

EVALUACIÓN DEL CURADO DE RESINAS FENÓLICAS TIPO NOVOLACA MODIFICADAS CON LIGNINA POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Juan David Martínez^{1,2*}, Catalina Gómez², Daniel Restrepo², Piedad Gañán¹y

- ✓ Este artículo forma parte del “Volumen Suplemento” **S1** de la *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales (RLMM)*. Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso “X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)” celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del X IBEROMET, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La RLMM no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las “Instrucciones para Autores” establecidas por la RLMM para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del X IBEROMET.

EVALUACIÓN DEL CURADO DE RESINAS FENÓLICAS TIPO NOVOLACA MODIFICADAS CON LIGNINA POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

Juan David Martínez^{1,2*}, Catalina Gómez², Daniel Restrepo², Piedad Gañán¹

1: Grupo de Investigación sobre Nuevos Materiales, Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín, Colombia

2: Facultad de Ingeniería Química, Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín, Colombia

* E-mail: juan.martinez@upb.edu.co

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009

Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html

Resumen

El fenol es una materia prima costosa y tóxica derivada de la industria petrolera, por estas razones, es necesario buscar alternativas para reemplazarlo. La lignina representa una buena elección, especialmente en resinas fenólicas obtenidas de la policondensación entre el formaldehído y un exceso de fenol. Como técnica analítica para el estudio del curado se usó la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Dentro de las muestras evaluadas se encuentra una resina fenólica sin modificar (PF) y cuatro ligno-novolacas (novolaca modificada). Las muestras corresponden a: lignina aislada a pH4 (PFL), lignina aislada a pH2 (PFLpH2), lignina fenolada (PFLFen) y lignina desmetilada (PFLDes). Las muestras fueron curadas empleando diferentes condiciones de HMTA. Los análisis de curado realizados incluyen las curvas de conversión. De acuerdo con estos resultados no se apreciaron significativas variaciones en la conversión final de la muestra PFLFen respecto a la PF. Mientras que en los demás casos hay reducciones de la conversión. De otro lado se aprecia para todas las muestras, que a mayores valores de HMTA se registra una reducción en la evolución de la conversión.

Palabras Claves: *Novolaca, Lignina, FTIR, Curado*

Abstract

Phenol is an expensive and toxic raw material derived from petroleum, for these reasons, it's necessary to take a look for alternative materials in order to replace it. Lignin represents a good choice, especially in phenolic resins obtained from the polycondensation reaction between formaldehyde and an excess of phenol. As an analytical technique for the curing study, the Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) was used. Unmodified novolac resin (PF) and four lignin modified resins were analyzed. Lignin modified resins correspond to: lignin isolated at pH4 (PFL), lignin isolated at pH2 (PFLpH2), phenolated lignin (PFLFen) and demethylated lignin (PFLDes). Samples were cured at two different concentrations of HTMA. Curing analysis includes conversion curves. According with these results, non-significant variations on final conversion of PFLFen respect to PF were observed. For other resin samples, reductions on the final conversion were observed. On the other hand for all samples, when the weight percentage of HMTA increases reductions on the cure conversion were observed.

Keywords: *Novolac, Lignin, FTIR, Cure.*

1. INTRODUCCIÓN

Las resinas fenólicas son polímeros termorrígidos, que se obtienen por una reacción de policondensación entre el fenol y el formaldehído. Estas resinas tienen gran uso a nivel industrial puesto que proporcionan características fundamentales en diferentes aplicaciones, tales como elevada estabilidad térmica, dureza,

resistencia a los esfuerzos y resistencia a la humedad. Estas resinas fueron las primeras resinas termorrígidas comercialmente sintetizadas a partir de sustancias de bajo peso molecular y fueron producidas por primera vez hace alrededor de cien años por el científico Leo Meckeland, sin embargo solo se empezó a utilizarse comercialmente mucho después [1]. Debido a su bajo costo, estabilidad

dimensional, resistencia al envejecimiento, a la alta tensión y al fuego, se ha encontrado en ellas una variedad de usos, especialmente en recubrimientos (pinturas), adhesivos, compuestos de moldeo, abrasivos, laminados, aislantes y en un gran número de diversas aplicaciones [2].

Las oscilaciones en el precio del petróleo hacen que estas resinas pueden llegar a ser productos muy costosos, debido al uso del fenol, el cual es un compuesto aromático altamente tóxico, derivado del petróleo. Por esta razón las actuales investigaciones apuntan al uso de productos naturales como sustitutos parciales del fenol con lo que se obtienen beneficios ambientales y económicos [1]. Se ha encontrado que la lignina, es un producto natural que resulta adecuado para la sustitución parcial de fenol en las resinas fenólicas debido a su:

- Similitud entre grupos funcionales
- Gran disponibilidad
- Bajo costo

La lignina se define como un compuesto de estructura amorfo, polifenólico que resulta de la copolimerización de tres monómeros fenilpropánicos como son los alcoholes coniferilo, sinapílico y *p*-cumarilo. Estas estructuras están unidas por cadenas del tipo éter (β -o-4, α -o-4, 4-o-5) y enlaces carbono-carbono [3]. Este compuesto es después de la celulosa, el polímero orgánico más abundante en las plantas. Se puede obtener como un subproducto de la industria papelera. La heterogeneidad de la lignina depende de las especies de las plantas de la cual proviene, el proceso de pulpeo para ser separada de la celulosa y los medios por los cuales es recuperada del licor de pulpeo [4].

El uso de la lignina como sustituto parcial del fenol en producción de resinas fenólicas tiene diferentes aplicaciones, tales como, manufactura de tableros aglomerados, pastas de frenos, laminados de madera contrachapada, entre otras [4-7]. La idea de utilizarla como sustituto parcial del fenol en resinas fenólicas no es nueva, actualmente se desarrollan múltiples investigaciones dirigidas a la optimización de variables de manufactura, tales como relación molar fenol-formaldehído, catalizador-fenol y porcentaje óptimo de sustitución de fenol por lignina [4].

Existen dos tipos de resinas fenólicas, las novolacas y los resoles las cuales se diferencian por las condiciones a las que se lleva a cabo la reacción. Los *resoles* se caracterizan porque la relación molar

de fenol formaldehído es menor a 1; su síntesis se lleva a cabo generalmente en medio básico y usan catalizadores básicos en la reacción de polimerización. Las *novolacas* se obtienen por la reacción de policondensación entre el formaldehído y el fenol en medio ácido, con exceso de este último. La reacción se da en dos etapas simultáneas. En la primera etapa se protona el metilenglicol para formar el ión hidroximetilencarbonio, que actúa como agente hidroxiaquilante reaccionando con el fenol en posiciones orto y para. Se produce un intermedio de transición el ión carbonio, que se transforma en una mezcla de isómeros del dihidroxifenilmetano del tipo: o-p', p-p' y p-p'. En la segunda etapa, (etapa de curado) se adiciona un agente de curado (generalmente HMTA) para que el prepolímero policondense y forme una resina termorrígida [8].

La mayoría de las técnicas analíticas que permiten el estudio de las reacciones de curado brindan poca información debido a su complejidad y al alto nivel de entrecruzamiento que presentan las resinas curadas, lo cual las hace infusibles e insolubles. Con el fin de ampliar los conocimientos que se tienen sobre esta etapa se han realizado estudios de esta etapa mediante un sin número de técnicas tales como DSC, TGA, DMA, DMTA, NMR, entre otras [2,8-9]. Una técnica analítica que hasta ahora no ha sido utilizada en el estudio de novolacas modificadas con lignina es la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier y aunque ha sido poco utilizada en el estudio de novolacas ha arrojado resultados y útiles tanto en el estudio del prepolímero y sus reacciones de formación [10]; como en el proceso de curado [11-13].

El objetivo fundamental de este trabajo consiste en estudiar el proceso de curado de las resinas fenólicas tipo novolacas modificadas con lignina, utilizando FTIR. Se profundizó sobre la incidencia que tiene la lignina dentro de la formulación y sobre el efecto que tiene el incremento del agente de curado, HMTA. Finalmente, se construyeron las curvas de conversión versus tiempo de curado.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Licor Negro

El licor negro del que se extrajo la lignina empleada en este proceso es proveniente de un proceso de pulpeo alcalino del bagazo de caña de azúcar que se lleva a cabo en una empresa del sector papelero colombiano. La idea de usar este residuo se debe a

la facilidad de su consecución, su utilización en el medio nacional y el impacto ambiental que éste provoca.

2.1.1 Extracción de la Lignina

El licor negro contiene aparte de la lignina, hemicelulosas (altas en sacarosa), extractos (grasas, ceras, alcoholes, fenoles, ácidos aromáticos, aceites esenciales, oleorresinas, esteroides, alcaloides y pigmentos colorantes), minerales y otros compuestos inorgánicos [14]. El método de extracción de la lignina para este caso consiste en adicionar al licor negro ácido sulfúrico hasta alcanzar el pH requerido (pH=4 y pH=2) para obtener un precipitado que posteriormente se seca y se lava, con el fin de lograr un producto libre de sales minerales y azúcares. La precipitación ácida se fundamenta en que la lignina, es soluble en agua en medio alcalino, pero insoluble en medio ácido [15].

Para efectuar la extracción, inicialmente se realizó una acidificación del licor negro con H₂SO₄ 2N desde un pH alcalino hasta el pH deseado con el fin de obtener lignina y un precipitado. La lignina obtenida de la precipitación ácida se secó en un equipo por atomización (*Spray Dryer*) piloto, marca *Vibrasec* de una capacidad de hasta 2.5L/h de evaporación de agua, con el fin de obtener la lignina en polvo. Según lo menciona Sun [16], en este instante la lignina esta principalmente constituida de azúcares tales como glucosa, xilosa, arabinosa, galactosa y ramosa y algunas sales minerales de sodio, calcio y magnesio, además puede llegar a contener sulfatos por la presencia del ácido sulfúrico. De modo que, la lignina se lavó, hasta el punto en que el líquido sobrenadante tuviera una conductividad eléctrica similar a la del agua (60 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ aproximadamente a 640 mmHg y 25°C). Después, se secó a 60 °C en un horno de laboratorio *convencional thermolab*, referencia *TH 115*, serie *40402*. Finalmente se molió y tamizó (malla 200) para obtener un polvo lo suficientemente fino que favorezca la solubilidad en las diferentes materias primas, principalmente en el fenol.

2.2 Modificación Química de la Lignina

Para pensar en la lignina como un compuesto sustituto del fenol en la formulación de novolacas es necesario incrementar su reactividad, con el fin de obtener resinas con propiedades comparables o superiores a las de la resina tradicional, por tal razón la lignina empleada en este proyecto se modificó estructuralmente por fenolación y desmetilación.

2.2.1 Fenolación

La lignina puede reaccionar con el formaldehído y la HMTA, en las posiciones insustituídas del anillo aromático y otros sitios activos, pero su capacidad de condensarse consigo misma y con las resinas PF está limitada, logrando remplazar únicamente hasta un 20% del fenol en las resinas PF [4]. Dentro de las principales alternativas para mejorar su reactividad se encuentra la fenolación. En esta reacción, la lignina reacciona con fenol en un medio ácido para formar un aducto, siendo este el que luego entra a reaccionar con el formaldehído [17].

En este proyecto se siguió el método de fenolación propuesto por Vázquez et al. [4], en el que la lignina es fenolada durante 1,5 horas a 125 °C, en un medio ácido, en este caso ácido oxálico. Se trató de que la relación fenol/lignina usada fuera pequeña debido a la poca solubilidad de la lignina en el fenol.

Inicialmente el fenol se calentó hasta 50 °C, luego se le adicionó la lignina lentamente, con agitación continua, hasta que esta se disolviera por completo. Una vez terminada la adición de la lignina se comenzó la adición del ácido oxálico y se calentó la mezcla hasta 125 °C, por 1,5h. Una vez obtenida la muestra se almacena a 4 °C. Varias muestras de lignina fueron fenoladas variando la relación fenol/lignina entre 9:1 y 5:5, con un 2% de ácido oxálico (basados en la cantidad de lignina)

2.2.2 Desmetilación

La desmetilación mejora la reactividad de la lignina al potenciar las posiciones *orto* y *para* respecto al anillo aromático mediante una rotura, en medio ácido, de los grupos metoxilo generando así nuevos grupos hidroxilo fenólicos en la molécula.

En esta investigación se siguió el método de desmetilación propuesto por Velásquez et al. [15], el cual consiste en dispersar 1 g de lignina en 200 ml de agua y 5 ml de dicromato al 0,033 M., luego se dejó reaccionar por un tiempo aproximado de 48 h, para luego llevarla a un pH hasta 4 con ácido acético y por último se precipitó con ácido sulfúrico al 50 % hasta alcanzar un pH de 2.

2.3 Elaboración de Resinas

Se elaboraron dos tipos de resinas, una sin lignina la cual se utilizó como resina de referencia y la otra con un 10% de sustitución del fenol por diferentes clases de lignina. La tabla 1 muestra la totalidad de las resinas elaboradas y su respectiva nomenclatura.

Tabla 1. Nombre y nomenclatura de las resinas elaboradas

<i>Nombre de la Resina o Compuesto</i>	<i>Nomenclatura</i>
Hexametilentetramina	HMTA
Lignina pH 4	L4
Lignina pH 4 Desmetilada	L4Des
Resina Fenólica de referencia	PF
Resina Fenólica de referencia con 8.5% de HMTA a t min de curado	PFHt
Resina Fenólica de referencia con 10% de HMTA a t min de curado	PF10Ht
Resina con 10% Molar de lignina a pH 4 + 8.5% HMTA a t min de curado	PFLHt
Resina con 10% Molar de lignina a pH 4 + 10% HMTA a t min de curado	PFL10Ht
Resina con 10% Molar de lignina a pH 2 + 8.5% HMTA a t min de curado	PFLpH2Ht
Resina con 10% Molar de lignina a pH 2 + 10% HMTA a t min de curado	PFLpH210Ht
Resina con 10% Molar de lignina Desmetilada a pH 4 + 8.5% HMTA a t min de curado	PFLDesHt
Resina con 10% Molar de lignina Desmetilada a pH 4 + 10% HMTA a t min de curado	PFLDes10Ht
Resina con 8.5% Molar de lignina Fenolada a pH 4 + 10% HMTA a t min de curado	PFLFenHt
Resina con 10% Molar de lignina Fenolada a pH 4 + 10% HMTA a t min de curado	PFLFen10Ht

t: representa el tiempo de curado y toma valores de 0, 2, 6, 15, 30, 60 min.

2.3.1 Elaboración de la resina de referencia

Este prepolímero se preparó por reacción de un exceso de fenol con el formaldehído y en presencia del catalizador ácido, en un reactor de polimerización piloto de un galón de capacidad.

Se cargó al reactor el fenol, el catalizador y se inició la adición lenta del formaldehído, dejando reaccionar el sistema en total reflujo durante aproximadamente 2h. Por último, se realizó la destilación del producto secundario de condensación principalmente agua, hasta lograr que la temperatura de fusión del prepolímero medida por el método de capilaridad se encontrara por encima de los 70 °C.

2.3.2 Elaboración de la Resina Modificada con Lignina

Inicialmente se cargó en el reactor el fenol y se calentó hasta 50 °C. Pasado este tiempo se inició la adición de la lignina dependiendo del tipo de resina que se fuera a elaborar, con continua agitación dentro del reactor para favorecer su disolución. Posteriormente se continuó con el procedimiento mencionado en el numeral 2.4.1.

2.4 Curado de las Resinas

El curado se realizó mediante la reacción de las resinas con 8,5% y 10% de HMTA a 154 °C [11], ya que la reacción de curado alcanza mayores rendimientos para un rango entre de 9% y 10% de HMTA tal como lo indica Know et al. [18]. Para el curado de las resinas se cambió tanto el porcentaje de HMTA como el tiempo de curado tal como lo muestra la tabla 1. Una vez curadas las muestras se maceraron en un mortero de ágata para ser analizadas en un FTIR 1600, usando ATR a 32 barridos en un rango de 400 a 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} .

2.5 Evaluación del Curado.

Si la resina no se encuentra curada, será soluble en un solvente tal como acetona (Zhang, Xiaoqing y otros, 1997), teniendo en cuenta esto el curado de las resinas fue evaluado mediante una prueba de solubilidad de estas en acetona CH_3COCH_3 al 99.8% de pureza y densidad de 0,79 kg/l. Se pesaron 0,5 g cada una de las resinas curadas durante 60 min los cuales se adicionaron a 20 g de acetona siguiendo el proceso de disolución de cada una de estas mediante la toma de fotografías en 0 min, 2 min, 6 min, 15 min, 30 min y 60 min de contacto para cada una de las resinas.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

La reacción de curado empieza entre 90 y 120 °C [2], lo que explica que la disminución en las vibraciones de los espectros solo empiece a notarse pasados unos minutos de reacción, siendo estos los minutos necesarios para que la muestra alcance dicha temperatura.

En la figura 1 se presentan los espectros de curado de todas las resinas para un 8,5% y un 10% de HMTA, todos muestran vibraciones comunes tales como un ancho hombro alrededor de 3200 y 3400 cm^{-1} , el cual es atribuido a los estiramientos del enlace $-\text{OH}$, pequeñas vibraciones alrededor de 3060 y 2900 cm^{-1} asociados al estiramiento del

enlace $-CH$ del anillo fenólico y al estiramiento CH de los puentes metilénicos ($-CH_2-$) entre anillos aromáticos. Una señal alrededor de 1600 cm^{-1} la cual es característica de la elongación del enlace $C=C$ en el anillo aromático, un pico alrededor de 1500 cm^{-1} ocasionadas por la vibración del anillo aromático y las sustituciones en las posiciones orto y para del anillo fenólico, vibraciones en las regiones de $753-794$, $820-855$, y $912-917\text{ cm}^{-1}$ las cuales pueden ser asignadas a las sustituciones orto, para del anillo aromático y la deformación del anillo aromático respectivamente, una banda alrededor de 1008 cm^{-1} que se atribuye a la vibración de grupos aminos presentes en los intermedios que se generan durante la reacción de curado, debido a la mezcla entre el prepolímero y la HMTA.

Bajos porcentajes de hexametilentetramina favorecen un menor pH y una alta reactividad del sistema hacia la formación de intermediarios iniciales en la reacción de curado [2]. Este bajo valor de pH también es benéfico para desencadenar reacciones de descomposición en los intermediarios iniciales. Por esta razón es posible decir que una menor cantidad de HMTA favorece el curado, debido a que aumenta la cantidad de puentes metilénicos formados a menores temperaturas en la resina después de curar. Si se compara el comportamiento en el tiempo de los espectros de las resinas PF, PFL y PFLFen para ambos porcentajes de HMTA se observa un mayor cambio en la altura de los picos para las resinas con 8,5% de HMTA, además de esto, las curvas de conversión de la figura 2 muestran que estas resinas alcanzan porcentajes de curado más elevados para un 8,5% de HMTA que para un 10% de HMTA por lo que es posible decir que el curado de estas resinas se ve favorecido a bajos porcentajes de HMTA.

Las resinas PF y la resina PFL muestran comportamientos semejantes al inicio de la reacción, esta alcanza altos porcentajes de curado para las resinas con 10% de HMTA, pero luego la resina con 8,5% de HMTA la sobrepasa alcanzando al final conversiones mucho más altas. Una explicación de esto es que la resina con 8,5% de HMTA forma más intermedios iniciales que la resina con un 10% de HMTA, por lo que en un principio la resina con 8,5% no presenta un rápido avance.

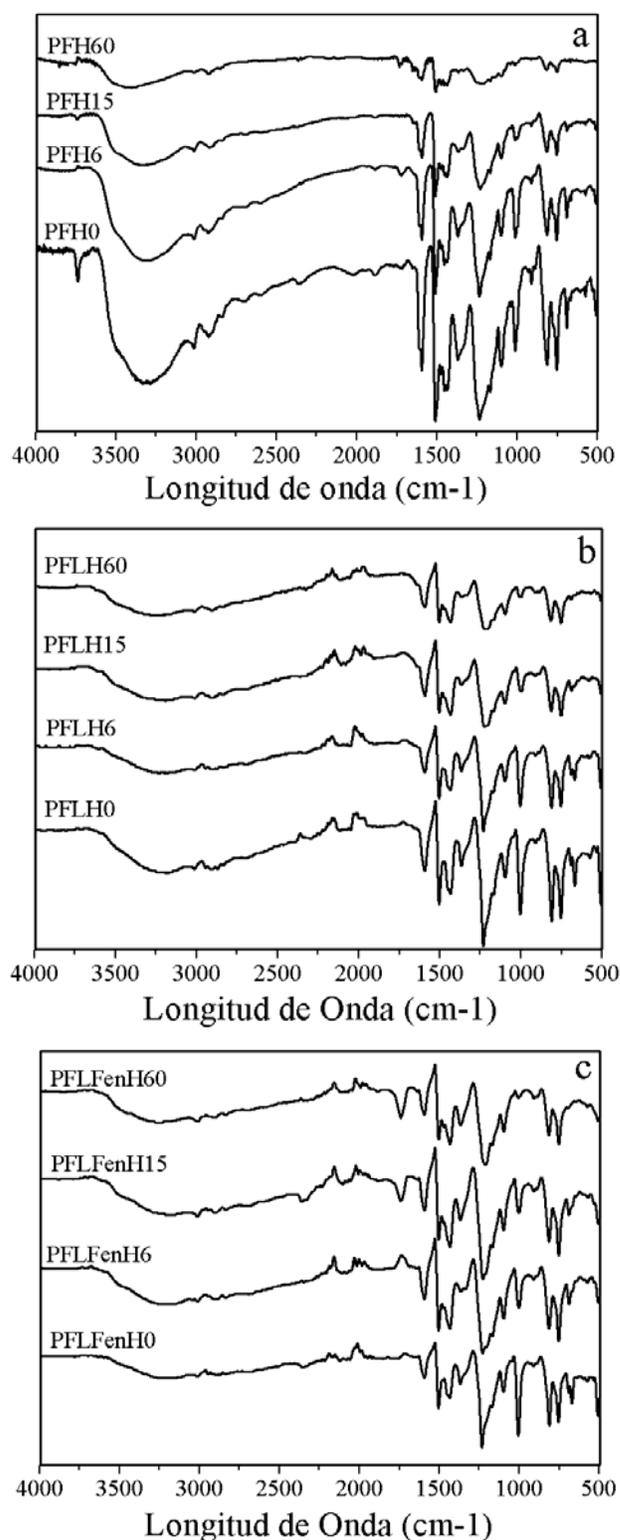


Figura 1. Espectros de curado de las resinas fenólicas. (a) Resina de referencia (PF), (b) Resina PFL, (c) Resina PFLFen.

En general, las resinas modificadas con lignina alcanzaron conversiones comparables con las alcanzadas por la resina sin modificar. La resina que más se acercó a esta fue la que tenía lignina fenolada. La resina PFH alcanzó un 99,73% de conversión en 60 min, mientras que la resina PFLFenH alcanzó un 99% de conversión también en 60 min. Sin embargo, sería necesario evaluar si las propiedades finales son comparables con las de la novolaca sin modificar.

La resina modificada con lignina pH4 alcanzó un porcentaje de curado apreciable con 8,5% de HMTA. Sin embargo, la lignina pH2 no alcanzó porcentajes de curado comparables con los alcanzados por la resina sin modificar. La diferencia que existe entre estos dos tipos de lignina es que la lignina pH2 tiene un contenido de polisacáridos más bajo que la lignina pH4, por lo que es posible afirmar que estos tienen un efecto positivo sobre la reacción de curado.

Además el que el solvente diluya la resina depende principalmente del grado de curado que haya alcanzado la resina, cuando la temperatura de curado alcanza los 120 °C se tiene cierto nivel de entrecruzamiento en la molécula de la novolaca, y aproximadamente un 50% de la muestra curada puede ser disuelta. Cuando la resina alcanza los 135 °C la resina se hace menos soluble en la acetona y solo algunas especies de pequeño tamaño molecular tales como (HOCH₂OCH₂OH y HOCH₂OH) permanecen en solución [2]. Las resinas PFH, PF10H, PFLDesH, PFLH PFLFenH y PFL10H no se disolvieron en la acetona lo que corrobora físicamente que estas resinas alcanzaron un grado de curado apreciable. Si se observan sus espectros es posible ver que las vibraciones alrededor de 753-794 cm⁻¹, 820-855 cm⁻¹, las cuales son características de las posiciones reactivas *orto* – *para*, disminuyen con el tiempo de curado lo cual se debe a que la disponibilidad de estas posiciones disminuye al aumentar el curado de las resinas.

4. CONCLUSIONES

La resina PFLFenH alcanzó una conversión de curado del 99% en 60 min y del 98% en 30 min. La resina PFLFen10H alcanzó una conversión del 68% en los mismos 60 min, aunque para esta última resina no es posible afirmar si esta es la conversión máxima que puede alcanzar o si es posible que alcance una conversión superior en más tiempo.

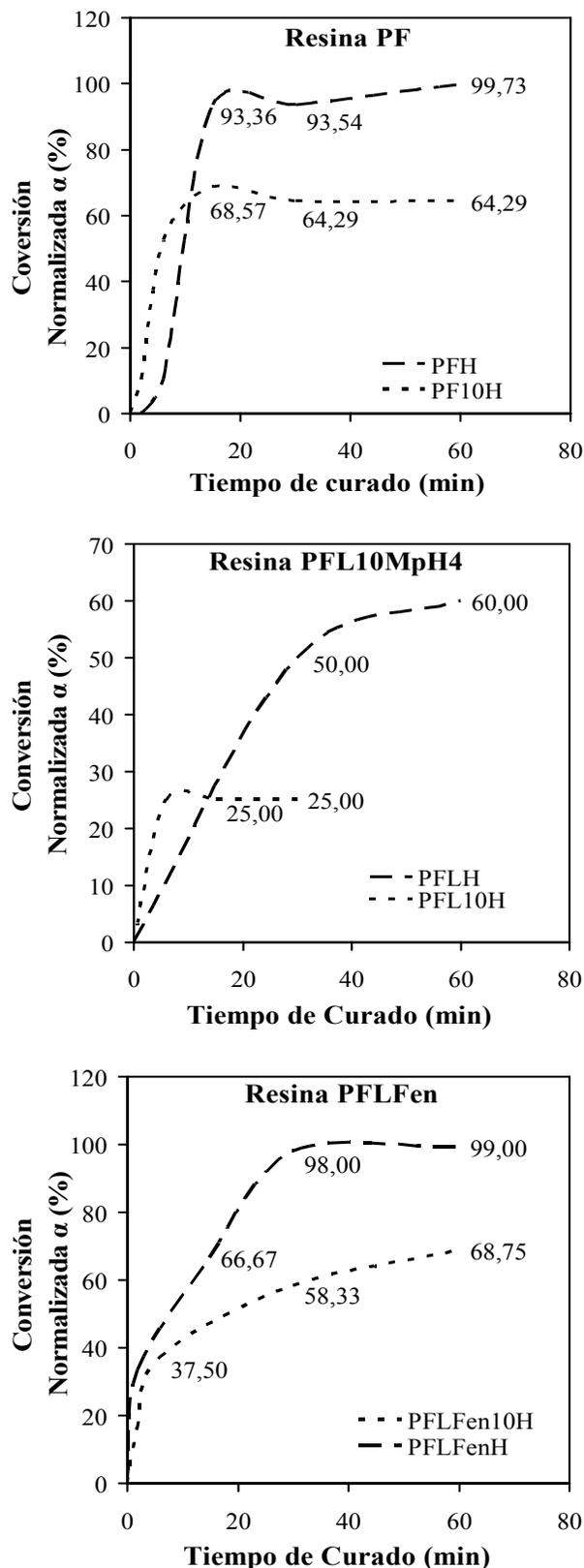


Figura 2 Curvas de conversión en las reacciones de curado de las resinas fenólicas

El porcentaje de curado alcanzado por la resina PFLFenH es bastante alto, casi igual al alcanzado por la novolaca sin modificar, lo que demuestra que esta resina es la que más se ajusta a la resina de referencia. Sin embargo, no es posible afirmarlo sin antes realizar pruebas que permitan conocer cómo son sus propiedades fisicoquímicas y sus propiedades mecánicas respecto a las de la resina de referencia, por tanto estudios complementarios son requeridos.

Si se comparan los porcentajes de curado de todas las resinas exceptuando la resina modificada con lignina desmetilada es posible ver que a medida que aumenta el porcentaje de HMTA el porcentaje de curado alcanzado disminuye.

El uso de la espectroscopia infrarroja en el análisis de los procesos de curado de resinas resulta una poderosa herramienta para la evaluación cualitativa de dichas etapas, dilucidando grupos funcionales propios de cada etapa o que bien, que están presentes durante el proceso global. Esta técnica puede emplearse como punto de partida para un análisis cuantitativo.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimientos al CIDI por el apoyo financiero para el desarrollo del presente trabajo.

6. REFERENCIAS

- [1] Settle F. *Handbook of instrumental Techniques for analytical chemistry*. New Jersey: Prentice Hall, 1997.
- [2] Zhang X, Looney M, Solomon D. *Polymer*. 1997; 38 (23): 5835–5848.
- [3] El Mansouri N, Salvadó J. *Industrial Crops and Products*. 2006; 24: 8-16
- [4] Vázquez G, González S, Freire, Antorrena, G. *Bioresource*. 1997; 97: 191-198.
- [5] Nair C. *Progress in Polymer Science*. 2004; 29: 401-498
- [6] Gonçalves A, Benar P. *Bioresource Technology*. 2001; 79:103-111.
- [7] Khan M, Ashraf S, Malhotra P. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. 2004; 24: 485-493.
- [8] Pérez, J. *Estudio del Curado de Resinas Lignonovolacas: Propiedades Termodinámicas de los Productos Curados*. Tesis Ph.D. Madrid (España).Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas, 2005.
- [9] Park B, Riedl B, Hsu E, Shields J. *Polymer*. 1999; 40: 1689-1699.
- [10] Poljanšek I, Krajnc M. *Acta Chim. Ljubljana*. 2005; 52: 238-244.
- [11] Choi M, Chung I, Lee J. *Chem Mater. Korea*. 2000; 12: 2977- 2983.
- [12] Sojka S, Wolfe R, y Guenther G. *Polymer*. 1997; 38: 1539-1543.
- [13] Rama M, Alwan S, Scariah K, Sastri K. *Journal of Thermal Analysis*. 1997; 49: 261-268.
- [14] Demers P, Teschke K. *Industria del papel y de la pasta de papel*. [en Línea]. [Citado 28-feb-2008]. Disponible en internet: <http://www.mtas.es/insht/EncOIT/pdf/tomo3/72.pdf>>
- [15] Velazquez J, Garcés B, Bautista C, Alzate A, Zapata S. *Ingeniería Química*. 2003; 24: 66-74.
- [16] Sun R, Tomkinson J, Bolton J. *Polymer Degradation and Stability*. 1998; 63: 195-200.
- [17] Nada A, Yousef M, Shaffei K, Salah A. *Lignin from waste black liquors – II: different lignins in phenol formaldehyde resin*. [en línea]. [Citado: 28 Feb. 2008]. Disponible en internet: <http://www2.mcb.co.uk/mcbrr/prt.asp>>
- [18] Knop A, Pilato L. *Phenolic Resins. Chemistry, Applications and Performance*. 2da Ed. New York (EE.UU): Springer-Verlag, 1985. 313 p