el nivel en el que la vacuola se altera expulsándolos, momento en el que migran a distintas partes de la planta por diversos procesos de difusión. (Streit, Fengel 1994a) mediante análisis por microscopia electrónica (SEM y TEM) han comprobado que el tanino, además de estar presentes en las células del parenquima, también se encontraran localizado en los vasos, las fibras y las paredes celulares.

Se han identificado aproximadamente 500 especies de plantas que contienen cantidades significativas de taninos. Entre las principales familias botánicas con importancia en la obtención de taninos se pueden citar las siguientes: Anacardiaceae, Leguminosae, Rosaceae, Polygonaceae, Fagaceae, Rhyzophoraceae y Myrtaceae. Algunos géneros como las acacias, los encinos y algunos pinos que habitan en el bosque de pino encino o zonas de transición son importantes en la extracción de estos productos (Bickley 1991).

Los taninos pueden encontrarse en todos los órganos o partes de la planta: frutos, vainas, hojas, raíces, jugos y madera. Habitualmente se encuentran en una sola parte, pero en algunos casos pueden localizarse simultáneamente en varias partes de la planta. Es común que las plantas herbáceas se presentan localizados en una cantidad considerable en las raíces, disminuyendo mucho la concentración cuando se trata de plantas anuales. En las plantas leñosas, tanto la localización como la abundancia son variables. En la mayor parte de los casos el porcentaje de tanino es más elevado en la corteza que cubre las ramas. Raramente se pueden hallar en las hojas como ocurre en el árbol de tara (Pizzi, Mittal 1994).

Los taninos analizados para empleados para el desarrollo de esta tesis han sido en todo caso taninos comerciales que habitualmente se emplean en las industrias de curtición y enología. Se han tratado de emplear taninos que representan a todos los grupos que actualmente se comercializan para el estudio de la influencia de su naturaleza química tanto en las síntesis de resinas fenólicas modificadas, como en las demás características analizadas, por ello se han empleado taninos modificados, concretamente de mimosa , quebracho y pino así como de taninos hidrolizables tal como el de castaño, empleando para ello tanino comercial de castaño de extracción acuosa o Vinitanón y tanino de castaño comercial de extracción etanol o Pasa.

A partir de 1970, debido al importante incremento del precio del petróleo y, por lo tanto, de sus derivados como el fenol, se intensifican los esfuerzos por optimizar tanto la caracterización como el empleo de taninos en la modificación de resinas en las que habitualmente se emplean derivados de petróleo.

1.2.1 Propiedades físico-químicas de los taninos.

Los taninos no son idénticos en todos los vegetales, ya que difieren en cuanto a su composición y a sus propiedades químicas especiales según de la especie botánica de la que proceden. Son compuestos fenólicos, es decir, su principal función química está representada por un grupo hidroxilo unido a un núcleo bencénico que posee carácter ácido débil. Son solubles en agua y otros disolventes orgánicos como metanol. Los taninos están constituidos por grandes moléculas cuyas soluciones acuosas son generalmente coloidales y tienden a flocular. La clasificación de taninos más acertada que se ha realizado y que todavía se emplea actualmente es la realizada por Freudenberg (1920) y que considera dos grupos fundamentales basándose en el tipo de estructura base del tanino: taninos condensados y taninos hidrolizables.

El porcentaje de grupos polifenólicos presentes en los extractos tánicos no se puede deducir directamente del porcentaje de no taninos, ya que según Kulvik (1976), los extractos, por ejemplo, de castaño contienen habitualmente 70 % de taninos, que incluyen compuestos polifenólicos de diferentes estructuras, y aproximadamente un 22 % de no taninos, que incluyen carbohidratos como xilosas y glucosas además de ácidos polifenólicos simples como el ácido gálico. Pues bien, según las condiciones de reacción, Kulvik señala que no solo reaccionan los taninos sino también algunas fracciones de no taninos que pueden ser capaces de reaccionar con formaldehído o con metiloles en moléculas que lo contengan.

La reactividad de un extracto tánico con el formaldehído puede ser determinada mediante el cálculo del número de Stiasny (Tahir *et al.* 2002, Yazaki *et al.* 1980). Esta técnica es empleada por diversos autores, además de para caracterizar taninos, para determinar la presencia y proporción de polifenoles en diversas plantas y partes de las mismas, lo que indirectamente se relaciona con la posibilidad de una planta concreta para ser empleada como materia prima para la obtención de taninos.

1.2.2. Estructura y composición química de los taninos condensados.

Los taninos condensados son conocidos generalmente como poliflavonoides o proantocianidinas (flavan-3, ol y flavan-3,4-diol) así como otros flavonoides análogos,

carbohidratos y trazas de amino e imino ácidos. La estructura básica de taninos se presenta en la Figura 1 (Hon, Shiraishi 2001).

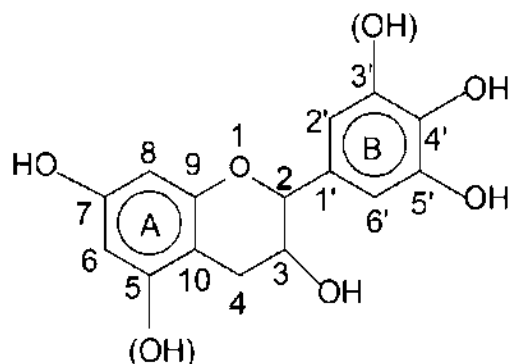


Figura 1. Estructura básica de los taninos condensados.

Las estructuras básicas que componen los taninos están unidas con otras mediante enlaces C₄-C₆ y C₄-C₈ (Roux *et al.*, 1975, 1980). Varios autores proponen como mecanismo de reacción de condensación flavonoide, en medio ligeramente ácido, la protonación del hidroxilo en la posición 4 del compuesto flavan-3,4-diol, con la pérdida inmediata de una molécula de agua y la posterior formación del carbocatión en este sitio, al cual se unen las unidades flavonoides por los centros nucleofílicos disponibles 6 u 8 (Roux *et al.* 1975; Roux 1980; Pizzi 1980, Santana *et al.* 1996).

Mediante técnicas de análisis como ¹³C-NMR y CP-MAS se han diferenciado cuatro estructuras básicas habituales en los extractos tánicos (Ferreira, Bekker 1996; Hemingway 1989) se presenta en la Figura 2, que difieren en el número de grupos hidroxilo que presentan en el anillo A y B. se distinguen así:

Profisetinidina, compuesta de resorcinol como anillo A y Catecol Como anillo B

Prorobinetinidina, con resorcinol en el anillo A y en el B pirogalol

Procianidina, compuesto por fluoroglucinol y catecol en los anillos A y B respectivamente.

Prodelfinidina, compuesto por fluoroglucinol en el anillo A y pirogalol en el B.

Estas diferencias en la estructura, confieren a los taninos comportamientos característicos bien definido. Así, por ejemplo, se ha comprobado que los taninos con estructuras profisetinidina y prorobinetinidina son menos reactivos que los procianidina y prodelfinidina (Pizzi, Mittal 1994).

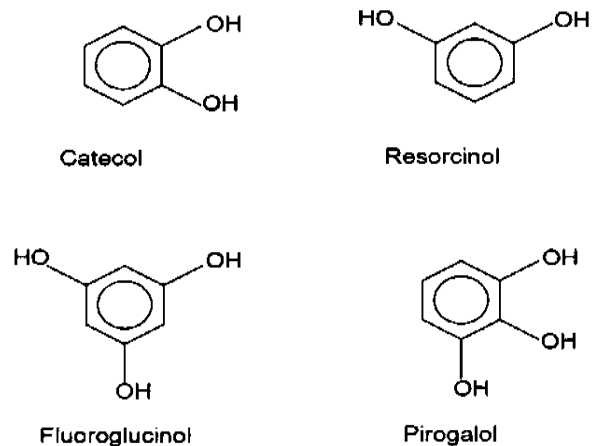


Figura 2. Estructuras posibles de los anillos A y B de taninos.

Existen numerosos estudios en los que se analiza la composición química de los taninos mediante NRM. Dado que la espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) es una técnica de gran relevancia para la caracterización química de los materiales y teniendo en cuenta la reducida bibliografía existente al respecto. Las estructuras químicas de los compuestos modelo han sido la cataquina (2-(3,4-dihidroxifenil)3,4-dihidro-1-bezopiran-3,5,7-triol; 3,3',4',7-pentahidroflaveno), pirocatequina o catecol (1,2-dihidroxibenceno, 1,3-bencenodiol o resorcina) cuyas formulas químicas se presentan en la Figura 3 (Peña 2007).

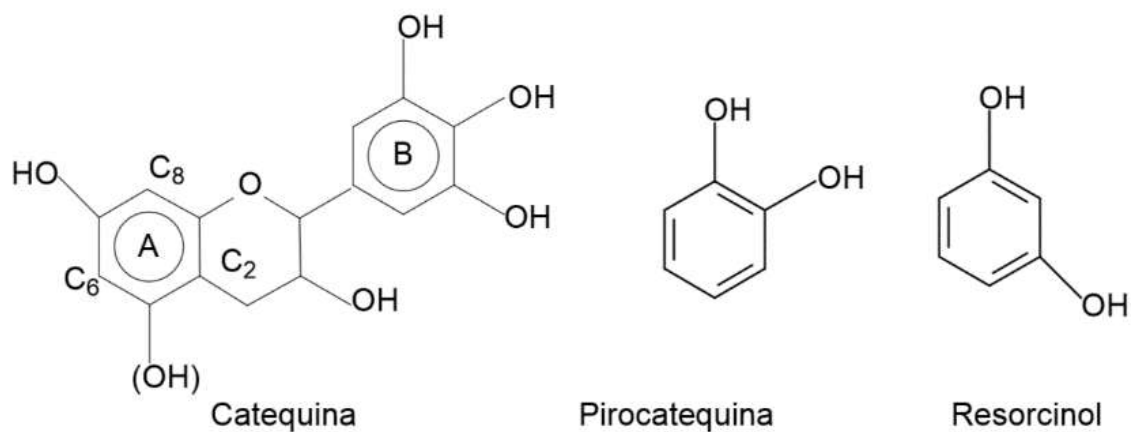


Figura 3. Estructura química de los compuestos modelo empleados para la caracterización de taninos.

1.3 Lignina.

La lignina es el segundo polímero natural abundante después de la celulosa (Gosselink *et al.* 2004) y junto con la celulosa tiene un fuerte impacto en la resistencia mecánica y rigidez de la plantas. Además, asegura el transporte de agua dentro del xilema con baja absorción debido a su carácter hidrófobo, y finalmente, aumenta la resistencia contra la degradación como patógenos, microorganismos y herbívoros (Lewis 1999).

La lignina puede ser utilizada para muchas aplicaciones tales como aglutinante para alimentación animal, pellets, briquetas, cerámicos, aditivo para carreteras asfálticas, así como dispersantes en hormigón, yeso y producto de perforación petrolera (Lewis 1999).

Las ligninas son polímeros anfifílicos irregulares que se componen de unidades de fenilpropano interconectados por una variedad de tipos de enlaces. Las tres unidades principales de fenilpropano tienen como precursores el alcohol cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico (Figura 4) que se sintetiza por medio del ácido shikímico y luego se polimerizan debido a una reacción radical inducida enzimáticamente a un polímero al azar tridimensional (Henrikson, 2009; Rowell, 2012; Sjöström, 1993).

Durante la polimerización, se forman principalmente enlaces éter (C-O-C) y carbono a carbono (C-C), lo que da como resultado varios enlaces diferentes, mientras que el enlace más frecuente para madera blanda y madera dura es el enlace β -O-4 con 35- 60% y 40- 70% de todos los enlaces. Otros tipos principales de enlaces son α -O-4, 5-5, enlaces β -5, β - β y 4-O-5 (Henriksson, 2009; Rowel, 2012; Sjöström, 1993).

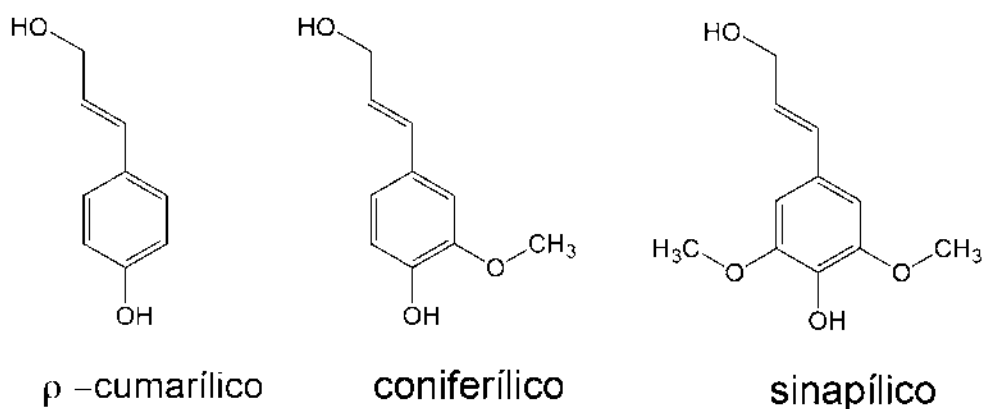


Figura 4. Principales precursores de la Lignina.

En la lignina estas unidades llevan el nombre de sus restos aromáticos. En el alcohol cumarílico, este resto se llama p-hidroxifenilo (H), en el alcohol coniferílico se llama guayacilo (G) y en el alcohol sinapílico se llama siringil (S). La cantidad total de lignina varía y se debe a diferentes condiciones de crecimiento dentro de las especies de madera. En el clima templado el contenido de lignina para la madera blanda se encuentra en general el 15 a 35% y para madera dura entre 18 y 26% (Gullichsen, 2000; Henriksson, 2009; Lewis et al., 1999, Rowell, 2012).

Dependiendo de la especie de madera, la composición de la lignina el porcentaje de unidades de H, G y S también difiere. El guayacilo (G) predomina en la madera blanda con pequeñas cantidades de p-hidroxifenilo (H), mientras que la madera dura consiste principalmente en la combinación de guayacilo (G), y siringilo (S) con una pequeña cantidad de p-hidroxifenil (H). En general, las gramíneas muestran una distribución más equitativa en tri p-hidroxifenilo (H), guayacilo (G) y siringilo (S). Para los tres grupos la distribución varía según la especie (Henriksson, 2009; Lewis et al., 1999).

1.4 Pulpa de madera.

El objetivo de la fabricación de pasta de madera es la división de enlaces entre la lignina, hemicelulosas y celulosa y la disolución de la lignina y hemicelulosas con el objetivo de separar las fibras de celulosa no disueltas. Se conocen diferentes procedimientos para obtención de pulpa celulósica entre ellos los mecánicos, semimecánicos, semiquímicos y químicos. Los tres procedimientos químicos de obtención de pulpa celulósica más comunes en la industria son el proceso a la sosa, el proceso de sulfito y el proceso de kraft. Otro proceso que aún no se usa comercialmente pero que es de interés el proceso de Organosolv.

El proceso a la sosa lleva el nombre de su agente de cocción, que es la sosa cáustica (hidróxido de sodio). Los agentes activos son los iones hidroxilo. Fue el primer proceso de fabricación de pulpa química inventado en 1851 por Hugh Burges y Charles Wall (Sixta 2006). En comparación con el proceso Kraft, tiene la ventaja de que puede eliminar los silicatos de aluminio y sodio. Este es un problema, por ejemplo, para el bambú o diversos licores de paja que surgen debido a los contenidos más altos de sílice (Holmund, Parviainen 2000).

Poco después del proceso a la sosa, el proceso al sulfito ácido fue inventado por Benjamin Tilghman. El dióxido de azufre en combinación con diferentes bases como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+ que utilizan como productos químicos. La sulfonación y la hidrólisis están causando deslignificación con grupos de ácido sulfónico y en segundo lugar los enlaces éter se rompen (hidrólisis) (Gullichsen, 2000; Sixta, 2006; Sjöström, 1993).

El proceso Kraft es una mejora del proceso a la sosa y fue desarrollado por Carl Dahl y patentado por él en 1884. Se opera con licor blanco, un licor altamente alcalino ($\text{pH} \sim 14$), que consiste en hidróxido de sodio, sulfuro de sodio y pequeñas cantidades de Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaCl y CaCO_3 . Los principales agentes activos son iones OH^- y HS^- que se producen por la hidrolización de NaOH y Na_2S en agua. Debido a la mayor nucleofilidad de los iones de sulfuro de hidrógeno en comparación con los iones hidroxilo, el proceso de Kraft muestra una deslignificación mejorada en comparación con el proceso a la sosa. Al igual que en el proceso de sulfito, la escisión de los enlaces éter es responsable de la despolimerización y la disolución de la lignina. Este licor de cocción se llama licor negro y consiste, aparte de los productos de degradación de lignina, de los carbohidratos y una cantidad muy pequeña de extraíbles (Gullichsen 2000; Potthast 2006; Sixta *et al.*, 2006; Sjöström, 1993).

1.5. Ligninas en resinas fenólicas.

Ya se han realizado muchas investigaciones en este campo, así como muchas patentes que se han otorgado. Aunque ya se han hecho muchos esfuerzos, ninguna aplicación es conocida a gran escala debido a cuestiones técnicas, económica o de proceso según lo revisado por El Mansouri *et al.* (2007). Como se mencionó anteriormente, el objetivo de utilizar los recursos naturales aumenta con el incremento del precio de la materia prima convencional (combustibles fósiles) para un producto.

Debido a que la lignina es un material polifenólico (Dunky, Niemz, 2002; Pizzi 2006; Sjöström 1993) la idea es sustituir una cierta cantidad de precondensados de resina Fenol formaldehído, únicamente a base de fenol por cierto porcentaje de lignina. Esto se puede lograr ya sea agregando lignina después de la etapa de precondensación como agente de corte o implementándola desde el principio de la síntesis. La adición de la lignina como agente de corte aumenta la adherencia en condiciones de frío y reduce los costos, ya que se puede lograr

fácilmente. Sin embargo, la distribución homogénea es difícil, y hasta ahora se desconoce si la lignina sólo es un relleno o está realmente integrada químicamente en la resina. Sí la lignina está presente en la reacción desde el comienzo de la etapa de precondensación, se puede usar sin modificar o modificada por fenolación o metilolación. La fenolación de la lignina es realizada en condiciones ácidas donde la lignina y el fenol tienen tiempo de reaccionar entre sí. Este procedimiento es más interesante para las resinas tipo novalaca, ya que también se sintetizan en condiciones ácidas. La metilolación se opera en condiciones alcalinas. En este procedimiento, la lignina reacciona con el formaldehído antes de agregar el fenol. La ventaja de la fenolación y la metilolación es el aumento de la reacción de la lignina modificada para uso posterior. La desventaja es que se introduce otro paso en el proceso que aumenta el tiempo (Dunky, Niemz, 2002; Alonso *et al.*, 2005; El Mansouri *et al.*, 2007).

Sí la lignina se usa como un reemplazo del fenol, debe de considerarse que su número de posiciones de anillo aromático reactivo es menor en comparación con el fenol, ya que tanto las posiciones *orto* de las unidades fenólicas como *para* en parte están bloqueadas por las cadenas de fenilpropano y los grupos metoxilo, respectivamente. Las unidades aromáticas tipo H muestran la mayor similitud comparado con las unidades tipo G y S. Ambas posiciones 3 y 5 de átomo de carbono de unidades tipo H están libres para reaccionar con el formaldehído. Debido al grupo metoxilo del tercer átomo de carbono, las unidades tipo G solo tiene una posición libre en el quinto átomo de carbono de la unidad fenólica. Las unidades tipo S no tienen una posición de anillo aromático libre relacionada con los grupos metódico en la posición *orto* y debido a la cadena lateral de fenilpropano en las posiciones *para*, por lo que solo funcionaria como un agente de corte y no podría contribuir al entrecruzamiento (Mohamad *et al.*, 2011).

1.6. Tableros (Paneles) de madera.

El tablero o panel de madera se define como “un producto elaborado a base de partículas engomadas, es decir, pequeñas piezas de madera u otros materiales lignocelulosicos”, siendo la madera la principal fuente de materia prima para la producción de tableros, (Tsoumis 1991). Mientras que, Maloney señala que el tablero es “un término genérico aplicado a un grupo de materiales integrados en un tablero elaborado a partir de madera u otras fibras

lignocelulósicos o partículas a las que se les mezcla otros materiales durante la elaboración, como la resina sintética que actúa como un adhesivo termofijo”.

El objetivo de la fabricación de tableros aglomerados es obtener un producto a base de pequeñas partículas unidas con un adhesivo, que tenga características físicas semejantes o superiores a las de piezas de madera maciza y tableros contrachapados, aunque no de igual densidad (Carri 1986).

La Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO, por sus siglas en inglés) distingue tres tipos de tableros: los de madera contrachapada o triplay, los de fibra y los de partículas. De estos tres tipos solamente los de madera contrachapada y los de partículas pueden tener una aplicación estructural.

1.6.1. Tableros (Paneles) contrachapados o triplay.

El tablero contrachapado o triplay es aquel conformado por superposición de láminas o chapas de madera previamente encoladas con el adhesivo correspondiente al uso que se dará al tablero, sometidas a temperatura y presión. En general, dichas láminas se disponen en número impar y simétricamente en ambos lados de una lámina central o alma del tablero, de modo que las fibras o granos de dos láminas consecutivas se crucen entre sí, formando algún ángulo, usualmente 90 grados. El panel resultante presenta propiedades análogas en contracción y resistencia en dos sentidos perpendicularmente entre sí, con lo que se eliminan virtualmente las grandes variaciones dimensionales y los bajos valores de resistencia que se dan a través de la fibra de la madera (Robles 2001).

1.6.2. Tableros (Paneles) de partículas de madera.

Un tablero de partículas es un panel fabricado con pequeños fragmentos de madera como hojuelas, obleas, astillas y viruta u otros materiales lignocelulósicos aglomerados o unidos con un adhesivo ya sea orgánico o sintético, en un proceso donde se aplica durante un tiempo calor, presión, humedad y un catalizador, (FAO, 1968). La adhesión de las partículas se hace mediante adhesivos que van mezclados con otros aditivos, los cuales suelen ser

principalmente una emulsión parafínica, con catalizador para acelerar o controlar el tiempo de fraguado y agua. El adhesivo que es utilizado como encolante en el tablero, ha sido tradicionalmente a base de resinas de urea-formaldehído, fenol-formaldehído o melamina-formaldehído; de éstas, la primera es la que más se utiliza a nivel mundial.

Los tableros pueden tener de 3 a 5 capas con partículas de distinto grueso, dispuestas de modo que las capas con las partículas de mayor grueso queden al centro y las que tienen las partículas más finas queden en las caras. Las partículas se pueden colocar de cierta manera con el fin de darle alguna orientación a las propiedades de resistencia de los tableros, tal como se hace con los contrachapados (COFAN 1994).

1.6.3. Tableros (Paneles) de fibras de madera.

El tablero de fibra estructural y decorativo es un panel homogéneo fibroso hecho de fibras lignocelulósicas, combinado con una resina sintética u otro sistema de unión adecuado y después unido bajo calor y presión (Normas ANSI, 1994). Se pueden introducir aditivos durante su fabricación para mejorar ciertas propiedades. Los tableros de fibra se clasifican por densidad. Un panel de madera con un peso específico entre 0.50 y 0.80 (entre 31 y 51 lb/pie³) se clasifica como panel de fibra de densidad media (MDF) y un panel de madera con un peso específico mayor que 0.80 (mayor de 50 lb/pie³) es clasificado como panel de alta densidad (HDF) (ASTM Standards D1554-1986).

Los tableros de fibras se fabrican principalmente para uso como paneles, aislamientos y materiales de cubierta en edificios y construcciones. La industria de los muebles es con mucho el mercado dominante de los tableros de fibras, también se utiliza en gran medida como componentes de puertas, armarios, alacenas y carpintería (FAO, 1968). El tablero de fibra frecuentemente reemplaza a la madera sólida, la madera contrachapada y el tablero de partículas para muchas aplicaciones de muebles.

2. Antecedentes.

En 1938 la empresa alemana Bremen de la firma Torfit, patentó un proceso para la producción de tableros de aserrín y fue el paso inicial de la producción de tableros aglomerados en el mundo. La primera planta industrial para la fabricación de tableros aglomerados, teniendo una capacidad diaria de 10 toneladas, con un contenido de 8 a 10 % de resina fenólica bajo una presión específica de 80 a 100 Kg/cm² y temperaturas de 160 °C, presentando densidades de 0.8 a 1.1 g/cm³, en 1943 se comenzaron a producir tableros con densidad de 0.6 g/cm³ (Castro 1999), alimentándose de desperdicios del bosque y aserradero. De esos tiempos a nuestros días, se han desarrollado nuevas técnicas y equipos para producir una nueva gama de tableros aglomerados de diferentes densidades, durezas, componentes, etc., que la vida moderna requiere.

Los tableros de partículas se fabrican en México en diferentes dimensiones, que abarcan los rangos desde 2.5 hasta 34 mm en grosor; 1.22 a 1.52 m respecto a los anchos, y de 2.44 a 3.66 m en su longitud (ONNCCE 2009, a). Para su fabricación se utilizan principalmente madera de pino de diferentes especies, encino y eucalipto, provenientes de aprovechamientos forestales, arbolado tanto de los aclareos como de las mismas plantaciones forestales, residuos de otras industrias forestales (Poblete 2001), e incluso madera proveniente de frutales como mango y aguacate entre otros.

La fabricación de tableros a base de madera permite que dicho producto tenga características que combinen los atributos positivos de cada componente, de manera tal que cada material lignocelulósico puede ser modificado para mejorar sus propiedades, como la estabilidad dimensional y la resistencia al biodeterioro, lo que incentiva a la producción de materiales con mayor valor agregado provenientes de diversas fuentes de materias primas combinadas para brindar optimización en el costo y/o su comportamiento (Chiavenato 1993).

Los tableros de partículas pueden ser fabricados sometiendo presión y calor a las partículas de madera, previamente rociadas con una resina sintética, dichas partículas para los tableros pueden provenir de diversas formas, siendo muchas las especies que son utilizadas, pero suelen preferirse las que son de baja densidad (Chan *et al.* 2004), y en cuanto a la resistencia mecánica y estabilidad dimensional es preferible obtener una partícula delgada de grueso

uniforme y con una alta relación largo-grueso, siendo en la práctica la presencia de una relación variable en tamaño de 1.25 a 2.25 cm de largo y de 0.025 a 0.038 cm de grueso (Poblete H. 1983). Maloney citando a Klauditz, señala la importancia de los factores tales como: longitud, ancho y espesor, dando énfasis en la relación que existe entre la longitud y el espesor, a lo cual se le denomina coeficiente de esbeltez.

Para su comercialización y aceptación por parte de los consumidores los tableros de partículas deben cubrir una serie de características y especificaciones que establecen los organismos internacionales, las empresas fabricantes, así como normas nacionales que garanticen el buen desempeño de estos productos en el uso o aplicación que se les dará; en el caso de México, las normas mexicanas NMX-C-461-ONNCCE-2009. (ONNCCE, 2009, a) y NMX-C-462-ONNCCE-2009 “Industria de la Construcción - Tableros de partículas de Maderas – Propiedades Físico-mecánicas y Emulsiones de Formaldehído – Métodos de Prueba” (ONNCCE, 2009, b) establecen los niveles de los valores que deben cumplir dichas características y propiedades, estando entre ellas, obviamente, el nivel tanto de contenido como de emisiones de formaldehído permisibles.

Los efectos del tipo de madera en el tablero de partículas, la gravedad específica y la velocidad de cierre de la prensa sobre las propiedades del tablero de partículas. (Onuorah 2011) Reporta que la mayoría de las variables y/o su interacción tenían propiedades afectadas significativamente utilizando la relación de compresión proporción de gravedad específica de partículas/densidad específica de suministro.

La presión de vapor de agua interna durante el prensado en caliente de compuestos a base de madera es importante para la optimización de las propiedades del panel y la velocidad de producción. La presión del gas afecta en gran medida a las condiciones termodinámicas en el interior de la alfombra de madera, y un valor máximo demasiado alto en la apertura de la prensa puede causar un deterioro de las propiedades del panel. Las mediciones muestran una distribución de presión de gas horizontal distinta en ambas direcciones, en la dirección de producción y a través del ancho de la malla. Por el contrario, los gradientes de presión de gas en sección transversal solo eran visibles dentro de los paneles después de salir de la prensa (Meyer *et al.*, 2007).

El prensado continuo se convirtió en el proceso de secado a presión más importante en la fabricación de paneles a base de madera y un gran número de fabricantes han estado sustituyendo el proceso de lotes convencional por el de una línea continua. Uno de los aspectos más importantes e innovadores es la comprensión de los efectos combinados de los fenómenos físico-químicos y mecánicos involucrados.

Las partículas más pequeñas tales como el aserrín y el polvo, son las que determinan la calidad de la superficie de los tableros, para los cual se le acomoda y distribuye durante la formación del colchón (Adam *et al.* 1991). Por otro lado, las partículas que son destinadas para la capa interna no deben ser tan pequeñas que puedan ser comparables con el polvo o el aserrín ya que, en este caso, se aumenta la superficie a encolar reduciendo la cantidad de resina disponible por metro cuadrado (Maloney 1993).

Las propiedades de la superficie de los tableros tienen especial importancia cuando se usan en la fabricación de muebles, o cuando se recubren con pintura, plástico o papel, en estas condiciones la superficie debe contener pequeñas partículas para generar una superficie lisa (English, B. 1994). Los tableros de partículas han progresado mucho ya que los de varias capas tienen adherencia interna más fuerte y los tornillos y las espigas quedan más apretados, por otro lado, los de cara lisa, fina y uniforme tienen la ventaja de que se pueden barnizar, pintar y enchapar (ONUAA).

La disminución de los suministros de madera y la necesidad de tableros de partículas libres de formaldehído se han convertido en problemas importantes. Esto ha llevado a estudios sobre el uso de materias primas distintas de la madera, junto con la fabricación de tableros de partículas sin usar ningún adhesivo sintético. Abordando las características de las placas sin adhesivos producidas con diversos parámetros, tales como prensado, tamaños de partículas y sustancias adicionales, bajo diversos procesos de fabricación. En función de la disponibilidad de fibras naturales, evaluando sus propiedades físicas, mecánicas y térmicas. Ayudando a superar algunos problemas críticos que son necesarios para el desarrollo de nuevos tableros "verdes" sin adhesivo sintético a través de la adición de valor para mejorar su uso (Tajuddin *et al.* 2016).

Se han buscado alternativas en el uso de la resina para tableros aglomerados, especialmente para aquellos que usan fenol-formaldehído, que además de ser resistentes al agua son de alto

costo (Poblete, H. 1983). La preparación de aglutinante para formación de tableros aglomerados fue fabricado empleando materiales como la caseína, la cola animal y los silicatos y en virtud del perfeccionamiento de los sistemas Schenck la aplicación del aglutinante en las plantas de tableros aglomerados ha tenido una mayor aceptación ya que su control es sencillo y automatizado a base de computadoras (Raya 1990).

El proceso de la elaboración de resina de urea-formaldehído fue perfectamente investigado por Wulter y Geming (1931-1935). Delmonte (1947), señaló que “el uso tan amplio de las resinas de urea formaldehído es precedido por el gran abastecimiento de materia primas de bajo costo”, tales como gases, subproductos, amonio y bióxido de carbono (Raya 1990).

En aplicaciones particulares da como resultado la necesidad de una mejor comprensión del efecto de los adhesivos y del tamaño de las partículas sobre las características de los compuestos de madera. Prepararon tableros de partículas de densidad media de cuatro niveles de partículas de aserrín de madera de caucho con 4,4'-difenilmetanodiisocianato polimérico (PMDI), formaldehído de melamina-urea (MUF) y adhesivos de fenol formaldehído (PF). Encontrando que las propiedades mecánicas de los tableros se veían afectadas positivamente por los tamaños de partículas, pero las propiedades de resistencia al agua de los tableros se veían negativamente afectadas por los tamaños de partículas. Charoenwong *et al.* 2016, sugirió que, a medida que los tamaños de las partículas, se obtenían los tableros de resistencia al agua más fuertes y más bajos. Los tableros unidos con PMDI proporcionaron un rendimiento mecánico superior, resistencia al agua y un mayor grosor que las placas compuestas unidas con MUF y PF.

La investigación 1980-1981 de resinas de fenol-formaldehído (PF) modificadas con lignina Kraft, lignosulfonato de lignina, así como ligantes de lignina al 100 % para tableros de fibra húmeda, en el desarrollo de la resina, los resultados de las pruebas físicas-mecánicas de los tableros de fibra y los procedimientos de prueba/laboratorio, encontraron que una variedad de tipos de lignina eran agentes de unión satisfactorios para tableros duros, sustituyendo de un 25 a 100 % ciento el aglutinante de control PF (Sellers *et al.* 2004).

Los adhesivos de explosión de lignina fenol formaldehído (SEL-PF) se prepararon mediante copolimerización gradual ternaria. Los parámetros para el fenolato de lignina de explosión de vapor (SEL) y la preparación de adhesivos SEL-PF se optimizaron. En condiciones

óptimas de fenolato, el contenido de hidroxilo fenólico de la lignina aumentó en un 130%, mientras que el contenido de metoxilo se redujo en un 68%. Los adhesivos SEL-PF se usaron para preparar contrachapados mediante prensado en caliente. Se investigaron el valor de pH, la viscosidad, el contenido de sólidos, el contenido de fenol libre y el contenido de formaldehído libre de los adhesivos SEL-PF. Se determinaron las resistencias de unión de los contrachapados encolados con adhesivos SEL-PF. El porcentaje de reemplazo de SEL máximo de fenol alcanzó 70% en peso, y las propiedades de adhesivos y contrachapados cumplieron con el estándar nacional chino (GB / T 14732-2006) para madera contrachapada de primer grado (Zhao *et al.* 2015).

Los taninos se han sido estudiados desde principios por distintos grupos de investigadores Stiasny (1912), Morgan (1938), Adams y Holmes (1939), Von Euler y Holmberg (1940), Dalton (1950, 1953), Plombey (1959 y 1966).

Leyser y Pizzi (1990) formularon y comercializaron adhesivos base-tanino de corteza para vigas laminadas de pino en Chile, donde los resultados obtenidos en las uniones de vigas laminadas con los extractos sulfonados satisfacen los requerimientos de los correspondientes estándares internacionales (SABS 096-1976; SABS 1460-1988; SABS 876-1967; ASTM D2559-72) además de demostrar que los extractos tánicos de pino pueden ser utilizados para los adhesivos tan efectivamente como los extractos de mimosa y quebracho.

Diversos estudios analizan la posibilidad de emplear como adhesivo formulaciones basadas principalmente en tanino-hexamina. En esta vía Theis y Grohe (2002) presentan la posibilidad de emplear adhesivo basado en tanino de mimosa y hexamina para la construcción de tableros de interior de fibras de cáñamo, obteniendo así un producto totalmente biodegradable y sin residuos de formaldehído.

Troza y Pizzi (2001) utilizaron nitroparafinas metiladas en particular la tris (hydroxymethyl) nitrometano, (TN) como endurecedor para adhesivos base tanino reduciendo así las emisiones de formaldehído en los paneles de madera, sin afectar el grado exterior/marítimo en el funcionamiento del panel. El TN utilizado como endurecedor a la temperatura ambiente imparte una vida considerablemente más larga que los endurecedores comúnmente usados. Para estas pruebas utilizaron extractos taninos de quebracho (*Schinopsis balansae*) y mimosa.

Theis y Grohe (2002) elabora un tablero biodegradable de peso ligero con fibra de cáñamo y pegado con un adhesivo a base hexamina/tánica.

El uso del adhesivo natural de ligninas para la fabricación de tableros de fibras de alta densidad (HDF) hechos con paja de trigo. El residuo agrícola se usó para producir pulpa termomecánica y la lignina usada se obtuvo a partir de los licores agotados generados en el mismo proceso. Llevando a cabo un proceso de prensado en caliente para fabricar estos tableros de fibra y seleccionaron diferentes porcentajes de este adhesivo verde. La materia prima de paja, trigo y su pulpa se caracterizó y evaluó la composición química y las propiedades térmicas de la muestra de lignina. Los resultados mostraron que la incorporación de soda-lignina conduce a compuestos lignocelulósicos que, como el contenido de lignina se incrementó hasta el 15%, se mejoraron las propiedades mecánicas. El rendimiento mecánico más alto se alcanzó para tableros de fibra al 15% de lignina con una resistencia a la flexión, y finalmente la unión interna (Domínguez *et al.* 2017).

Los paneles artificiales a base de madera todavía son ampliamente utilizados a pesar de que liberan formaldehído dañino. Con el fin de proteger a los humanos de la exposición al formaldehído, se elaboraron tableros de partículas mediante el tratamiento superficial de fibras de madera y el uso de resina de poliéster insaturado (UP) como adhesivo libre de formaldehído. Se utilizó una solución acuosa de formaldehído fenólico (PF) para tratar las partículas de madera y hacerlas más compatibles. Las propiedades mecánicas se investigaron para saber si los tableros de partículas cumplen con los estándares nacionales y el grado M-1 (ANSI A208.1-1999). Una prueba de absorción de agua determinó la estabilidad dimensional de los tableros de partículas FF. Los tableros de partículas FF tratados con PF se realizaron varias veces mejor que los tableros de partículas FF no tratados. Además, se investigó el efecto del tratamiento de PF sobre la adhesión interfacial de partículas de madera y UP usando medidas de SEM, DMTA y ángulo de contacto. Los resultados confirman que el tratamiento de PF mejora la adhesión interfacial de UP y partículas de madera. Las pruebas de emisión de formaldehído no encontraron formaldehído en los nuevos tableros de partículas. Este método propuesto de tratamiento de fibra de bajo costo y de producción eficiente de tableros puede ser adecuado para la producción comercial de paneles artificiales (Li *et al.* 2017).

Las emisiones de formaldehído de los tableros de partículas de madera producidos con formaldehído, ha sido un tema que se ha analizado desde hace 50 años, generando una tendencia a disminuir tales emulsiones en las formulaciones de las mezclas y la producción de tableros sin menoscabo de la productividad (Gambar 2008).

El formaldehído (HCHO), es un gas incoloro, presenta un olor sofocante y es muy soluble en agua, en la cual polimeriza rápidamente por esta razón hace que se emplee como componente en muchas resinas, como fenol formaldehído, urea formaldehído, poliacetales, melanina, etc., (Freixa y Gardino, s/f).

El formaldehído a elevadas concentraciones es un aire tóxico, provoca irritación en el tracto respiratorio (Freixa y Guardino) por lo que se considera un compuesto que debe ser controlado en las diferentes aplicaciones, área de uso y productos que lo contengan; no obstante, en un compuesto indispensable para el fraguado de los adhesivos formulados a base fenol, entre ellos los tableros de partículas fabricados con fenol formaldehído. El olor del formaldehído es muy fuerte e irritante y cuando es excesivo es considerado un serio problema de respiración, es de interés mencionar que todos los adhesivos de fenol, urea, melanina emanan diferentes cantidades de formaldehído durante el proceso de prensado y después cuando los paneles son usados (Moslemi, 1974). Lo que ha hecho que para algunas aplicaciones se restrinja el uso de tales tableros, como en la construcción de hospitales y escuelas entre otras aplicaciones.

Tal situación está haciendo que a nivel internacional se estén dando tendencias por disminuir el contenido y la emisión de formaldehído en tales tableros, así, por ejemplo, en la comunidad europea se tiene como referencia que en 1978 se generaban valores de emisión de 3.2 ppm, en 1982 bajó a 0.8 ppm y en 2004 a niveles de 0.1 ppm como máximo (Gambaro 2008).

Por otro lado, con datos de la “Composite Panel Association”, en los Estados Unidos de América, la tendencia de la disminución de emisiones de formaldehído se reporta de 1.4 ppm que se permitía en el año 1980, bajó 0.2 en 1998, debiendo disminuir dicha regulación a 0.18 ppm para el año 2009 (Gamabaro 2008). Cabe destacar que la CARB tiene contemplado reducir para finales del año 2011, la emisión de formaldehído en los Estados unidos de América, a un nivel de 0.09 ppm en los tableros de partículas. Como los de fabricación chilena; en esta Nación la norma NCH 2093 de 2002, establece como valor límite de emisión

de formaldehído 100 mg/100g, evaluada por el método de la norma NCH 2059 de 1999, para el tablero de clase 1 o de baja emisión.

En la actualidad, la NOMC-461-ONNCCE-2009 establece un límite superior de contenido de ≥ 8 mg/100g de madera seca (ONNCCE, 2009).

Un factor fundamental en el buen desarrollo de una fábrica de tableros de partículas son las resinas sintéticas. Los tres mejores tipos de resinas sintéticas usados en la industria del tablero son, urea formaldehído (UF) seguida de fenol-formaldehído (PF) y la resina melamina-formaldehído (MF) (Maloney 1996).

En lo que se refiere a la producción, aproximadamente son producidas un millón de toneladas de urea-formaldehído anualmente. De esta cantidad, más de 70% es usada para la fabricación de diferentes productos forestales, de ese total 61% de la resina de urea –formaldehído es usado para la industria de tableros (Conner 1996).

Otras ventajas son el rápido curado por tanto una mayor producción de tableros, estas resinas suelen ser blandas o de color claro una vez fraguadas, características necesarias en algunos usos del tablero, son fáciles de usar, posibilidad de fragua a varias temperaturas, lo que las hace útiles para diferentes tipos de usos y posibilidad de copolimerizar con resinas fenólicas y melamínicas, utilizándose para usos especiales (García *s/f*).

Sin embargo, también presenta algunas desventajas debido a que estas resinas presentan baja resistencia a la humedad, por lo que no se deben utilizar en exteriores, restringiendo su uso sólo para interiores, tienen emisiones de formaldehído durante y después del fraguado, aunque la mayor cantidad de emisiones se presenta al salir el tablero de la prensa y durante su vida útil presenta una menor cantidad de emisión; en base a este punto, donde reside la mayor limitación del uso de resinas de urea-formaldehído en la industria de la madera, se han hecho modificaciones a ciertos factores (relación molar entre la urea y el formaldehído, pH, composición y cantidad de endurecedor, temperatura y tiempo de prensado, humedad en las partículas de madera y modificación de la resina por copolimerización con otras resinas, adición de correctivos como aminas, amoníaco, bisulfito sódico, etc.) con el fin de disminuir las emisiones de formaldehído en el tablero (García, *s/f*).

3. Hipótesis.

Es posible elaborar formulaciones adhesivas para la elaboración de tableros a base de lignina despolimerizada o taninos que disminuyan las emisiones de formaldehído, sustituyendo este último con glioxal dado que no es tóxico, logrando tableros (paneles) de madera con propiedades similares o mejores a los utilizados comercialmente.

4. Justificación.

La problemática de emisiones por formaldehído utilizados como adhesivos en los tableros (Paneles) de madera han impuesto mayores regulaciones de uso en algunos países que incentivan la utilización de tecnologías limpias y sustentables que además involucren la producción de productos inocuos para el ser humano y el medio ambiente. Teniendo en cuenta todo lo anterior ha sido necesario el desarrollo de adhesivos de fenol formaldehido libres de formaldehido y desplazando al fenol con fuentes renovables que se ajusten a las nuevas regulaciones y con esto se puedan obtener un producto de mayor valor agregado en el mercado denominado productos “verdes”, al considerar ligninas despolimerizada de la industria de la celulosa para la producción de papel, así como taninos condensados considerados subproductos de órganos o partes de la planta: frutos, vainas, hojas, raíces, jugos y madera . El presente proyecto busca establecer la efectividad de tres adhesivos que fueron desarrollados libres de formaldehído a base de ligninas o taninos para medir sus capacidades como productos cementantes en la fabricación de tableros de partículas y tableros de fibras celulósicas recicladas.

5. Objetivos.

5.1. Objetivo General.

Evaluar la efectividad de adhesivos a base de lignina despolimerizada y taninos para disminuir la emisión de formaldehído utilizando glioxal, en la fabricación de dos tipos de tableros aglomerados.

5.2. Objetivos Específicos.

- Formular adhesivos sustentables a base de lignina despolimerizada desplazando al fenol y reduciendo las emisiones de formaldehído reemplazándolo con glioxal.
- Evaluar las condiciones de incorporación de las resinas en el proceso de fabricación de tableros aglomerados de fibra celulósica reciclada y partícula.
- Establecer las características, condiciones y propiedades de las resinas con mejor desempeño para la fabricación de tableros.

6. Metodología General.

Para desarrollo de la metodología de esta investigación se esquematiza de acuerdo con el diagrama que se ilustra en la Figura 5, en donde se muestra el seguimiento de seis etapas.

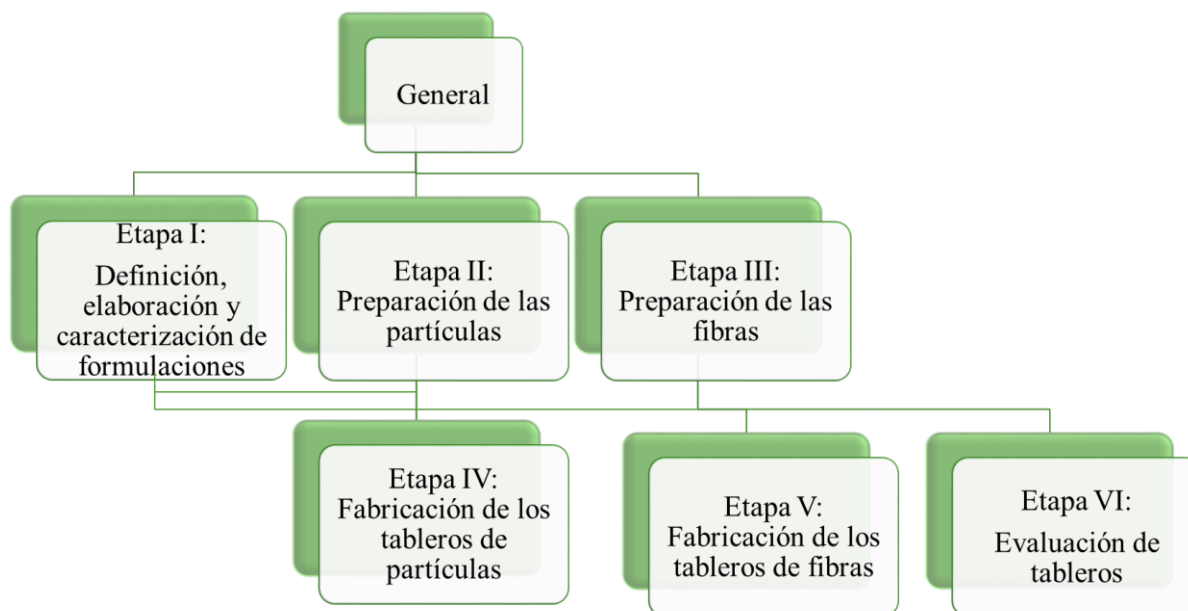


Figura 5. Diagrama de metodología general.

6.1. Etapa I: Definición, elaboración y caracterización de formulaciones adhesivas.

La definición de los reactivos que se utilizaron para desarrollo de las resinas de fenol formaldehído y fenol formaldehído modificas se ilustran en la figura 6, muestran los reactivos, sustancias y características. Dentro de la misma ilustración se muestra la definición y preparación de las mezclas ilustradas en la matriz de la Tabla 1, así como la evaluación de las características de los adhesivos y la evaluación de la fuerza de adherencia de las formulaciones adhesivas. La lignina utilizada para este estudio fue una lignina Kraft baja en sulfonatos de grado industrial previamente precipitada y caracterizada (Rodríguez 2016), otros tipos de lignosulfonatos tales como los lignosulfonatos de amonio pueden ser equivalentes adecuados.

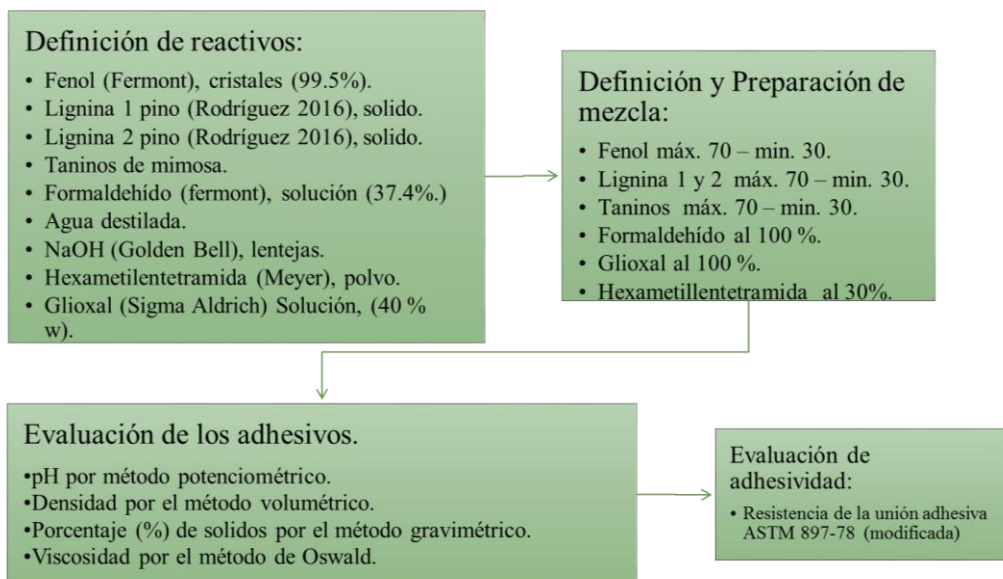


Figura 6. Etapa I: Definición de reactivos y elaboración de formulaciones adhesivas.

Tabla 1. Matriz general de formulaciones adhesivas.

| MATRIZ GENERAL DE FORMULACIONES ADHESIVAS | | | | | | | | | |
|---|-------|--------------|---------|----------|------|-------|-----------|-----------|---------|
| No. | CLAVE | FORMALDEHÍDO | GLIOXAL | HEXAMINA | NaOH | FENOL | LIGNINA 1 | LIGNINA 2 | TANINOS |
| 1 | FF | X | | | X | X | | | |
| 2 | TFF | X | | | X | X | | | X |
| 3 | TFG | | X | | X | X | | | X |
| 4 | TFH | | | X | X | X | | | X |
| 5 | LFF | X | | | X | X | X | | |
| 6 | LFG | | X | | X | X | X | | |
| 7 | LFGH | | X | X | X | X | X | | |
| 8 | LOFF | X | | | X | X | | X | |
| 9 | LOFG | | X | | X | X | | X | |
| 10 | LOFGH | | X | X | X | X | | X | |

6.1.1. Preparación de la resina de fenol formaldehído.

En un vaso de precipitado de 250 ml equipado con un termómetro y constante agitación se agregaron 2 g de fenol y 3 ml de formaldehído como se ilustra en la Figura 7, después se agitó por 20 minutos incrementando la temperatura gradualmente hasta 100 °C, posteriormente fue incorporada la cantidad de 3.5 ml de hidróxido de sodio 10 N como catalizador para mantener a un pH de 11-12. La mezcla estuvo expuesta por 60 min.



Figura 7. Formulación de fenol formaldehído medio básico (tipo resol) a la izquierda y medio ácido (baquelita) a la derecha.

6.1.2. Hidroximetilación de taninos y lignina despolimerizada con formaldehído para producción de adhesivos y su aplicación en Paneles.

En un vaso de precipitado de 100 ml se agregaron 50 g de agua, 30, 40, 50, 60 y 70 partes en masa de taninos y/o lignina de acuerdo con la sustitución parcial a desarrollar y 70, 60, 50, 40, 30 partes de fenol o el requerido para complementar a 100 % y agregando hidróxido de sodio 10 N para mantener un pH entre 11 a 12 y facilitar la disolución de la lignina como se ilustra en la Figura 8. Después en un vaso de precipitado equipado con termómetro y constante agitación se agregaron 100 partes de formaldehído al 37.4%, incrementando gradualmente la temperatura hasta 100 °C durante 90 minutos.

6.1.3. Glioxalación de taninos y lignina despolimerizada e hidroximetilada para producir adhesivos sin formaldehdo para tableros (Paneles).

En un vaso de precipitado de 100 ml se agregaron 50 g de agua, 30, 40, 50, 60 y 70 partes en masa de taninos y/o lignina de acuerdo con la sustitución parcial a desarrollar y 70, 60, 50, 40 y 30 partes de fenol o el requerido para complementar a 100 y agregando hidróxido de sodio 10 N como catalizador para mantener un pH entre 11 a 12 y facilitar la disolución de la lignina como se ilustra en la Figura 8. Después en un vaso de precipitado equipado con termómetro y constante agitación se agregaron 100 partes de glioxal al 37.4%, incrementando gradualmente la temperatura hasta 100 °C durante 90 minutos.

6.1.4. Hexaminación de la taninos y lignina glioxada hidroximetilada para producir adhesivos sin formaldehído para tableros (Paneles).

En un vaso de precipitado de 100 ml se agregaron 50 g de agua, 30, 40, 50, 60 y 70 partes en masa de taninos y/o lignina de acuerdo a la sustitución parcial a desarrollar, mezcladas con 70, 60, 50, 40 y 30 partes de fenol agregando hidróxido de sodio 33 % (m/v) como catalizador para mantener un pH entre 11 a 12 y facilitar la disolución de la lignina como se ilustra en la Figura 8. Después en un vaso de precipitado de 250 ml equipado con termómetro y constante agitación se agregaron 100 partes de glioxal al 37.4%, incrementando gradualmente la temperatura hasta 100 °C durante 90 minutos. Posteriormente se incorpora a la solución la cantidad de 45% (m/v) de agua y agregando 20 % (m/m) hexametilentetramina base tanino y/o lignina para formar una solución de 33 % como endurecedor.

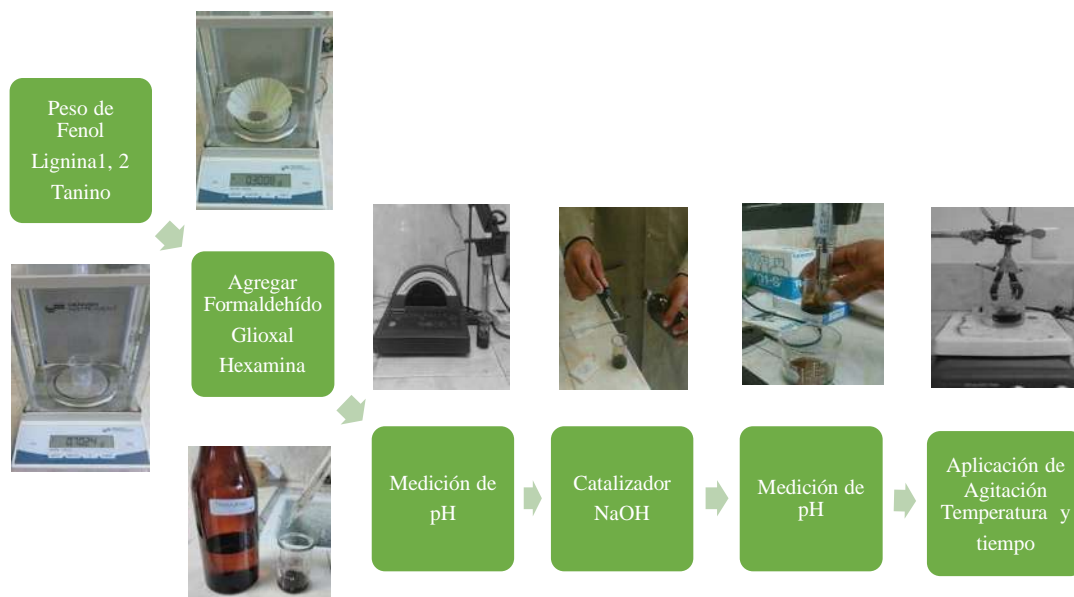


Figura 8. Epata I: Esquema de elaboración de formulaciones adhesivos.

6.2. Etapa II Preparación de las partículas de madera.

6.2.1. Madera utilizada para la fabricación de tableros aglomerados.

Para la fabricación de tableros de partículas se utilizó partículas de pino (finos, medios y gruesos) provenientes de residuos de industrias forestales; fábrica de abatelenguas, se

clasificaron en un tamiz utilizando tamaños de malla del No. 6, 7, 10, 18, 20, 40, 60 y 100 como se ilustra en la Figura 9, replicando los utilizados en el proceso de producción convencional donde utilizan especies maderables como: eucalipto, encino, oyamel, mango, aguacate, pino, entre otras. Una vez teniendo la mezcla de partículas se llevó a un horno de secado a una temperatura de 103 ± 2 °C durante un tiempo de 24 horas hasta peso constante como se ilustra en la Figura 15 para acondicionarlas a un contenido de humedad de 8 a 12 %.

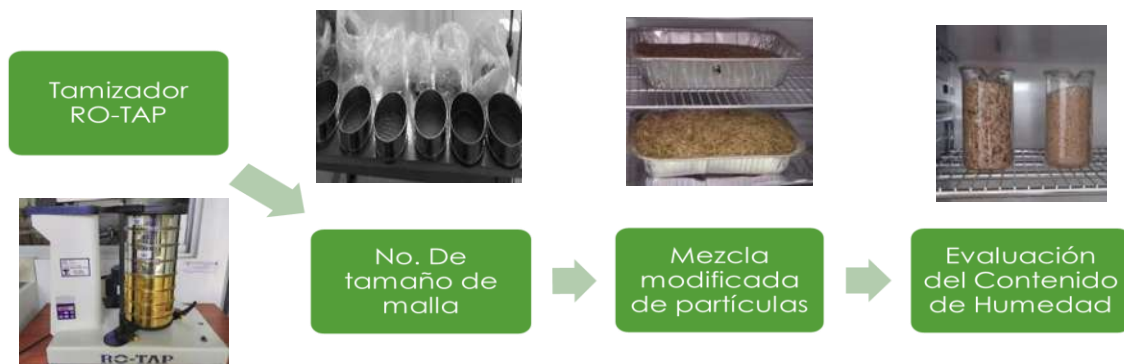


Figura 9. Tamiz utilizado; tamaños de malla; secado de las partículas.

6.3. Etapa III: preparación de las fibras de madera.

6.3.1. Materia prima para la fabricación de tableros aglomerados de fibra.

Para el tablero de fibras se preparó fibras celulósicas recicladas de cartón de alta resistencia con dimensiones y geometría de tamaño comercial con un gramaje de 520 g/m^2 , el cual se cortó manualmente y humectaron y dejó remojando 24 horas para posteriormente desfiberarlas en una licuadora industrial como se ilustra en la Figura 10. Se secan a temperatura ambiente, posteriormente se licuan para obtener la fibra celulósica con las características adecuadas para la conformación del tablero de mediana densidad.



Figura 10. Esquema de preparación de fibra celulósica reciclada.

6.4. Etapa IV: Fabricación de los tableros (Paneles) de partículas de madera.

La fabricación del tablero de partículas de madera se lleva a cabo una vez que las partículas alcanzaron las condiciones adecuadas y se determina el cálculo de materiales requeridos tal y como se presenta en la Tabla 2.

Tabla 2. Cálculo de materia prima requerido por panel de partículas madera.

| Calculo de total de materiales requeridos por tablero | | |
|---|--|--------------------------|
| Densidad: 600 kg/m ³ | Espesor: 12 mm | Largo y ancho 35 x 25 mm |
| Largo x ancho x espesor x densidad | 35 cm x 35 cm x 1.2 cm ³ x 0.6 g/cm ³ | |
| 882g (a ± 10% de contenido de humedad equivalente) | 881.8g | |
| Calculo de resina requerida | | |
| Contenido de resina | 7% | |
| Contenido de resina solida | 40.2 % dada por el proveedor | |
| Cantidad de resina liquida requerida | [Resina Sólida/Contenido de resina x peso por tablero] + 5% | |
| 146.58g | | |
| Calculo del contenido de resina equivalente | | |
| Contenido de resina equivalente | Resina liquida x contenido de sólidos | |

Tabla 2. Cálculo de materia prima requerido por panel de partículas madera (continuación)

| | |
|--|---|
| | 139.6g x 0.402g |
| | 56.12g |
| Calculo del peso seco en horno de las partículas de madera | |
| Peso de las partículas de madera secas en horno | Peso de la materia prima – peso de la resina |
| | 881.8 – 56.12 g |
| | 745.68g |
| El cálculo del peso seco al aire de las partículas | |
| Peso seco al aire de las partículas | Peso de partículas secas en el horno x [1+contenido de material/100]+5 % |
| | 745.68 x 1.03 + 5% |
| | 773.05 |

Una vez realizado el cálculo de materiales requeridos para el tablero de partículas se involucra las etapas de encolado, formación de la manta y prensado del proceso convencional de la línea de producción de tableros de partículas como se ilustra en la Figura 12, replicando el tablero a nivel laboratorio como se muestra en el esquema de la Figura 11.



Figura 11. Esquema de fabricación de tableros de partículas de madera.

Diagrama de proceso de producción de tablero de partículas y fibras

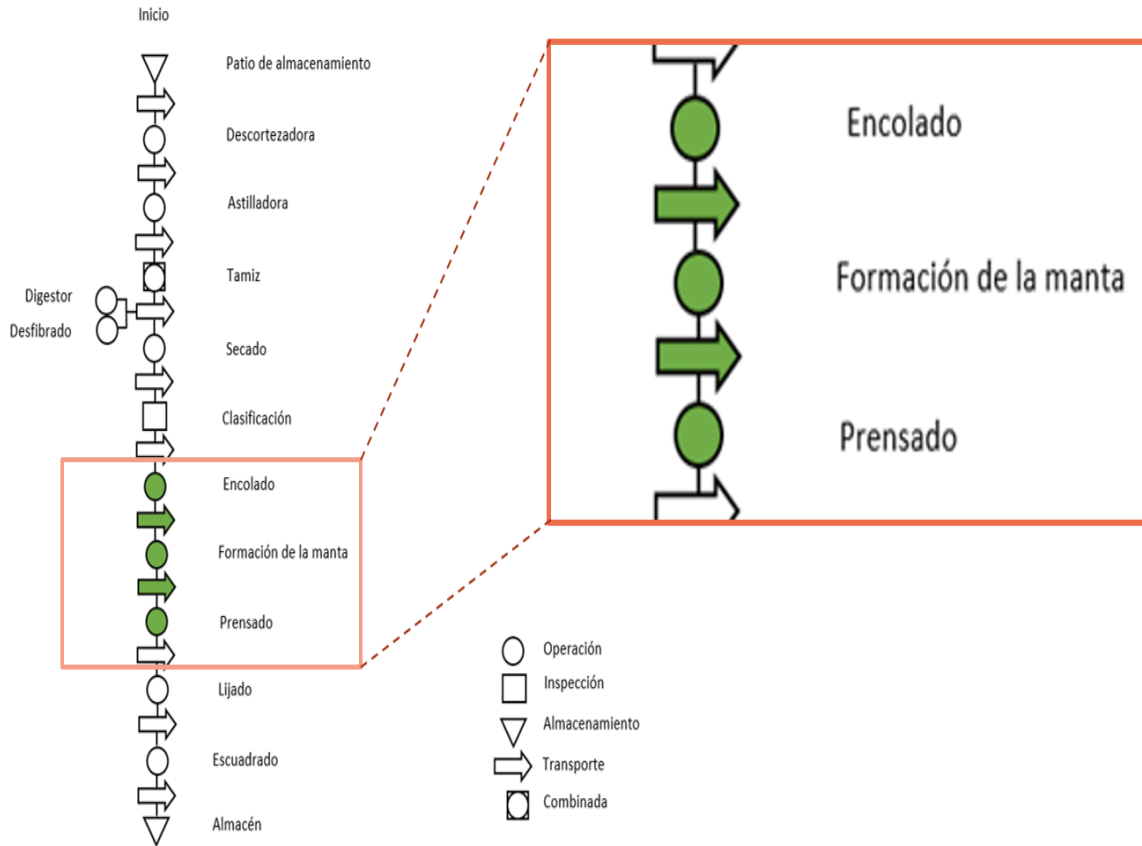


Figura 12. Diagrama de producción de tableros de fibras y partículas

6.5. Etapa V: Fabricación de los tableros de fibras celulósicas recicladas.

La fabricación del tablero de fibras celulósicas recicladas de madera se lleva a cabo una vez que las fibras celulósicas recicladas alcanzaron las condiciones adecuadas y se determina el cálculo de materiales requeridos tal y como se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3. Cálculo de materia prima requerida por panel de fibras celulósicas recicladas.

| Cálculo de total de materiales requeridos por tablero | | |
|--|--|--------------------------|
| Densidad: 600 kg/m ³ | Espesor: 6 mm | Largo y ancho 31 x 31 mm |
| Largo x ancho x espesor x densidad | 31 cm x 31 cm x 0.6 cm ³ x 0.6 g/cm ³ | |
| 882g (a ± 10% de contenido de humedad equivalente) | 345.96 g | |
| Calculo de resina requerida | | |
| Contenido de resina | 7% | |
| Contenido de resina solida | 40.2 % dada por el proveedor | |
| Cantidad de resina liquidada requerida | [Resina Sólida/Contenido de resina x peso por tablero] + 5% | |
| 146.58g | | |
| Calculo del contenido de resina equivalente | | |
| Contenido de resina equivalente | Resina liquida x contenido de sólidos | |
| | 139.6g x 0.402g | |
| | 56.12g | |
| Calculo del peso seco en horno de las partículas de madera | | |
| Peso de las partículas de madera secas en horno | Peso de la materia prima – peso de la resina | |
| | 345.96 – 56.12 g | |
| | 289.84 g | |
| El cálculo del peso secado al aire de las partículas | | |
| Peso seco al aire de las partículas | Peso de partículas secas en el horno x [1+contenido de material/100]+5 % | |
| | 289.84 x 1.03 + 5% | |
| | 303.53 g | |

Una vez realizado el cálculo de materiales requeridos para el tablero de fibras se involucra las etapas de encolado, formación de la manta y prensado del proceso convencional de la línea de producción de tableros de partículas como se ilustra en la figura 12, replicando el tablero a nivel laboratorio como se muestra en el esquema de la figura 13.



Figura 13. Esquema de proceso de Elaboración de tablero (Panel) de fibras recicladas de madera.

6.6. Etapa VI: Evaluación de los tableros (Paneles) de madera.

La evaluación de los tableros de partículas de madera y tableros de fibras celulósicas recicladas de madera se realizó en base al criterio que cumple las características como conformado y no conformado como se establece en la en la tabla 4.

Tabla 4. Método cualitativo de evaluación de tableros (Paneles) de madera.

| Tipo de tablero | Evaluación | |
|--|------------|---------------|
| Tablero de partículas de madera | Conformado | No conformado |
| Tablero de fibras celulósicas recicladas de madera | | |

7. Resultados.

7.1 Resultados de las de la tensión de la unión adhesiva.

Los resultados de evaluar el efecto de la variable de prueba en la tensión de la unión adhesiva utilizando la norma ASTM D 897 – 78, sobre probetas de madera de *pino spp.* se muestran en el análisis de las siguientes figuras y cuadros, obtenidos mediante la aplicación de STATISTICA7.

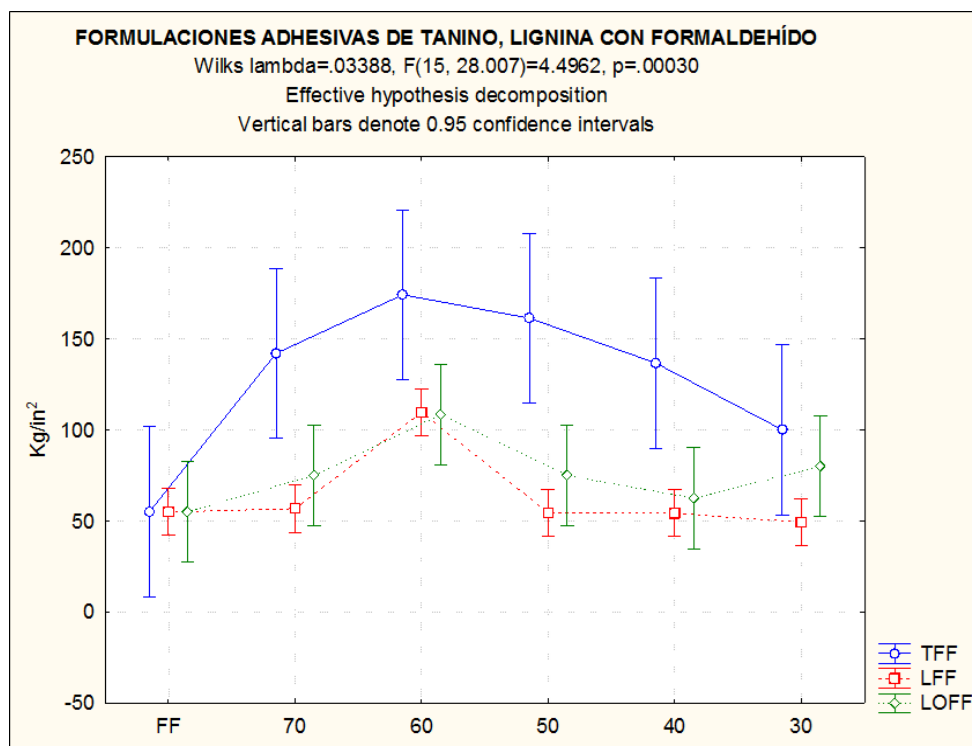


Figura 14. Formulaciones adhesivas de fenol formaldehído modificadas con taninos y ligninas.

Tabla 5. Prueba Tukey para formulaciones adhesivas de fenol formaldehído modificadas con taninos y ligninas.

| Tukey HSD test; variable Var2 (Spreadsheet2.sta) | | | | | | | |
|--|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Approximate Probabilities for Post Hoc Tests | | | | | | | |
| Error: Between MS = 1378.7, df = 12.000 | | | | | | | |
| Cell No. | Var1 | {1} | {2} | {3} | {4} | {5} | {6} |
| | | 55.000 | 142.00 | 174.17 | 161.33 | 136.67 | 100.00 |
| 1 | 0 | | 0.111867 | 0.019132 | 0.039041 | 0.147718 | 0.679724 |
| 2 | 1 | 0.111867 | | 0.887558 | 0.985645 | 0.999971 | 0.734780 |
| 3 | 2 | 0.019132 | 0.887558 | | 0.997840 | 0.811416 | 0.215004 |
| 4 | 3 | 0.039041 | 0.985645 | 0.997840 | | 0.959431 | 0.384354 |
| 5 | 4 | 0.147718 | 0.999971 | 0.811416 | 0.959431 | | 0.824503 |
| 6 | 5 | 0.679724 | 0.734780 | 0.215004 | 0.384354 | 0.824503 | |

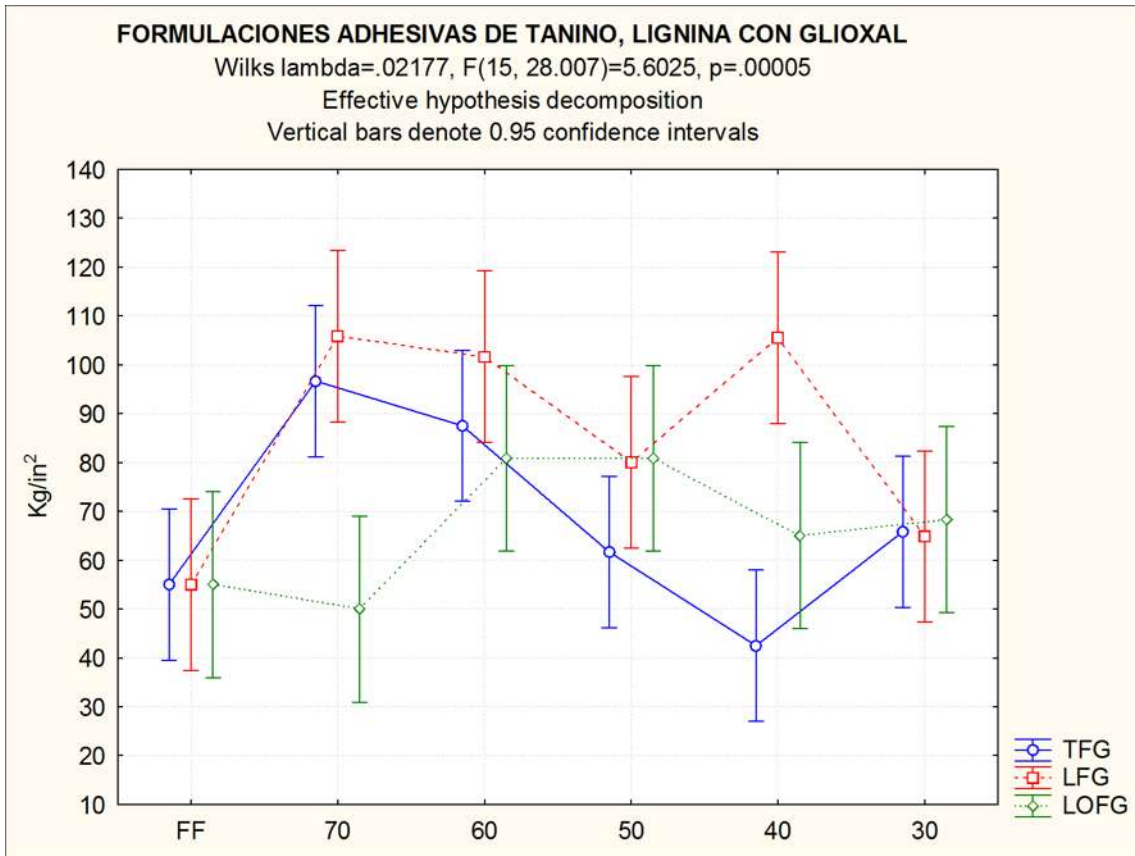


Figura 15. Grafica de formulaciones adhesivas de taninos, lignina con glioxal.

Tabla 6. Prueba Tukey para formulaciones adhesivas de fenólicas modificadas de taninos y ligninas con glioxal.

| Tukey HSD test; variable Var3 (Spreadsheet1_(Recovered)) | | | | | | | |
|--|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Approximate Probabilities for Post Hoc Tests | | | | | | | |
| Error: Between MS = 151.04, df = 12.000 | | | | | | | |
| Cell No. | Var1 | {1} | {2} | {3} | {4} | {5} | {6} |
| | | 55.000 | 96.667 | 87.500 | 61.667 | 42.500 | 65.833 |
| 1 | 0 | | 0.013199 | 0.061188 | 0.982804 | 0.807152 | 0.880427 |
| 2 | 1 | 0.013199 | | 0.935638 | 0.040336 | 0.001828 | 0.080480 |
| 3 | 2 | 0.061188 | 0.935638 | | 0.177521 | 0.007605 | 0.322172 |
| 4 | 3 | 0.982804 | 0.040336 | 0.177521 | | 0.441125 | 0.998028 |
| 5 | 4 | 0.807152 | 0.001828 | 0.007605 | 0.441125 | | 0.256161 |
| 6 | 5 | 0.880427 | 0.080480 | 0.322172 | 0.998028 | 0.256161 | |

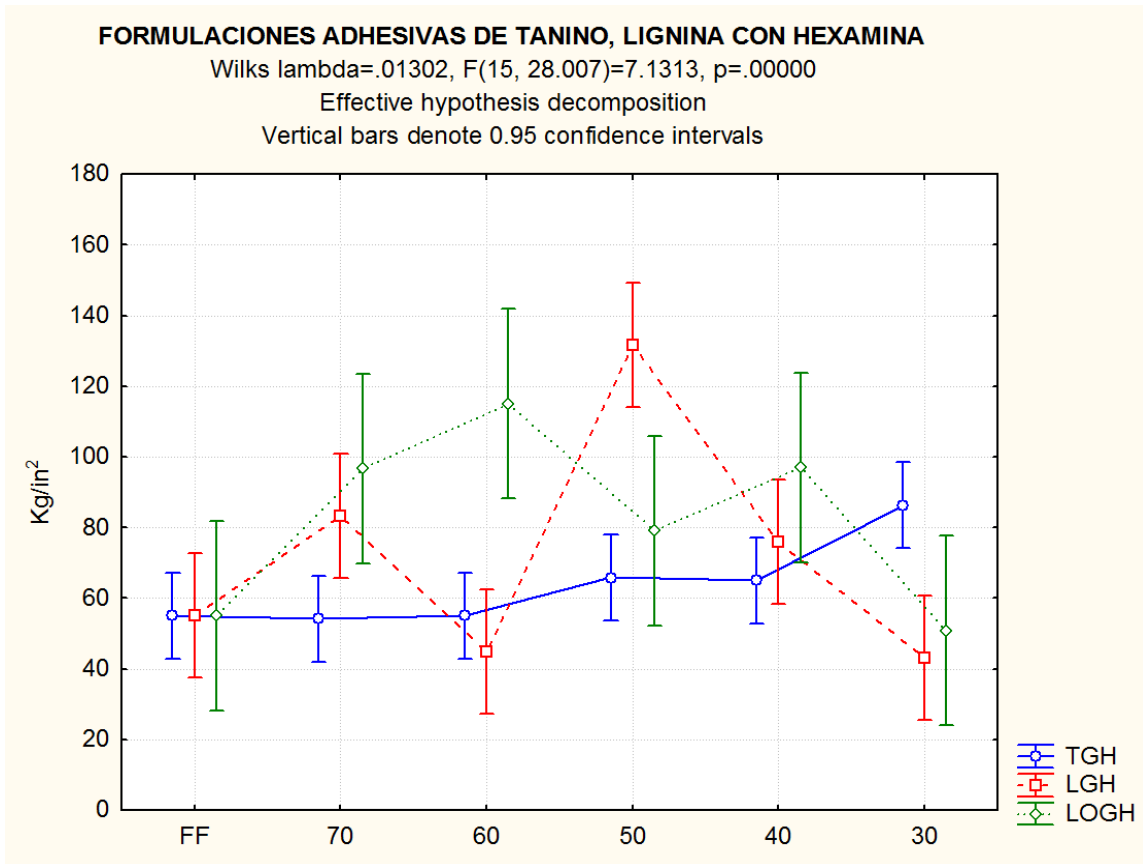


Figura 16. Formulaciones adhesivas de fenol-glioxal-hexamina modificadas con taninos y ligninas.

Tabla 7. Prueba Tukey para formulaciones adhesivas fenólicas modificadas con taninos y ligninas con hexamina,

| Tukey HSD test; variable Var4 (Spreadsheet2.sta) | | | | | | | |
|--|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Approximate Probabilities for Post Hoc Tests | | | | | | | |
| Error: Between MS = 93.458, df = 12.000 | | | | | | | |
| Cell No. | Var1 | {1} | {2} | {3} | {4} | {5} | {6} |
| | | 55.000 | 54.167 | 55.000 | 65.833 | 65.000 | 86.333 |
| 1 | 0 | | 0.999998 | 1.000000 | 0.741764 | 0.796693 | 0.017922 |
| 2 | 1 | 0.999998 | | 0.999998 | 0.683272 | 0.741764 | 0.015013 |
| 3 | 2 | 1.000000 | 0.999998 | | 0.741764 | 0.796693 | 0.017922 |
| 4 | 3 | 0.741764 | 0.683272 | 0.741764 | | 0.999998 | 0.171492 |
| 5 | 4 | 0.796693 | 0.741764 | 0.796693 | 0.999998 | | 0.145673 |
| 6 | 5 | 0.017922 | 0.015013 | 0.017922 | 0.171492 | 0.145673 | |

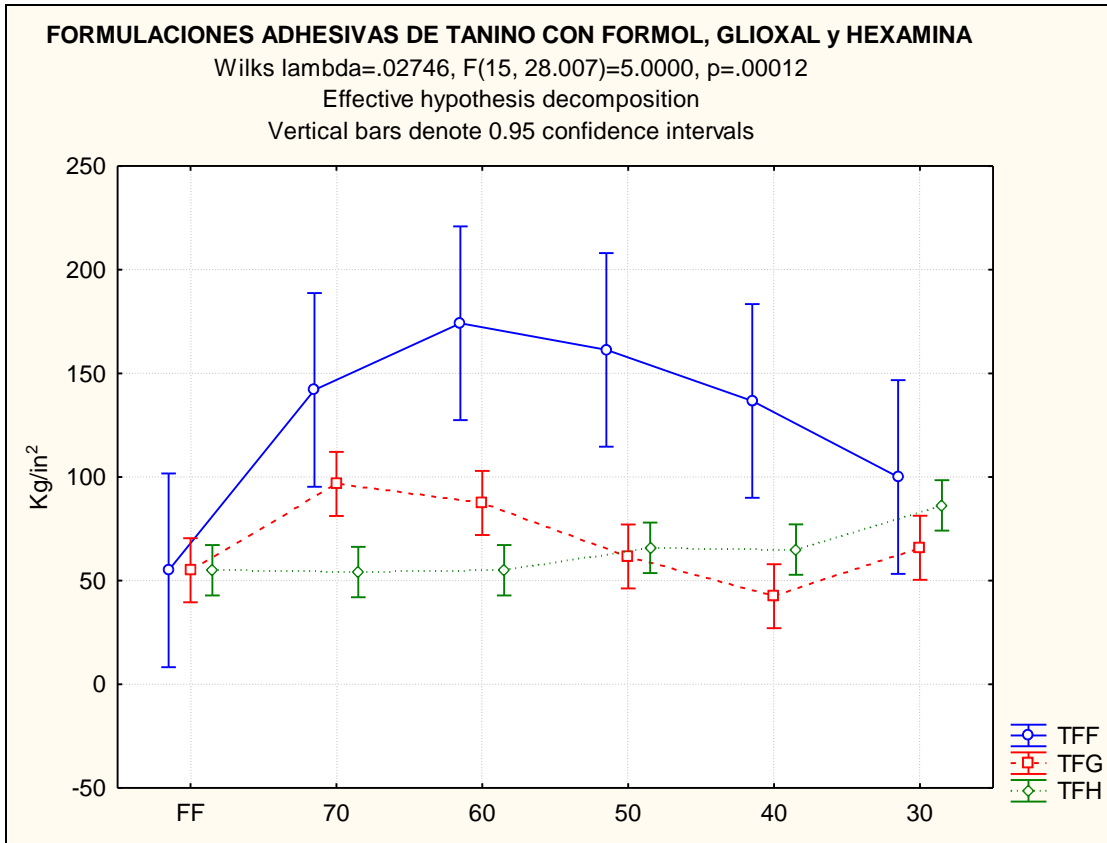


Figura 17. Formulaciones adhesivas de taninos con formol, glioal y hexamina.

Tabla 8. Prueba Tukey para formulaciones adhesivas fenólicas modificadas de taninos con formol, glioal y hexamina.

| Tukey HSD test; variable Var2 (Spreadsheet2) | | | | | | | |
|--|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Approximate Probabilities for Post Hoc Tests | | | | | | | |
| Error: Between MS = 1378.7, df = 12.000 | | | | | | | |
| Cell No. | Var1 | {1} | {2} | {3} | {4} | {5} | {6} |
| | | 55.000 | 142.00 | 174.17 | 161.33 | 136.67 | 100.00 |
| 1 | 0 | | 0.111867 | 0.019132 | 0.039041 | 0.147718 | 0.679724 |
| 2 | 1 | 0.111867 | | 0.887558 | 0.985645 | 0.999971 | 0.734780 |
| 3 | 2 | 0.019132 | 0.887558 | | 0.997840 | 0.811416 | 0.215004 |
| 4 | 3 | 0.039041 | 0.985645 | 0.997840 | | 0.959431 | 0.384354 |
| 5 | 4 | 0.147718 | 0.999971 | 0.811416 | 0.959431 | | 0.824503 |
| 6 | 5 | 0.679724 | 0.734780 | 0.215004 | 0.384354 | 0.824503 | |

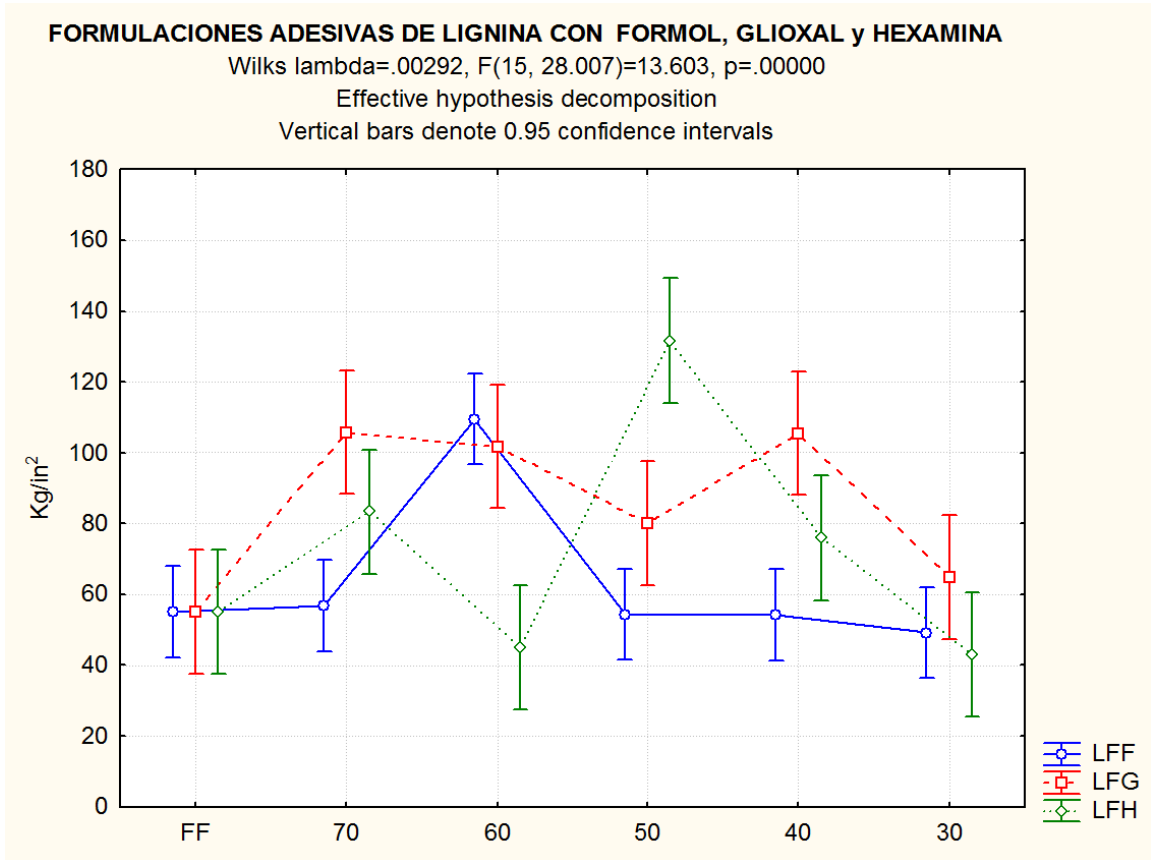


Figura 18. Grafica de formulaciones adhesivas de lignina con formol, glioxal y hexamina.

Tabla 9. Prueba Tukey para formulaciones adhesivas fenólicas modificadas de lignina con formol, glioxal y hexamina.

| Tukey HSD test; variable Var5 (Spreadsheet2) | | | | | | | |
|--|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Approximate Probabilities for Post Hoc Tests | | | | | | | |
| Error: Between MS = 104.93, df = 12.000 | | | | | | | |
| Cell No. | Var1 | {1} | {2} | {3} | {4} | {5} | {6} |
| 1 | 0 | 55.000 | 56.667 | 109.50 | 54.333 | 54.167 | 49.167 |
| 2 | 1 | 0.999946 | 0.999946 | 0.000442 | 0.999999 | 0.999998 | 0.978774 |
| 3 | 2 | 0.000442 | 0.000543 | 0.000543 | 0.999716 | 0.999602 | 0.940128 |
| 4 | 3 | 0.999999 | 0.999716 | 0.000410 | 0.000410 | 1.000000 | 0.987536 |
| 5 | 4 | 0.999998 | 0.999602 | 0.000402 | 1.000000 | 0.000402 | 0.989239 |
| 6 | 5 | 0.978774 | 0.940128 | 0.000255 | 0.987536 | 0.989239 | 0.000255 |

FORMULACIONES ADHESIVAS DE LIGNINA ORGÁNICA CON FORMOL, GLIOXAL y HEXAMINA

Wilks lambda=.12486, F(15, 28.007)=2.1002, p=.04364

Effective hypothesis decomposition

Vertical bars denote 0.95 confidence intervals

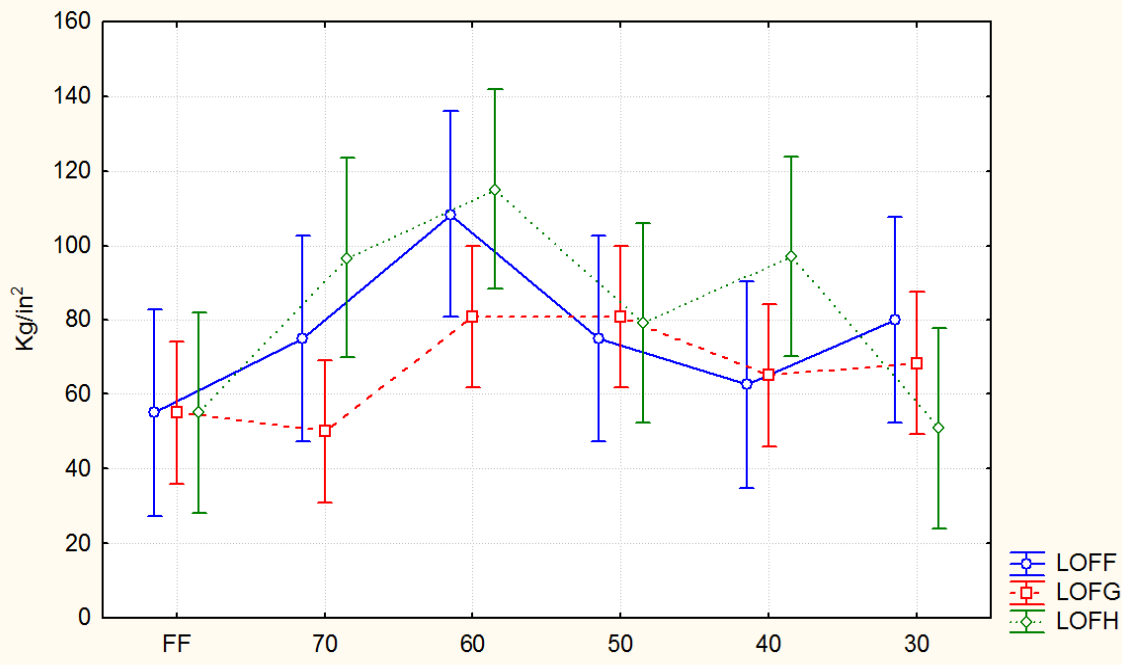


Figura 19. Formulaciones adhesivas de lignina orgánica con formol glioal y hexamina.

Tabla 10. Prueba Tukey para formulaciones adhesivas fenólicas modificadas de lignina orgánica con formol, glioal y hexamina.

| Tukey HSD test; variable Var8 (Spreadsheet2) | | | | | | | |
|--|------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Approximate Probabilities for Post Hoc Tests | | | | | | | |
| Error: Between MS = 486.35, df = 12.000 | | | | | | | |
| Cell No. | Var1 | {1} | {2} | {3} | {4} | {5} | {6} |
| | | 55.000 | 75.000 | 108.33 | 75.000 | 62.500 | 80.000 |
| 1 | 0 | | 0.867976 | 0.096410 | 0.867976 | 0.997999 | 0.733123 |
| 2 | 1 | 0.867976 | | 0.472411 | 1.000000 | 0.979196 | 0.999722 |
| 3 | 2 | 0.096410 | 0.472411 | | 0.472411 | 0.185502 | 0.628741 |
| 4 | 3 | 0.867976 | 1.000000 | 0.472411 | | 0.979196 | 0.999722 |
| 5 | 4 | 0.997999 | 0.979196 | 0.185502 | 0.979196 | | 0.918453 |
| 6 | 5 | 0.733123 | 0.999722 | 0.628741 | 0.999722 | 0.918453 | |

Los resultados de la evaluación de la tensión en la prueba de la resistencia en la unión adhesiva confirman el entrecruzamiento como se observa en la Figura 20 que existe entre la sustancia lignocelulósico y la mezcla encolante respectiva de las formulaciones adhesivas fenólicas modificadas de taninos y ligninas con formaldehído, glioxal y hexamina



Figura 20. Resultados obtenidos de la evaluación de la tensión en la resistencia a la unión adhesiva.

7.2. Conformación de tableros aglomerados

Para la fabricación y conformación de los tableros (Paneles) de madera ilustrados en la Figura 21, se utiliza la mezcla de partículas, fibras celulósicas recicladas previamente preparadas y acondicionadas, se colocan en un molde con dimensiones de 13 X 13" o área (26,575.52 cm²) que se esparcirán impregnadas utilizando la formulación adhesiva correspondiente denominada "resina", posteriormente se iniciara el ciclo de prensado, sometida a una presión de 60-120 kg/m² a una temperatura 90 – 150 °C durante un tiempo de 2 -20 minutos.



Figura 21. Tableros de partículas y tablero de fibras recicladas conformados.

8. Análisis y Discusión.

8.1. Caracterización de las formulaciones adhesivas sustentables

La caracterización de las resinas fenólicas modificadas con ligninas (LFF, LFG, LFGH y LOFF, LOFG, LOFGH) y taninos (TFF, TFG, TFH) y la resina testigo u objetivo de (FF) que se muestran en las gráficas de la graficas de las figuras y tablas de la prueba de comparación múltiple de medias (ANOVA), de acuerdo con el criterio de Tukey utilizando la aplicación de STATISTIC7, los resultados demuestran la tensión de la resistencia a la unión adhesiva y fuerza de adherencia del adhesivo y/o resina formulada, analizadas de acuerdo a seis grupos representativos. El primero se analiza por la sustitución parcial de fenol por lignina/tanino en copolimerización con formaldehído. El segundo grupo es analizado de acuerdo al primer grupo; sustitución parcial de fenol por lignina/tanino, más el desplazamiento del formaldehído por glioxal dialdehído menos tóxico y volátil. El tercer grupo se analiza como el primer grupo; sustitución parcial de fenol por lignina/tanino y segundo grupo: desplazando al formaldehído por glioxal más un endurecedor como la hexametilentetramina. El cuarto grupo se analizan los biopolímeros; taninos, lignina y lignina orgánica en presencia de formaldehído. El quinto grupo se analiza como el cuarto grupo: los biopolímeros: taninos lignina y lignina orgánica en polimerización con glioxal y por ultimo el sexto grupo se analiza de acuerdo a formaldehído, glioxal y hexametilentetramina con tanino, lignina y lignina orgánica respectivamente. Todas en comparación de la resina testigo original de fenol formaldehido en medio básico.

Dentro del primer grupo representado por la gráfica de la Figura 13 y Tabla 5 no se observa diferencia estadísticamente significativa entre los valores de formulaciones con sustitución de 70, 50, 40 y 30% con ligninas. Sin embargo, cabe destacar que con las formulaciones de taninos muestra una diferencia estadísticamente superior a las ligninas, en comparación a la formulación adhesiva testigo de fenol formaldehído. Debido a que la molécula de tanino es más grande y compleja, ya que presenta dentro de su estructura dos anillos aromáticos (bencénicos) y grupos hidroxilo, presentando así mayor resistencia a la ruptura.

El segundo grupo representado en la gráfica de la Figura 14 y Tabla 6, no muestran diferencia estadísticamente significativa para las formulaciones con sustitución de 50 y 30 % con glixal, por otro lado, cabe destacar que, de 15 formulaciones, 14 muestran una diferencia estadísticamente superior a la formulación adhesiva testigo de fenol formaldehído.

Para el tercer grupo que se ilustra en la gráfica de la Figura 15 y Tabla 7, no muestran diferencia estadísticamente significativa para las formulaciones con sustitución de 40 % con hexametilentetramina, por lo que 11 formulaciones adhesivas de 15, muestran una diferencia estadísticamente mayor a la formulación adhesiva testigo de fenol formaldehído.

El cuarto grupo ilustrado en la gráfica de la Figura 16 y Tabla 8 demuestran diferencia estadísticamente significativa para 10 formulaciones de 15 en comparación a la formulación adhesiva testigo de fenol formaldehído.

En cuanto al quinto grupo representado en la gráfica de la Figura 17 y Tabla 9 demuestra diferencia estadísticamente significativa para 10 de 15 formulaciones en comparación a la formulación adhesiva testigo de fenol formaldehído.

Finalmente, el sexto grupo ilustrado por la gráfica de la Figura 18 y Tabla 9 no muestra diferencia estadísticamente significativa para formulaciones con sustitución de 50 y 30 % con hexametilentetramina por lo cual que, 13 de 15 formulaciones muestran diferencia estadísticamente significativa superior a la formulación adhesiva testigo de fenol formaldehído.

8.2. Conformación de los tableros (Paneles) lignocelulósicos.

Los tableros de partículas de madera y tableros de fibras celulósicas recicladas de madera, se conformaron adecuadamente mediante seguimiento del cálculo total de materiales requeridos, los parámetros como las dimensiones de panel que involucran: la cantidad de material lignocelulósico, resina, presión, temperatura y tiempo que llevaron a la adecuada fabricación de un producto “verde” (Panel de madera) de partículas y fibras recicladas.

9. Conclusión.

A partir del trabajo experimental realizado y de su discusión se pueden extraer las siguientes conclusiones:

Los resultados presentados en esta tesis de maestría permiten concluir que los taninos y ligninas que son materia prima de origen natural, renovable y probablemente biodegradable, se pueden emplear con éxito en la modificación de resinas fenólicas de tipo resol reduciendo el consumo de fenol y sin que la rigidez de los materiales obtenidos difiera de la propia de las resinas resol no modificadas.

Se sintetizaron y caracterizaron 10 resoles industriales 6 de ellos modificados con ligninas industriales (lignina Kraft) y 3 de ellos modificados con taninos destinados a la fabricación de tableros de partículas de madera y tableros de fibras de madera desplazando un 70, 60, 50, 40 y 30 % m/m de fenol. La síntesis de los resoles involucró la activación de las ligninas despolimerizada mediante Hidroximetilación a $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$. La Hidroximetilación del lignosulfonato se completó en 60 min a $\text{pH}=12$.

Se ha comprobado que la síntesis de resinas fenólicas tipo resol con taninos y ligninas es posible siguiendo un método similar al que se emplea habitualmente en la síntesis de resinas tipo resol.

Estas características permiten plantear la posibilidad de utilizar esta resina industrialmente. Al comparar las modificaciones realizadas se ha comprobado que las mejores propiedades físico-químicas se obtienen para las resinas que han sido modificadas en la síntesis y no por mezcla simple de resol con tanino y ligninas.

La inclusión de taninos y ligninas en la mezcla encolante disminuye la cantidad y emisión de formaldehído en las resinas para los tableros de lignocelulósicos fabricados con fenol-formaldehído.

A mayor proporción de taninos y ligninas en la mezcla encolante, menor será el contenido de formaldehído libre, sin embargo, con las proporciones ensayadas no se logró aun evaluar el nivel permisible para tableros clasificados como de baja emisión o E1.

Las resinas modificadas con ligninas y taninos en los procesos de fabricación de tableros de madera (Paneles) presentan beneficios económicos y medioambientales en comparación con los tradicionales, generados para la manufacturación de tableros de partículas y tableros de fibras lignocelulósicas recicladas de uso exterior.

Dentro de las formulaciones sintetizadas y caracterizadas las propuestas con hexametilentetramina, tendrían gran valor agregado como laminados decorativos que servirían para la presentación como acabados de tableros (Paneles) de madera.

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.

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. También, se ha desarrollado el desplazamiento completo de formaldehído por otro aldehído menos tóxico y volátil como el glioxal arrojando resultados eficientes. Por otro lado, cabe resaltar el desplazamiento del aldehído formaldehído por el aldehído más pequeño (dialdehído) glioxal, el cual se usa como fijador en las formulaciones adhesivas tipo resol modificadas con resultados superiores a la resina testigo de fenol formaldehído.

De las formulaciones modificadas con sustancias naturales y renovables de taninos y lignina, las formulaciones modificadas de taninos mostraron un mejor resultado en su fuerza de adherencia. Lo anterior debido a la similitud estructural del fenol hacia los biopolímeros lignina y taninos. Además del completo desplazamiento de fijador de formaldehído por glioxal dialdehído de escasa peligrosidad para la salud y al medio ambiente.

Los adhesivos formulados a partir de la resina lignina-fenol-formaldehído, tanino-fenol-formaldehído sintetizadas, presentan propiedades similares a superiores a las de un adhesivo obtenido a partir de resinas fenol-formaldehído comerciales.

Con base en los resultados obtenidos se pudo comprobar de manera completa la hipótesis planteada en la investigación, elucidando la continuidad hacia nuevas investigaciones en el campo de bioadhesivos para tableros (paneles) de madera.

Como conclusión global de esta Tesis de Maestría podemos decir que ha conducido a ligninas despolimerizada y taninos de tipo condensado aplicables a la formulación de adhesivos para tableros de madera. Con los adhesivos preparados, formulados con endurecedores alternativos al formaldehído tales como glioxal, y hexametilentetramina, se pueden elaborar tableros de partículas y fibras lignocelulósicas para aplicaciones de uso exterior. Estos adhesivos presentan la ventaja adicional de eliminar completamente el formaldehído de las formulaciones lo que significa un importante avance, frente a los adhesivos comerciales basados en fenol y formaldehído, para alcanzar las restricciones medioambientales cada vez más severas de la industria de tableros lignocelulósicos ya que permitiría no sólo gestionar sino también dar un valor añadido al principal residuo generado por esta industria.

A raíz de este estudio se concluye que la lignina obtenida del proceso Kraft es el mejor material dentro de los estudiados para la producción de adhesivos para paneles. Aunque estas ligninas presentan las mejores características para formular adhesivos, la elección de la lignina para la formulación de adhesivos se basó principalmente en la disponibilidad y el precio de las ligninas estudiadas. Los lignosulfonatos son los disponibles actualmente en gran cantidad y a un precio capaz de hacer atractiva la posibilidad de incorporarlos parcialmente en los adhesivos.

10. Bibliografía.

1. Adam, E. E. y Ebert, R, J. (1991). Administración de la producción y las operaciones, 4ª ed., México, Prentice Hall, pp. 180-234.
2. Adams B, Holmes E. (1935). Journal of the Society of Chemical Industry, 54,1.
3. Alonso, M. V.; Oliet, M.; Rodríguez, F.; García, J.; Gilarranz, M. A.; Rodríguez, J. J. (2005): Modification of ammonium lignosulfonate by phenolation for use in phenolic resins. Bioresource Technology 96 (9): 10131018.
4. Ammar, M., Khiari, R., Belgacem, M. N. y Elaloui, E. (2014). Thermal characterization and comparisons of lignin-formaldehyde and lignin-glyoxal adhesives. *Mediterranean Journal of Chemistry*. 2(6), 731-737. DOI:2.6.2014.20.03.11.
5. ANSI Standards, (1994). A2-1994. Medium Density Fiberboard (MDF). National Particle Association, Gaithersburg, MD.
6. ASTM Standards, (1986). D1554-86. Standard Definition of Terms Relating to Wood-based Fiber and Particle Materials. ASTM, Philadelphia, P.A.
7. Bickley J, C. (1991). Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists 76,
8. Carri, C. (1986). Wood particleboard and flakeboard: type, grades and uses. Forest Products Laboratory, General Technical Report, Madison, U. S. A., p. 18.
9. Castro, S. F. J. (1999). Determinación de la capacidad de producción de una fábrica de tableros aglomerados de partículas para la empresa forestal de nuevo san juan Parangaricutiro. Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de la Madera. U. M. S. N. H., Morelia, México.
10. Chan M. M, Araujo M. O, Azueta M. G, Solís R. L. E. (2004). Tableros de madera de partículas. Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma de Yucatán. Ingeniería 8-3 (2004) 39-46.
11. Charoenwong, C. y Pisuchpen, S. (2016). Effect of Adhesives and Particle Sizes on Properties of Composite Materials from Sawdust. Researchgate. 7(3), 108-121.
12. Cheng, X., He, X., Xie, J., Quan, P., Xu, K., Li, X. y Cai, Z. (2016). Effect of the Particle Geometry and Adhesive Mass Percentage on the Physical and Mechanical

- Properties of Particleboard made from Peanut Hull. *BioResources*, 11(3), 7271-7281.
DOI: 10.15376/biores.11.3.7271-7281.
13. Chiavenato, I. (1993). *Iniciación a la planeación y control de la producción*, 1^a ed. México, Mc Graw Hill, pp. 56-73.
 14. Christiansen, A. W.; Gollob, L. (1985): Differential scanning calorimetry of phenol–formaldehyde resols. *Journal of Applied Polymer Science* 30 (6): 2279-2289.
 15. COFAN. (1994). "Manual de Construcción de Estructuras Ligeras de Madera". Comisión Forestal de América del Norte - Consejo Nacional de la Madera en la Construcción, A. C. México, D. F.
 16. Conner, Anthony H. (1966). Urea-formaldehyde adhesive resins. In: Salome, J.C. (Edit.). *Polymeric Materials Encyclopedia*. Vol. 11. Boca Ratón, EEUU. 8496-8501 pp.
 17. Dalton L, K. (1950) *Australian Journal of Applied Science* 1, 54.
 18. Dalton L, K. (1953) *Australian Journal of Applied Science* 4, 136.
 19. Domínguez, R. J., Tarrés, Q., Delgado, A. M. Rodríguez, A., Espinachc, F. X. y Mutjé, P. (2017). Approaching a New Generation of Fiberboards Taking Advantage of Self Lignin as Green Adhesive. *Elsevier*, 108(1), 927–935. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.11.005 0141-8130.
 20. Dunky, M.; Niemz, P. (2002): *Holzwerkstoffe und Leime*. Berlin [u.a.]: Springer.
 21. El Mansouri N. (2007). “Despolimerización de lignina para su aprovechamiento en adhesivos para producir tableros de partículas”, *Universitat Rovira i Virgili, Escola Tècnica Superiora d’Enginyeria Química, Departamento d’Enginyeria Química*.
 22. English, B. (1994). *Lignocellulosic composites: Cellulosic polymers blends and composites*. New York, U. S. A. Hanser Publisher, pp. 115-130
 23. FAO. (1968). *Tableros contrachapados y otros paneles a base de madera*. Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Roma, 250 p.
 24. Fengel D. y Wegener G. (1994). *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walterde Gruyter y Co. Ed., Berlin, Caps 3 y 7:35-55 y 182-222.
 25. Ferdosian, Fatemeh, Zhongshun Yuan, Mark Anderson, and Chunbao (Charles) Xu. (2016). “Synthesis and Characterization of Hydrolysis Lignin-Based Epoxy Resins.”

- Industrial Crops and Products* 91: 295–301.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.07.020>.
26. Ferreira D, Bekker R (1996). *Natural Product Reports* 13, 411.
 27. Freixa B. Asunción y Guardino S. Xavier. s/f. Formaldehído, generalidades y formas de evaluación. In: http://www.mtas.es/insht/ntp/ntp_466.htm. Consultado el 1 julio, 2010.
 28. Freudenberg K. *Die Chemie der Naturlichen Gerbstoffe*. Springer-Verlag, Berlin
 29. Gambaro, V. (2008). Aspectos normativos mundiales acerca de las emisiones de formaldehído en tableros. Memoria de IV taller de la industria de tableros y chapas. Noviembre 2008. Coronel, Chile. s/p.
 30. García V., Ana I. s/f. El formaldehído
 31. Gardziella, A.; Pilato, L. A.; Knop, A. (1999): *Phenolic resins. 2., compl. rev. ed.*, Berlin [u.a.]: Springer.
 32. Gregorová et al., (2006). High-Value Opportunities for Lignin: Unlocking its Potential. Frost & Sullivan.
 33. Gosselink, R J A, E De Jong, B Guran, and A Abächerli. (2004). “Co-Ordination Network for Lignin — Standardisation , Production and Applications Adapted to Market Requirements (EUROLIGNIN)” 20: 121–29.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.015>.
 34. Gullichsen, J. (2000): Fiber line operations. In: Gullichsen, J. & Fogelholm, C.-J. (Eds.) *Chemical Pulping*. Helsinki, TAPPI Press [u.a.].
 35. Hemingway R. (1989). *Chemistry and Significance of Condensed Tannins*. Plenum Press, New York 83.
 36. Henriksson, H. (2009): Lignin. In: EK, M., gellerstedt, G. & Henriksson, G. (Eds.) *Wood chemistry and wood biotechnology*. Berlin, Walter de Gruyter
 37. Holmlund, K.; Parviainen, K. (2000): Evaporation of black liquor. In: Gullichsen, J. & Fogelholm, C.-J. (Eds.) *Chemical Pulping*. Helsinki, TAPPI Press [u.a.].
 38. Hon DNS, Shiraishi N. (2001). *Wood and Cellulosic Chemistry*. Marcel Dekker Inc.
 39. Hu L., Pan H., Zhou Y. y Z. hang M. (2011). Methods to Improve Lignin’s Reactivity as Phenol Substitute and as Replacement for Other Phenol Compiunds: A Brief Review. *BioResuorces* 6(3), 3515-3525.

40. Kulvik E. (1976). *Adhesives Age* 19, 19
41. Lewis, Norman G. (1999). "A 20 Th Century Roller Coaster Ride : A Short Account of Lignification," no. Figure 1: 153–62.
42. Leyser E, Pizzi A. (1990). The formulation and commercialization of glulam pine tannin adhesive in Chile. *Holz Roh Werkst* 48: 23-29.
43. Leyser Plomley KF. CSIRO Division Forest Production Technology 39, 16 (1966).
44. Li, R., Lan, C., Wu, Z., Huang, T., Chen, X., Liao, Y., Ye, L., Lin, X., Yang, Y., Zheng, Y., Xie, Y. y Zhuang, Q. (2017). A Novel Particleboard Using Unsaturated Polyester Resin as a Formaldehyde Free Adhesive. *Elsevier*, 148 (1), 781–788. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.04.203.
45. López G. A., (2017) "Diseño y evaluación de formulaciones adhesivas para materiales lignocelulósicos de lignina obtenida de dos procesos de pulpeo, Kraft y Acetosolv" Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Morelia, Michoacán, México.
46. Maloney, T.M. (1996). "The family of wood composite materials". *Forest Products Journal*, 46(2), 19-26.
47. EL Mansouri, N., A Pizzi, y J Salvado. (2006). "Lignin-Based Polycondensation Resins for Wood Adhesives." <https://doi.org/10.1002/app>.
48. El Mansouri, Nour-eddine. (2007). *Escola Tècnica Superiora d'Enginyeria Química Despolimerización de Lignina Para Su Aprovechamiento En Adhesivos Para Producir Tableros de Partículas*.
49. Masson G, Puech JL, Moutounet M. (1994). *Phytochemistry* 37, 1245.
50. Meyer, N. y Thoemen, H. (2007). Gas Pressure Measurements During Continuous Hot Pressing of Particleboard. *Springer*. 65, 49–55. DOI: 10.1007/s00107-006-0140-x.
51. Mohamad I, M. N.; Zakaria, N.; Sipaut, C. S.; Sulaiman, O.; Hashim, R. (2011). Chemical and thermal properties of lignins from oil palm biomass as a substitute for phenol in a phenol formaldehyde resin production. *Carbohydrate Polymers* 86 (1): 112-119.

52. Molinari, R.; Argurio, P.; Poerio, T. (2015). Vanadyl acetyl acetonate filled PVDF membranes as the core of a liquid phase continuous process for pure phenol production from benzene. *Journal of Membrane Science* 476: 490-499.
53. Morgan G. (1938). *Chemistry and Industry* 57, 9.
54. Moslemi A., A. (1974). *Particleboard*. Southern Illinois University Press. Carbondale. ILL. 244 p.
55. ONNCCE, (2009 a). Norma Mexicana NMX-C-461-ONNCCE-2009, Industria de la Construcción - Tableros de Partículas de Madera - Clasificación y Especificaciones. Organismo Nacional de Normalización y Certificación de la Construcción y Edificación, S.C. México, D. F. 9p.
56. ONNCCE, (2009 b). Norma Mexicana NMX-C-462-ONNCCE-2009, Industria de la construcción – tableros de partículas de madera – propiedades físico mecánicas y emisión de formaldehído – métodos de prueba, S.C. México, D.F. 14p
57. Onuorah, E.O. (2011). The Effects of Some Manufacturing Variables on The Properties of Particleboard. *Nigerian Journal of Technology*. 20(1), 1-23.
58. Organización de las naciones unidas para la agricultura y la alimentación. s/f. *Actas de la consulta mundial sobre paneles a base de madera*. U. S. A. Miller Freeman, p. 450.
59. Peña C, de la Kaba, K, Retegi, A. Ocando, C, Labidi, J, Echeverria, J.M., Mondragon (2009). Mimoso and chestnut tannin extracts reacted with hexamine in solution. *Journal of thermal Analysis and Calorimetry* 96, 515-521.
60. Peña C, Larrañaga M, Gabilondo N, Tejado A, Echeverria JM, Mondragon I., (2006). Synthesis and characterization of phenolic novolacs modified by chestnut and mimosa tannin extracts. *Journal of Applied Polymer Science* 100 (6), 4412-4419.
61. Peña C, Martin MD, Tejado A, Labidi J, Echeverria JM, Mondragon I., (2006). Curing of phenolic resins modified with chestnut tannin extract. *Journal of Applied Polymer Science* 101 (3), 2034-2039.
62. Pettersen, R. C. (1984): *The Chemical Composition of Wood*. In: Rowell, R. (Ed.) *The Chemistry of Solid Wood*. American Chemical Society.
63. Pizzi A, Daling GME. (1980). *Holzforschung und Holzverwertung* 32, 39.

64. Pizzi A, Mittal KL. (1994). Handbook of Adhesive Technology, Ed. Marcel Dekker, New York.
65. Pizzi, A. (2006): Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues. *Journal of Adhesion Science and Technology* 20: 829-846.
66. Plomley KF. (1959). *Australian Journal of Applied Science* 10, 49.7
67. Poblete W. Hernán, (2001). *Tableros de partículas*. Universidad Austral de Chile. Valdivia, Chile. 177 p
68. Poblete, H. (1983). Proceso de fabricación de tableros de fibra. Publicación docente núm. 23, Facultad de Ciencias Forestales de la Universidad Austral de Chile, Chile, s/e, p. 48.
69. Raya, G. D. (1990). Preparación de aglutinante para la fabricación de tableros de partículas. Tesis de Licenciatura de la Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera, U.M.S.N.H., Morelia, México, p. 59
70. Robles, C. (2001). Análisis Comparado de los Tableros Contrachapados y OSB en el Mercado de la Construcción de Vivienda en la Región Metropolitana. Tesis Ing. Forestal. Santiago, Chile. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Forestales. 85p
71. Rodríguez, N. (2016). Lignina proveniente de licor negro kraft industrial: caracterización experimental, modelado molecular y transformación en el contexto de la bio-refinación. Tesis doctoral. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. División de estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química. Morelia, Michoacán, México.
72. Roux DG, Ferreira D, Botha JJ. (1980). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 28, 216
73. Roux DG, Ferreira D, Hundt HKL, Malan E. (1975). *Applied Polymer Symposium* 28, 335
74. Rowell, R. M. (2012): *Handbook of wood chemistry and wood composites*. 2. ed., Boca Raton, Fla. [u.a.]: CRC Press.
75. Santana MAE, Baumann MGD, Conner AH. (1996). *Journal of Wood Chemistry and*

76. Santiago-Medina F., Foyer G., Pizzi A., Caillol S., y Delmotte L., (2016). “Lignin-derived non-toxic aldehydes for ecofriendly tannin adhesives”, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, Vol. 70, p. 239-248.
77. Sebasti, S A N., (2007), Ingeniaritza Kimikorako, and Medio Ambiente.. *Escuela Universitaria Politécnica Unibertsitate Eskola Politeknikoa*.
78. Sellers, T., McGinnis, G. D., Ruffin, T. M. y Janiga, E. R. (2004). Lignin-modified phenol-formaldehyde resin development for fiberboard. *Forest Products Journal*, 54(9), 45-53.
79. SEMARNAT, (2006). Anuario Estadístico Forestal. Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Consultado el 03 de mayo de 2010 en: [http://148.223.105.188:2222/gif/snif_portal/administrator/sistemas/archivoslasdemas \(/1264204932_anuario_2006.pdf\)](http://148.223.105.188:2222/gif/snif_portal/administrator/sistemas/archivoslasdemas (/1264204932_anuario_2006.pdf)). México, D.F. 224 p.
80. SEMARNAT, (2014). Anuario Estadístico Forestal. Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Consultaado el 12 de mayo de 2017 en <http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/agenda/DOFs/DO3231.pdf>. México.
81. Sixta, H. (2006): Introduction. In: Sixta, H. (Ed.) *Handbook of Pulp*. Weinheim, Wiley-VCH.
82. Sixta, H.; Potthast, A.; Krottschek, A. W. (2006): Chemical Pulping Processes. In: Sixta, H. (Ed.) *Handbook of Pulp*. Weinheim, Wiley-VCH.
83. Sjöström, E. (1993): *Wood chemistry*. 2. ed., San Diego [u.a.]: Acad. Pr.
84. Stiasny E. (1912). *Collegium* 509, 483.
85. Streit, E. (2014): *Lignin-Phenol-Formaldehyde Adhesive*. Bachelor thesis. Department of Material Sciences and Process Engineering: Institute of Wood Technology and Renewable Materials. University of Natural Resources an Life Sciences, Vienna.
86. Tahir PMD, Musgrave OC, Ashaari Z. (2002). *Holzforschung* 56, 267.
87. Tajuddin, M., Ahmad, Z., y Ismail, H. (2016). A Review of Natural Fibers and Processing Operations for the Production of Binderless Boards. *Bioresources*. 11(2), 5600-5617. DOI: 10.15376/biores.11.2.Tajuddin

88. Theis M, Grohe B (2002) Biodegradable lightweight construction boards based on tannin/hexamine bonded hemp shaves. *Holz Roh- Werkstoff* 60(4):291–296.
89. Tsoumis, G. (1991). *Science and technology of Wood: structure, properties and utilization*. Edit. Van Nostrand Reinhold. New York. U.S.A., pp. 237-398.
90. Van Laak, A. N. C.; Sagala S. L.; Zečević, J.; Friedrich, H.; DE Jongh, P. E.; DE Jong, K. P. (2010): Mesoporous mordenites obtained by sequential acid and alkaline treatments – Catalysts for cumene production with enhanced accessibility. *Journal of Catalysis* 276: 170-180.
91. Von Euler H, Holmberg G. (1940). *Kunststofftech u. Kunststoffanwend* 10, 62.
92. Y, Hillis WE. (1980). *Holzforschung* 34, 125
93. Zambrano L., Moreno P., Muñoz F., Durán J., Garay D. y Valero S., (2016). “Tableros de partículas fabricados con residuos industriales de madera de *Pinus patula*”, *Madera y Bosques*, Vol. 19, No. 3, p. 65-80,
94. Zhang Y. (2015). *Production and Applications of Formaldehyde-Free Phenolic Resins Using 5-Hydroxymethylfurfural Derived from Glucose In-Situ* The School of Graduate and Postdoctoral Studies the University of Western Ontario London, Ontario, Canada.
95. Zhao M., Jing J., Yanchao Z., Yang X., Wang X y Wang Z., (2016). “Preparation and performan of lignin–phenol–formaldehyde adhesives”, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, Vol. 64, p. 163-167,
96. Zhao, Z., Jing, J., Zhu, Y., Yang, X., Wang, X. y Wang, Z. (2015). *Preparation and Performance of Lignin–Phenol–Formaldehyde Adhesives*. Elsevier, 64(1), 163–167. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2015.10.010 0143-7496.
97. Zomboril, B. G., Karnket, F. A. y Watso, L. T. (2002). *Simulation of the Internal Conditions During the Hot-Pressing Process*. *Wood and Fiber Science*, 35(1), 2-23.

11. APÉNDICES.

11.1. APENDICE 1. OBTENCIÓN Y PRECIPITACIÓN DE LIGNINA A PARTIR DE LICOR NEGRO KRAFT.

El licor negro kraft (LNK) producto de la cocción industrial de *Pinus spp* es la materia prima para la obtención de lignina en esta investigación y fue proporcionado por la empresa Grupo Scribe Planta Morelia. El licor negro fue caracterizado (Rodríguez, 2016). Se obtiene dos tipos de lignina (LK1 y LK2) por medio de precipitación utilizando ácido inorgánico y ácido orgánico.

La metodología utilizada comprende las etapas de acondicionamiento, precipitación, centrifugado, filtrado/lavado y secado (González et al., 2007) (figura 22). Para la precipitación con ácido orgánico se realiza una modificación a la metodología a partir de la etapa de centrifugado que consiste en dejar en reposo 24 horas para filtrar/lavar por gravedad y ya que se tiene el pH neutro el secado se lleva a temperatura ambiente por aproximadamente 48 horas.



Figura 22. Precipitación centrifugado filtrado y lavado, y secado de lignina.

11.2. APENDICE 2. MATRICES DE FORMULACIONES ADHESIVAS.

Tabla 11. Matriz de formulación adhesiva objetivo de fenol-formaldehído

| MATRIZ DE FORMULACIÓN ADHESIVA OBJETIVO DE FENOL-FORMALDEHÍDO | | | |
|---|-------------------|-------------|-----------|
| No. Experimento | Formaldehído (ml) | NaOH | Fenol (g) |
| FF | 4.5 | Hasta pH 12 | 3 |

Tabla 12. Matriz de formulación adhesiva de tanino/fenol-formaldehído

| MATRIZ DE FORMULACIÓN ADHESIVA TANINO/FENOL-FORMALDEHÍDO | | | | |
|--|-------------------|-------------|----------------|-----------------|
| No. Experimento | Formaldehído (ml) | NaOH | Fenol (% masa) | Tanino (% masa) |
| TFF1 | 4.5 | Hasta pH 12 | 0.3 | 0.7 |
| TFF2 | | | 0.4 | 0.6 |
| TFF3 | | | 0.5 | 0.5 |
| TFF4 | | | 0.6 | 0.4 |
| TFF5 | | | 0.7 | 0.3 |

Tabla 13. Matriz de formulaciones adhesivas de tanino/fenol-glioxal

| MATRIZ DE FORMULACIÓN ADHESIVA TANINO/FENOL-GLIOXAL | | | | |
|---|--------------|-------------|----------------|-----------------|
| No. Experimento | Glioxal (ml) | NaOH | Fenol (% masa) | Tanino (% masa) |
| TFG1 | 4.5 | hasta pH 12 | 0.3 | 0.7 |
| TFG2 | | | 0.4 | 0.6 |
| TFG3 | | | 0.5 | 0.5 |
| TFG4 | | | 0.6 | 0.4 |
| TFG5 | | | 0.7 | 0.3 |

Tabla 14. Matriz de formulaciones adhesivas de tanino/fenol-hexamina

| MATRIZ DE FORMULACIÓN ADHESIVA TANINO/FENOL-HEXAMINA | | | | |
|--|---------------|-------------|----------------|-----------------|
| No. Experimento | Hexamina (ml) | NaOH | Fenol (% masa) | Tanino (% masa) |
| TFH1 | 4.5 | hasta pH 12 | 0.3 | 0.7 |
| TFH2 | | | 0.4 | 0.6 |
| TFH3 | | | 0.5 | 0.5 |
| TFH4 | | | 0.6 | 0.4 |
| TFH5 | | | 0.7 | 0.3 |

Tabla 15. Matriz de formulación adhesiva de lignina/fenol-formaldehído

| MATRIZ DE FORMULACIÓN ADHESIVA LIGNINA/FENOL-FORMALDEHÍDO | | | | |
|---|-------------------|-------------|----------------|------------------|
| No. Experimento | Formaldehído (ml) | NaOH | Fenol (% masa) | Lignina (% masa) |
| LFF1 | 4.5 | Hasta pH 12 | 0.3 | 0.7 |
| LFF2 | | | 0.4 | 0.6 |
| LFF3 | | | 0.5 | 0.5 |
| LFF4 | | | 0.6 | 0.4 |
| LFF5 | | | 0.7 | 0.3 |

Tabla 16. Cuadro. Matriz de formulación adhesiva de lignina/fenol-glioxal

| MATRIZ DE FORMULACIÓN ADHESIVA DE LIGNINA/FENOL-GLIOXAL | | | | |
|---|--------------|-------------|----------------|------------------|
| No. Experimento | Glioxal (ml) | NaOH | Fenol (% masa) | Lignina (% masa) |
| LFG1 | 4.5 | Hasta pH 12 | 0.3 | 0.7 |
| LFG2 | | | 0.4 | 0.6 |
| LFG3 | | | 0.5 | 0.5 |
| LFG4 | | | 0.6 | 0.4 |
| LFG5 | | | 0.7 | 0.3 |

Tabla 17. Matriz de formulaciones adhesivas de lignina glioxada/hexamina

| MATRIZ DE FORMULACIÓN ADHESIVA DE LIGNINA GLIOXADA- HEXAMINA | | | | |
|---|---------------|-------------|----------------|------------------|
| No. Experimento | Hexamina (ml) | NaOH | Fenol (% masa) | Lignina (% masa) |
| LGH1 | 4.5 | Hasta pH 12 | 0.3 | 0.7 |
| LGH2 | | | 0.4 | 0.6 |
| LGH3 | | | 0.5 | 0.5 |
| LGH4 | | | 0.6 | 0.4 |
| LGH5 | | | 0.7 | 0.3 |

Tabla 18. Matriz de formulación adhesiva de lignina orgánica/fenol-formaldehído

| MATRIZ DE FORMULACIÓN ADHESIVA DE LIGNINA/FENOL- FORMALDEHÍDO | | | | |
|--|-------------------|-------------|----------------|------------------|
| No. Experimento | Formaldehído (ml) | NaOH | Fenol (% masa) | Lignina (% masa) |
| LOFF1 | 4.5 | Hasta pH 12 | 0.3 | 0.7 |
| LOFF1 | | | 0.4 | 0.6 |
| LOFF1 | | | 0.5 | 0.5 |
| LOFF1 | | | 0.6 | 0.4 |
| LOFF1 | | | 0.7 | 0.3 |

Tabla 19. Matriz de formulación adhesiva de lignina orgánica/fenol-glioxal

| MATRIZ DE FORMULACIÓN ADHESIVA DE LIGNINA ORG/FENOL- GLIOXAL | | | | |
|---|--------------|-------------|----------------|------------------|
| No. Experimento | Glioxal (ml) | NaOH | Fenol (% masa) | Lignina (% masa) |
| LOFG1 | 4.5 | Hasta pH 12 | 0.3 | 0.7 |
| LOFG2 | | | 0.4 | 0.6 |
| LOFG3 | | | 0.5 | 0.5 |
| LOFG4 | | | 0.6 | 0.4 |
| LOFG5 | | | 0.7 | 0.3 |

Tabla 20. Matriz de formulaciones adhesivas de lignina orgánica glioxada/hexamina

| MATRIZ DE FORMULACIÓN ADHESIVA DE LIGNINA ORG GLIOXADA-HEXAMINA | | | | |
|--|------------------|-------------------|-------------------|---------------------|
| No. Experimento | Hexamina (ml) | NaOH | Fenol (%) masa | Lignina (%) masa |
| LOGH1 | 4.5 | Hasta pH 12 | 0.3 | 0.7 |
| LOGH2 | | | 0.4 | 0.6 |
| LOGH3 | | | 0.5 | 0.5 |
| LOGH4 | | | 0.6 | 0.4 |
| LOGH5 | | | 0.7 | 0.3 |

11.3. APÉNCIDE 3. CARACTERIZACIÓN DE LAS FORMULACIONES. ADHESIVAS DE TANINOS Y LIGNINA.

11.3.1. Determinación del pH.

La determinación de pH se llevó acabo de acuerdo al método potenciométrico con un potenciómetro de marca HORIBA, el procedimiento consiste en conectar el potenciómetro y calibrado con una solución buffer de acuerdo a las especificaciones del aparato. En un vaso de precipitado se prepara el respectivo adhesivo, agitando para homogeneizar la emulsión durante 5 min. Posteriormente se sumerge el electrodo del potenciómetro en la solución (figura 23). A continuación, se registró la lectura análogo digital de pH que arroja el instrumento.



Figura 23. Medición de pH de formulaciones adhesivas de taninos y lignina.

11.3.2. Determinación de la densidad.

Para la determinación de la densidad se llevó a cabo en base al método volumétrico de acuerdo al procedimiento que consiste en tomar el peso de la probeta más el adhesivo como (W_2), el peso de la probeta en estado anhidro como (W_1) (figura 24) y el volumen de la probeta de 5 ml como (V). Posteriormente los parámetros de las lecturas se sustituyeron en la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{W_2 - W_1}{v} \dots\dots\dots (1)$$



Figura 24. Determinación de la densidad.

11.3.3. Determinación de la Viscosidad por el método de Oswald.

La viscosidad ha sido usada como el principal parámetro para monitorear la síntesis de los adhesivos.

Los viscosímetros capilares son de los dispositivos más elementales para determinación de viscosidades de líquidos. Su principio de operación tiene como base la ley de Hagen-Poiseuille, para el flujo laminar en una tubería recta de sección transversal circular:

$$\dot{V} = \frac{\pi(\Delta\mathcal{P})R^4}{8\mu L} \dots\dots\dots (2)$$

donde V es el flujo volumétrico del líquido, ΔP es la diferencia de presión (combinada, consultar Bird et al., “Fenómenos de Transporte”) entre los extremos de la tubería, R es el radio de la tubería, μ es la viscosidad del fluido y L es la longitud de la tubería.

En un viscosímetro capilar el procedimiento consiste en que un volumen conocido del líquido se hace fluir debido a una diferencia de presión (habitualmente por gravedad) a través de un tubo capilar (figura 25). Dado que la diferencia de presión varía a medida que el fluido pasa de un brazo del viscosímetro al otro, la viscosidad del líquido problema se determina

generalmente con respecto a un fluido de referencia. Para este tipo de viscosímetros, la viscosidad cinemática es proporcional al tiempo que tarda en fluir el líquido:

$$\frac{v}{v_{\text{ref}}} = \frac{t}{t_{\text{ref}}} \dots\dots\dots (3)$$

y dado que la viscosidad cinemática es $v\mu/\rho \equiv$, la relación se vuelve

$$\frac{\mu}{\mu_{\text{ref}}} = \frac{\rho}{\rho_{\text{ref}}} \cdot \frac{t}{t_{\text{ref}}} \dots\dots\dots (4)$$

Donde t es el tiempo transcurrido entre el paso del menisco del líquido por ambas marcas del viscosímetro (en la figura, A y B)

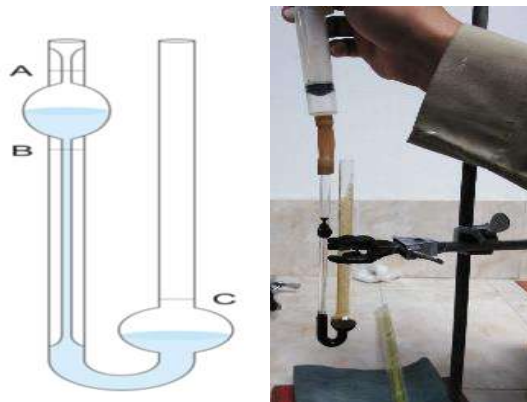


Figura 25. Medición de Viscosidad de Oswald.

11.3.4. Determinación del Porcentaje (%) de Sólidos.

El cálculo de porcentaje de solidos se llevó acabo de acuerdo al método gravimétrico en base al procedimiento que consiste en tarar una caja Petri en estado anhidro en una balanza analítica de la marca Denver y registrar el peso como (W_1), verter cuidadosamente 2 g de la formulación adhesiva respectiva de la mezcla homogeneizada y se pesar nuevamente la capsula con el adhesivo y se registra como (W_2). Preparada así la muestra se introduce a una estufa de secado marca binder a una temperatura de 105 °C durante 120 minutos, finalizado el tiempo se retiró de la estufa con ayuda de unas pinzas para crisol y se coloca en el desecador por 15 min, una vez fría la muestra se pesa y se registra su peso como (W_3) (figura 26). Finalmente, las lecturas de las pesadas se sustituyeron en la siguiente ecuación:

El cálculo de porcentaje de sólidos, se determina por la relación:

$$\% \text{ Sólidos} = \frac{W_3 - W_1}{W_2 - W_1} (100) \dots\dots\dots (5)$$

Donde:

$W_3 - W_1$ = Peso de muestra seca

$W_2 - W_1$ = Peso Inicial de la muestra



Figura 26. Determinación de la densidad método volumétrico.

11.3.5. Determinación de la resistencia a la unión adhesiva.

Evaluación el efecto de las variables de prueba en la tensión de la unión adhesiva utilizando la norma ASTM D 897 – 78, sobre probetas de madera de *pino spp* con un contenido de humedad de 12 % y dimensiones de (150 x 50 x 20) mm, en una máquina universal de prueba de ensayos mecánicos de 10,000 Kg de capacidad

Procedimiento:

Preparadas las piezas de madera y las formulaciones adhesivas se procedieron a aplicar la mezcla respectiva sobre las piezas de madera, seguido de unir las por la parte media en forma cruz, se prensaron e introdujeron en una estufa de secado a una temperatura de 120°C para acelerar el proceso de curado durante 60 minutos, finalmente, las probetas se evaluaron en la

maquina universal con ayuda de sus aditamentos para realizar el ensayo correspondiente como se muestra en la (figura 27).



Figura 27. Determinación de la resistencia a la unión adhesiva.

11.4. ANPENDICE 4. CUADROS DE RÉPLICAS DE FORMULACIONES ADHESIVAS.

Tabla 21. Cuadro. Matriz de resultados de la formulación adhesiva objetivo de fenol- formaldehído.

| MATRIZ DE RESULTADOS DE FORMULACIÓN OBJETIVO DE FENOL-FORMALDEHÍDO | | | | | |
|--|----|-------------------------------|---------------|-----------|------------------------------------|
| No. Réplica | pH | Densidad (g/cm ³) | Viscosidad cP | % Solidos | Adherencia W (Kg/in ²) |
| FF1.1 | 12 | 1.023 | 6.32 | 42.98 | 55 |
| FF1.2 | | 1.06 | 6.02 | 38.73 | 50 |
| FF1.3 | | 1.05 | 6.08 | 40.56 | 60 |

Tabla 22. Matriz de resultados de la formulación adhesiva de tanino/fenol- formaldehído.

| MATRIZ DE RESULTADOS DE FORMULACIÓN ADHESIVA DE TANINO/FENOL-FORMALDEHÍDO | | | | | |
|---|----|-------------------------------|---------------|-----------|------------------------------------|
| No. Réplica | pH | Densidad (g/cm ³) | Viscosidad cP | % Solidos | Adherencia W (Kg/in ²) |
| TFF1 | 12 | 1.16 | 107.62 | 58.35 | 217 |
| TFF2 | | 1.05 | 130.77 | 55.24 | 128 |
| TFF3 | | 1.08 | 113.45 | 49.12 | 80 |
| TFF1 | | 1.13 | 87.65 | 47.23 | 172 |
| TFF2 | | 1.07 | 77 | 40.24 | 164 |
| TFF3 | | 1.04 | 80.04 | 38.07 | 187 |
| TFF1 | | 1.08 | 51.5 | 45.47 | 155 |
| TFF2 | | 1.11 | 52.9 | 40.24 | 150 |
| TFF3 | | 1.04 | 51 | 38.65 | 182 |
| TFF1 | | 1.09 | 25.51 | 41.3 | 133 |
| TFF2 | | 1.07 | 22 | 40.57 | 190 |
| TFF3 | | 1.1 | 27 | 41.44 | 87 |
| TFF1 | | 1.04 | 22 | 41.93 | 90 |
| TFF2 | | 1.11 | 20 | 43.92 | 90 |
| TFF3 | | 1.13 | 18 | 39.56 | 120 |

Tabla 23. Matriz de resultados de la formulación adhesiva de tanino/fenol-glioxal.

| MATRIZ DE RESULTADOS DE FORMULACIÓN ADHESIVA DE TANINO/FENOL-GLIOXAL | | | | | |
|--|----|-------------------------------|---------------|-----------|------------------------------------|
| No. Réplica | pH | Densidad (g/cm ³) | Viscosidad cP | % Solidos | Adherencia W (Kg/in ²) |
| TFG1 | 12 | 1.14 | 145.38 | 57.69 | 100 |
| TFG2 | | 1.14 | 117.23 | 55.14 | 93 |
| TFG3 | | 1.13 | 130.58 | 52.72 | 97 |
| TFG1 | | 1.07 | 166.75 | 54.71 | 68 |
| TFG2 | | 1.08 | 134.36 | 51.28 | 80 |
| TFG3 | | 1.07 | 126.34 | 49.78 | 63 |
| TFG1 | | 1.07 | 90.24 | 51.86 | 52 |
| TFG2 | | 1.1 | 87.7 | 55.84 | 78 |
| TFG3 | | 1.08 | 133.67 | 48.16 | 65 |
| TFG1 | | 1.07 | 87.17 | 49.8 | 47 |
| TFG2 | | 1.07 | 67.38 | 51.71 | 35 |
| TFG3 | | 1.07 | 65.12 | 47.34 | 27 |
| TFG1 | | 1.14 | 53 | 37.83 | 58 |
| TFG2 | | 1.14 | 57.67 | 37.85 | 60 |
| TFG3 | | 1.14 | 62.67 | 38.09 | 40 |

Tabla 24. Matriz de resultados de la formulación adhesiva de tanino/fenol-hexamina.

| MATRIZ DE RESULTADOS DE FORMULACIÓN ADHESIVA DE TANINO/FENOL-HEXAMINA | | | | | |
|---|----|-------------------------------|---------------|-----------|------------------------------------|
| No. Réplica | pH | Densidad (g/cm ³) | Viscosidad cP | % Solidos | Adherencia W (Kg/in ²) |
| TFG1 | 12 | 1.24 | 8.64 | 72.74 | 67 |
| TFG2 | | 1.1 | 4.62 | 70.34 | 50 |
| TFG3 | | 1.2 | 12.03 | 68.53 | 50 |
| TFG1 | | 1.18 | 63.02 | 69.6 | 55 |
| TFG2 | | 1.16 | 102.59 | 74.54 | 60 |
| TFG3 | | 1.15 | 109.44 | 57.89 | 50 |
| TFG1 | | 1.16 | 146.02 | 53.38 | 60 |
| TFG2 | | 1.18 | 128.23 | 48.63 | 60 |
| TFG3 | | 1.14 | 140.07 | 66.78 | 77 |
| TFG1 | | 1.18 | 189.96 | 78.54 | 45 |
| TFG2 | | 1.17 | 198.24 | 70.03 | 78 |
| TFG3 | | 1.16 | 204.25 | 89.35 | 72 |
| TFG1 | | 1.14 | 253.82 | 76.06 | 85 |

Tabla 24. Matriz de resultados de la formulación adhesiva de tanino/fenol-hexamina (continuación).

| | | | | | |
|------|--|------|--------|-------|----|
| TFG2 | | 1.15 | 239.28 | 70.54 | 94 |
| TFG3 | | 1.18 | 274.76 | 64.61 | 80 |

Tabla 25. Matriz de resultados de la formulación adhesiva de lignina/fenol-formaldehído.

| MATRIZ DE RESULTADOS DE FORMULACIÓN ADHESIVA DE LIGNINA/FENOL-FORMALDEHÍDO | | | | | |
|--|----|-----------------|---------------|-----------|------------------------------------|
| No. Réplica | pH | Densidad (g/cm) | Viscosidad cP | % Solidos | Adherencia W (Kg/in ²) |
| TFF1 | 12 | 1.12 | 61.28 | 46.12 | 52 |
| TFF2 | | 1.12 | 67.96 | 43.33 | 53 |
| TFF3 | | 1.12 | 65.53 | 47.25 | 32 |
| TFF1 | | 1.08 | 32.31 | 44.03 | 97 |
| TFF2 | | 1.07 | 34.85 | 43.41 | 118 |
| TFF3 | | 1.08 | 29.51 | 45.86 | 113 |
| TFF1 | | 1.08 | 18.11 | 42.7 | 18 |
| TFF2 | | 1.09 | 19.06 | 42.86 | 71 |
| TFF3 | | 1.08 | 20.77 | 42.45 | 55 |
| TFF1 | | 1.09 | 14.27 | 42.1 | 53 |
| TFF2 | | 1.1 | 14.93 | 39.4 | 50 |
| TFF3 | | 1.1 | 16.42 | 43.65 | 30 |
| TFF1 | | 1.1 | 12.53 | 45.42 | 62 |
| TFF2 | | 1.3 | 14.78 | 42.88 | 41 |
| TFF3 | | 1.2 | 13.78 | 47.34 | 45 |

Tabla 26. Matriz de resultados de la formulación adhesiva de lignina/fenol-glioxal.

| MATRIZ DE RESULTADOS DE FORMULACIÓN ADHESIVA DE LIGNINA/FENOL-GLIOXAL | | | | | |
|---|----|-----------------|---------------|-----------|------------------------------------|
| No. Réplica | pH | Densidad (g/cm) | Viscosidad cP | % Solidos | Adherencia W (Kg/in ²) |
| LFG1 | 12 | 1.18 | 44.31 | 56.21 | 100 |
| LFG2 | | 1.17 | 46.29 | 54.36 | 102 |
| LFG3 | | 1.17 | 52.75 | 56.73 | 115 |
| LFG1 | | 1.18 | 72.41 | 54.88 | 92 |
| LFG2 | | 1.19 | 68.24 | 54.92 | 100 |
| LFG3 | | 1.18 | 74.68 | 52.36 | 113 |
| LFG1 | | 1.16 | 30.22 | 52.44 | 110 |
| LFG2 | | 1.17 | 25.64 | 56.25 | 55 |

Tabla 26. Matriz de resultados de la formulación adhesiva de lignina/fenol-glioxal (continuación).

| | | | | | |
|------|--|------|-------|-------|-----|
| LFG3 | | 1.17 | 32.47 | 54.48 | 75 |
| LFG1 | | 1.17 | 17.69 | 44.27 | 120 |
| LFG2 | | 1.16 | 16.83 | 44.7 | 96 |
| LFG3 | | 1.17 | 15.16 | 48.27 | 100 |
| LFG1 | | 1.15 | 15.85 | 36.57 | 60 |
| LFG2 | | 1.13 | 16.79 | 39.28 | 72 |
| LFG3 | | 1.15 | 14.83 | 37.55 | 64 |

Tabla 27. Matriz de resultados de la formulación adhesiva de lignina glioxada-hexamina.

| MATRIZ DE RESULTADOS DE FORMULACION ADHESIVA DE LIGNINA GLIOXADA- HEXAMINA | | | | | |
|---|----|--------------------|------------------|-----------|---------------------------------------|
| No. Réplica | pH | Densidad (g/cm) | Viscosidad cP | % Solidos | Adherencia W (Kg/in ²) |
| LGH1 | 12 | 1.21 | 92.51 | 51.5 | 88 |
| LGH2 | | 1.2 | 87.55 | 52.43 | 85 |
| LGH3 | | 1.2 | 73.79 | 51.06 | 78 |
| LGH1 | | 1.2 | 56.02 | 54.05 | 50 |
| LGH2 | | 1.2 | 52.16 | 52.36 | 60 |
| LGH3 | | 1.19 | 61.26 | 53.85 | 25 |
| LGH1 | | 1.2 | 63.33 | 57.04 | 130 |
| LGH2 | | 1.19 | 64.5 | 58.03 | 142 |
| LGH3 | | 1.19 | 64.91 | 56.28 | 123 |
| LGH1 | | 1.15 | 31.89 | 44.68 | 57 |
| LGH2 | | 1.16 | 30.18 | 47.42 | 100 |
| LGH3 | | 1.16 | 33.28 | 45.06 | 70 |
| LGH1 | | 1.15 | 48.16 | 44.61 | 59 |
| LGH2 | | 1.14 | 47.55 | 42.76 | 40 |
| LGH3 | | 1.16 | 44.44 | 43.86 | 30 |

Tabla 28. Matriz de resultados de la formulación adhesiva de lignina/fenol-formaldehído.

| MATRIZ DE RESULTADOS DE FORMULACION ADHESIVA DE LIGNINA/FENOL- FORMALDEHÍDO | | | | | |
|--|----|--------------------|------------------|-----------|---------------------------------------|
| No. Réplica | pH | Densidad (g/cm) | Viscosidad cP | % Solidos | Adherencia W (Kg/in ²) |
| LOFF1 | 12 | 1.11 | 152.98 | 78.76 | 76 |
| LOFF2 | | 1.12 | 140.53 | 76.45 | 71 |

Tabla 28. Matriz de resultados de la formulación adhesiva de lignina/fenol-formaldehído (continuación).

| | | | | | |
|-------|--|------|--------|-------|-----|
| LOFF3 | | 1.1 | 135.12 | 75.35 | 77 |
| LOFF1 | | 1.11 | 56.22 | 45.05 | 75 |
| LOFF2 | | 1.12 | 61.132 | 42.87 | 150 |
| LOFF3 | | 1.1 | 58.67 | 32.93 | 100 |
| LOFF1 | | 1.11 | 33.97 | 48.42 | 70 |
| LOFF2 | | 1.09 | 36.84 | 49.06 | 65 |
| LOFF3 | | 1.1 | 35.4 | 46.28 | 45 |
| LOFF1 | | 1.1 | 24.32 | 46.43 | 65 |
| LOFF2 | | 1.08 | 27.73 | 47.27 | 57 |
| LOFF3 | | 1.09 | 26.02 | 45.03 | 65 |
| LOFF1 | | 1.09 | 19.96 | 50.38 | 115 |
| LOFF2 | | 1.08 | 22.22 | 51.69 | 45 |
| LOFF3 | | 1.1 | 21.09 | 52.5 | 130 |

Tabla 29. Matriz de resultados de la formulación adhesiva de lignina/fenol-glioxal.

| MATRIZ DE RESULTADOS DE FORMULACION ADHESIVA DE LIGNINA/FENOL-GLIOXAL | | | | | |
|---|----|-----------------|---------------|-----------|------------------------------------|
| No. Réplica | pH | Densidad (g/cm) | Viscosidad cP | % Solidos | Adherencia W (Kg/in ²) |
| LOFG1 | 12 | 1.18 | 12.19 | 48.25 | 55 |
| LOFG2 | | 1.17 | 10.84 | 48.02 | 50 |
| LOFG3 | | 1.17 | 11.51 | 46.17 | 45 |
| LOFG1 | | 1.18 | 46.42 | 48.93 | 88 |
| LOFG2 | | 1.18 | 40.05 | 45.63 | 92 |
| LOFG3 | | 1.17 | 48.61 | 47.02 | 63 |
| LOFG1 | | 1.18 | 36.72 | 43.04 | 90 |
| LOFG2 | | 1.17 | 39.61 | 42.01 | 90 |
| LOFG3 | | 1.17 | 40.38 | 45.38 | 63 |
| LOFG1 | | 1.17 | 24.72 | 38.98 | 40 |
| LOFG2 | | 1.16 | 28.69 | 39.06 | 95 |
| LOFG3 | | 1.17 | 26.7 | 36.56 | 60 |
| LOFG1 | | 1.17 | 19.55 | 34.85 | 75 |
| LOFG2 | | 1.16 | 20.09 | 38.43 | 163 |
| LOFG3 | | 1.18 | 20.22 | 33.71 | 68 |

Tabla 30. Matriz de resultados de la formulación adhesiva de lignina glioxada-hexamina.

| MATRIZ DE RESULTADOS DE FORMULACION ADHESIVA DE LIGNINA GLIOXADA- HEXAMINA | | | | | |
|---|----|--------------------|------------------|-----------|---------------------------------------|
| No. Réplica | pH | Densidad (g/cm) | Viscosidad cP | % Solidos | Adherencia W (Kg/in ²) |
| LOGH1 | 12 | 1.31 | 21.44 | 77.11 | 125 |
| LOGH2 | | 1.16 | 19.17 | 73.82 | 75 |
| LOGH3 | | 1.19 | 20.36 | 74.69 | 90 |
| LOGH1 | | 1.18 | 21.21 | 56.42 | 120 |
| LOGH2 | | 1.19 | 20.43 | 54.85 | 125 |
| LOGH3 | | 1.2 | 22.43 | 55.32 | 100 |
| LOGH1 | | 1.18 | 17.41 | 49.39 | 117 |
| LOGH2 | | 1.17 | 16.63 | 47.11 | 50 |
| LOGH3 | | 1.19 | 18.23 | 53.52 | 70 |
| LOGH1 | | 1.16 | 10.19 | 44.51 | 117 |
| LOGH2 | | 1.15 | 12.63 | 42.86 | 103 |
| LOGH3 | | 1.18 | 11.27 | 46.83 | 71 |
| LOGH1 | | 1.16 | 12.65 | 43.28 | 60 |
| LOGH2 | | 1.15 | 11.22 | 48.54 | 40 |
| LOGH3 | | 1.18 | 13.82 | 51.93 | 53 |

12. ANEXOS.

12.1. ANEXO 1. MECANISMO DE REACCION DE LA RESINA DE FENOL FORMALDEHÍDO.

La reacción de un fenol con formaldehído toma lugar bajo condiciones alcalinas y lleva en primer lugar a una Hidroximetilación de fenol en posiciones orto y para las cuales tomas lugar a temperatura debajo de 60°C como se observa en la Figura 28. Las condiciones alcalinas son ajustadas con hidróxido de sodio u otra base. El formaldehído existe bajo condiciones básicas en solución acuosa como metanodiol (HOCH₂OH), es por eso que el agua se separa en el paso de la metilación (Cristiansen y Gollob, 1985).

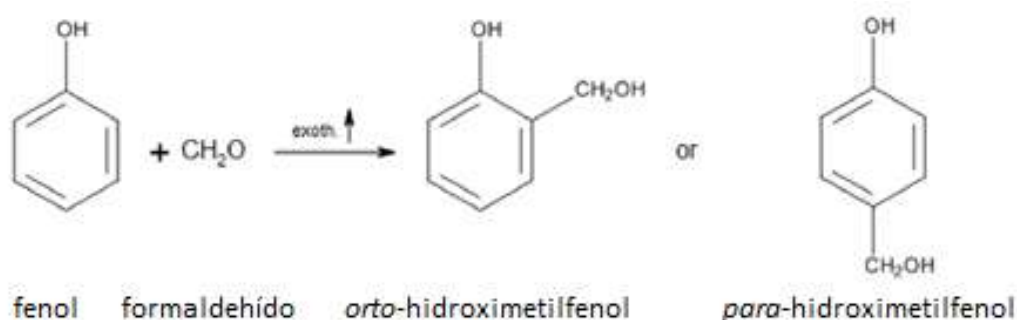


Figura 28. Reacción del fenol con formaldehído

Según lo revisado en Dunky y Niemz (2002) la metilación es un proceso exotérmico fuerte, es por eso que la adición de formaldehído se deba hacer en forma lenta. Subsecuentemente la policondensación ocurre cuando la temperatura encima de 60°C y conduce a oligómeros. Dependiendo de los grupos funcionales que están reaccionando, diferentes dímeros pueden ser formados en la segunda etapa de reacción.

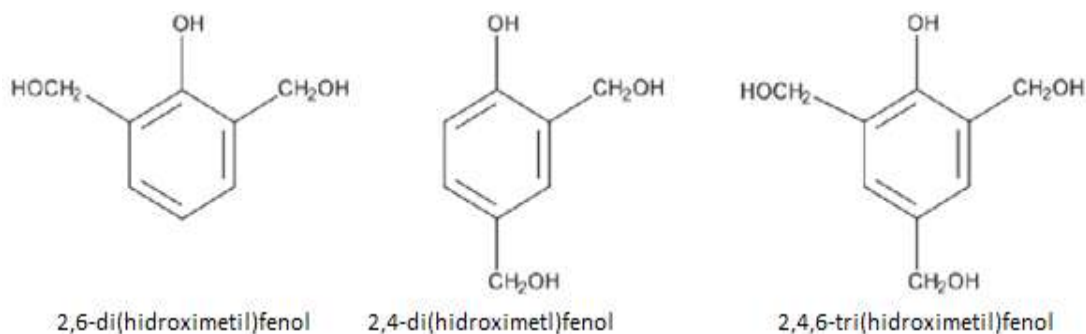


Figura 29. Estructuras adicionales de fenol metilado: mono, di y tri metilados fenólicos.

Como se muestra en la Figura 30 los (hidroximetil) fenoles pueden reaccionar con un segundo compuesto el cual todavía tiene una posición en su anillo sin reaccionar de una segunda molécula formando un puente entre los dos monómeros (Cristiansen y Gollob, 1985).

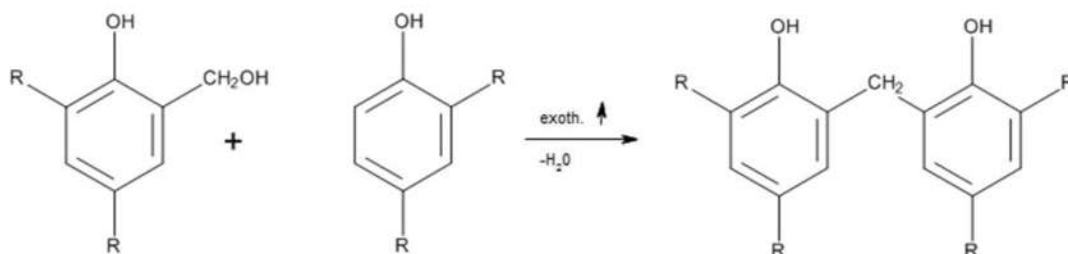


Figura 30. Muestran los posibles derivados mono, di-y tri metilados fenólicos

Si dos grupos hidroximetil están reaccionando, un enlace etérico puede ser formado por lo cual agua es eliminada como se muestra en la Figura 31.

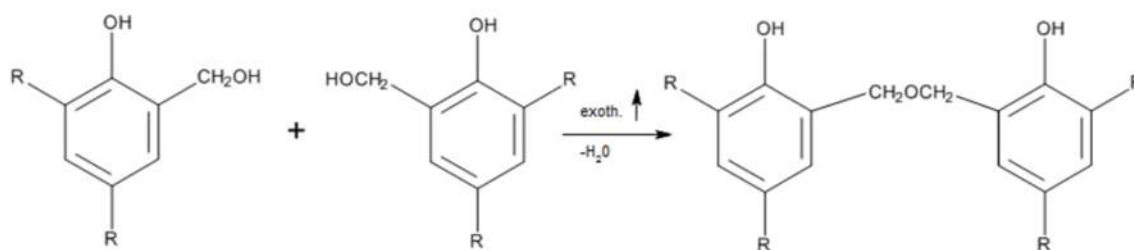


Figura 31. Muestran la formación de dímeros fenólicos unidos por puentes de metileno.

Alternativamente una mezcla de agua y formaldehído es separada donde fenoles están conectados vía un puente metileno como se muestra en la Figura 32). Usualmente enlaces etéricos son formados bajo condiciones neutras o acidas y apenas presente bajo condiciones alcalinas (Cristiansen y Gollob, 1985).

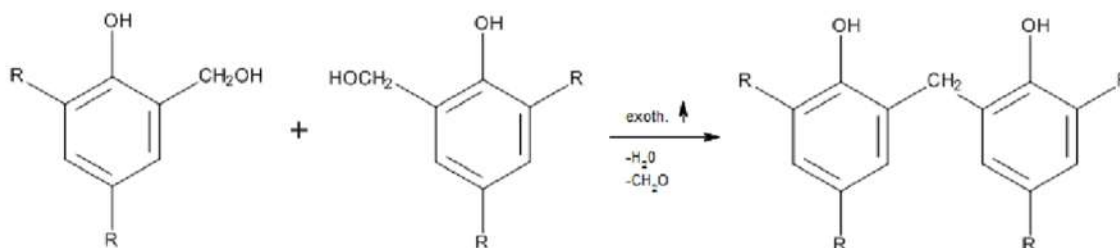


Figura 32. Muestran la reacción de restos fenólicos iguales que conducen a un puente de metileno.