



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

**EVALUACION DE LA RESISTENCIA A LA  
ABSORCIÓN DE AGUA, ATAQUE DE TERMITAS  
Nasutitermes corniger Y PROPIEDADES  
MECÁNICAS DE UN MATERIAL  
LIGNOCELULÓSICO**

Tesis que presenta

MILTON JIMÉNEZ FRANCISCO

En opción al título de

**MAESTRO EN CIENCIAS  
MATERIALES POLIMÉRICOS**

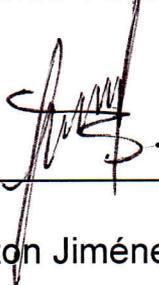
Mérida, Yucatán, México  
Julio de 2015



## DECLARACION DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de materiales y métodos experimentales, los resultados y discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el periodo que se me asigno para desarrollar mi trabajo de tesis, en las unidades y laboratorios del centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la ley federal del derecho de autor y la ley de la propiedad industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho centro de investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de los correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al centro de Investigación Científica, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Mérida Yucatán, México; a 29 de Junio de 2015



---

Milton Jiménez Francisco





## **RECONOCIMIENTO**

**Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis titulado:**

**EVALUACION DE LA RESISTENCIA A LA ABSORCIÓN DE AGUA, ATAQUE DE TERMITAS *Nasutitermes corniger* Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE UN MATERIAL LIGNOCELULÓSICO**

**Perteneciente al programa de maestría en Ciencias (Materiales Poliméricos) del centro de investigación científica de Yucatán, A.C. fue realizado en los laboratorios de la Unidad de Materiales bajo la dirección del Dr. José Gonzalo Carrillo Baeza.**

***Atentamente,***

---

***Dr. Manuel Martínez Estévez***

***Director de Docencia***

***Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.***



## Agradecimientos

Expreso mi agradecimiento al Departamento de Materiales del Centro de Investigación Científica de Yucatán por poner a mi disposición su capital humano y científico para poder continuar con mi preparación profesional, al Dr. José Gonzalo Carrillo Baeza por su tiempo, recomendaciones, sugerencias, comentarios y supervisión en la dirección del proyecto.

Agradezco al comité de revisión: A.I.: Dr. Ricardo Herbé Cruz Estrada, A.E.: Dr. Emilio Pérez Pacheco, R.I.: Javier Guillén Mallete y R.E.: Felipe Augusto Carrillo Sánchez, por su apoyo protocolario en la revisión del trabajo de tesis.

Agradezco al M.C. Ricardo Gamboa Castellanos por la ayuda técnica determinante para la culminación de este proyecto.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de maestría que me ha dado la oportunidad de crecer personal y profesionalmente.

A mis amigos y compañeros del posgrado que me han acompañado y compartido este periodo de mi preparación profesional, muchas gracias.

Milton Jiménez



## ÍNDICE

GLOSARIO	iv
LISTADO DE TABLAS	vi
LISTADO DE ABREVIATURAS	vii
LISTADO DE FIGURAS	viii
RESUMEN.....	1
ABSTRACT	3
INTRODUCCIÓN.....	5
Hipótesis	8
Objetivo general.....	8
Objetivos específicos	8
CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES.....	9
1.1 Papel	9
1.2 Composición química del papel.....	11
1.3 Propiedades físicas del papel	13
1.3.1 Gramaje.....	14
1.3.2 Espesor (calibre)	14
1.3.3 Densidad.....	15
1.3.4 Contenido de humedad	16
1.3.5 Capacidad de absorción de agua.....	18
1.4 Propiedades mecánicas del papel	19
1.4.1 Propiedades mecánicas a tensión.....	20
1.4.2 Propiedades mecánicas a compresión	27
1.4.3 Propiedades mecánicas a rasgado.....	33
1.5 Factores que afectan las propiedades mecánicas del papel	36
1.6 Procesos de recubrimiento para papel.....	38
1.7 Sistemas poliméricos empleados como recubrimientos en la industria del papel	40
1.7.1 Polímeros naturales.....	40
1.7.2 Recubrimientos no convertibles	41
1.7.2.1 Resinas alquídicas.....	42
1.7.2.2 Resinas fenólicas	46
1.7.3 Recubrimientos convertibles.....	49
1.7.3.1 Látices	50
1.8 Poliestireno reciclado como alternativa de recubrimiento.....	54
1.9 El limoneno como biosolvente versátil proveniente de fuentes	

renovables.....	58
1.10 Factores que influyen en el tipo de adhesión de recubrimientos aplicados sobre sustratos lignocelulósicos.....	59
1.11 Biología y ecología de las termitas en México.....	62
1.12 Normatividad existente para la evaluación de la resistencia de materiales lignocelulósicos ante la degradación por ataque de termitas.	68
CAPÍTULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS.....	70
2.1 Materiales.....	70
2.2 Obtención de los materiales compuestos.....	74
2.3 Caracterización física y mecánica de los materiales compuestos...	76
2.3.1 Determinación del gramaje y medición de espesores.....	76
2.3.2 Absorción de agua.....	77
2.3.3 Prueba mecánica a tensión	78
2.3.4 Prueba mecánica a compresión por aplastamiento de anillo (RCT).....	80
2.3.5 Prueba mecánica de rasgado.....	83
2.4 Ensayo de degradación biológica por ataque de termitas <i>Nasutitermes corniger</i> .....	84
CAPITULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	89
3.1 Efecto de las resinas en la obtención de los materiales compuestos.....	89
3.2 Efecto de las resinas en el gramaje y espesor de los materiales compuestos.....	93
3.3 Efecto de las resinas en las propiedades a tensión de los materiales compuestos.....	98
3.4 Efecto de las resinas en las propiedades a compresión de los materiales compuestos.....	105
3.5 Efecto de las resinas en las propiedades a rasgado de los materiales compuestos.....	111
3.6 Comparación de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos representativos.....	117
3.7 Efecto de las resinas en la resistencia a la absorción de agua de los materiales compuestos.....	119
3.8 Efecto de las resinas en la resistencia a la degradación por ataque de termitas de la especie <i>Nasutitermes corniger</i> , de los materiales compuestos.....	124

CONCLUSIONES.....	134
PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES.....	138
BIBLIOGRAFÍA.....	139

## GLOSARIO

**Acicalamiento:** Acción y efecto de adornar, limpiar y arreglar algo.

**Ápteras:** Adjetivo que se aplica a la especie o grupo animal que carece de alas.

**Atomización:** Formación de pequeñas gotas de líquido en el proceso de aplicación de un recubrimiento. La atomización usualmente se origina por la turbulencia en una corriente de aire o de una repentina caída de presión.

**Calibre:** Término empleado para expresar el espesor de una hoja de papel

**Densidad aparente:** Peso (masa) por unidad de volumen de una hoja de papel obtenida al dividir el gramaje por el calibre (espesor).

**Deposición:** Proceso por el que una especie química en disolución se deposita sobre una superficie.

**Esclerotizado:** Adjetivo que se aplica a un tejido u órgano endurecido por la formación de escleroproteínas.

**Escleroproteínas:** Son proteínas simples que forman parte de las estructuras tisulares, poseen una estructura fibrosa, son insolubles en agua y disolventes orgánicos. Son todas proteínas animales, constituyen los tejidos de sostén del organismo de los vertebrados.

**Espreado:** Término empleado en la industria de recubrimientos y se refiere a la atomización de una sustancia empleando una corriente de aire que pasa a través de un disco giratorio o boquilla de pulverización (esprea). El proceso se realiza utilizando un dispositivo que emplea aire de alta presión, comúnmente

conocido como pistola para rociar.

**Gramaje:** (peso básico) es el peso de una unidad de área de papel o cartón determinada por un método de ensayo normalizado.

**Lucífugos:** Adjetivo que se aplica a los organismos que huyen de la luz.

## LISTADO DE TABLAS

	Pág.
CAPÍTULO I	
Tabla 1.1: Etapas del proceso de autooxidación	44
CAPÍTULO II	
<i>Tabla 2.1:</i> Especificaciones técnicas del papel Kraft [139].....	70
<i>Tabla 2.2:</i> Especificaciones técnicas de los sistemas poliméricos empleados como recubrimientos [80, 84, 88].....	71
<i>Tabla 2.3:</i> Materiales compuestos obtenidos.....	75
CAPÍTULO III	
<i>Tabla 3.1:</i> Propiedades físicas de los materiales compuestos obtenidos.....	96
<i>Tabla 3.2:</i> Resistencia al rasgado e índice de rasgado de los materiales compuestos obtenidos con dos capas de recubrimiento.....	112
<i>Tabla 3.3:</i> Pérdida de masa, mortalidad y escala de resistencia de los materiales compuestos expuestos al ataque de termitas de la especie <i>Nasutitermes corniger</i> ..	127

## **LISTADO DE ABREVIATURAS**

ASTM – American Society for Testing and Materials

AWPA – American Wood Protection Association

ECS – European Committee for Standardization

TAPPI – Technical Association of Pulp and Paper Industry

EN – European Standard

RCT – Ring Crush Test

CCT – Concora Crush Test

CLT – Crush Liner Test

ECT – Edge Crush Test

CMT – Crush Medium Test

SCT – Short Compression Test

EPSr – Poliestireno expandido reciclado

LMNO – Limoneno

TEA – Tearing Energy Absorption

## LISTADO DE FIGURAS

CAPÍTULO I	Pág.
<b>Figura 1.1:</b> Estructura de la celulosa donde se muestra la unidad de celobiosa, la conformación $\beta$ -(1-4) y los enlaces por puentes de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares [18].....	11
<b>Figura 1.2:</b> Esquema simplificado del ensayo a tensión de una cinta de papel. ....	21
<b>Figura 1.3:</b> Cambio en el esfuerzo con el calandrado.....	23
<b>Figura 1.4:</b> Variación en el índice de tensión (esfuerzo específico) con el calandrado.....	23
<b>Figura 1.5:</b> Esquema de un ensayo a compresión SCT [47].....	28
<b>Figura 1.6:</b> Esquema de un portamuestra con muestra para un ensayo a compresión CLT [53].....	29
<b>Figura 1.7:</b> Esquema de un ensayo a compresión por aplastamiento de anillo (RCT) [54].....	30
<b>Figura 1.8:</b> Esquema de un portamuestras con muestra para un ensayo a compresión CCT [53].....	31
<b>Figura 1.9:</b> Esquema de un ensayo a compresión CMT de un papel corrugado....	31
<b>Figura 1.10:</b> Esquema de un ensayo a compresión en canto de un cartón corrugado [59].....	32
<b>Figura 1.11:</b> Geometría de la muestra para ensayo de rasgado por el método de Elmendorf [61].....	34
<b>Figura 1.12:</b> Esquema de un ensayo de rasgado [68].....	35
<b>Figura 1.13:</b> Componentes estructurales de una resina alquídica.....	43
<b>Figura 1.14:</b> Triglicéridos de glicerol, componente principal del aceite de Tung (ácido -eleostearico, ácido oleico, ácido linoleico y ácido esteárico).....	46
<b>Figura 1.15:</b> Estructura de la resina p-terbutil-fenol-formaldehído.....	49
<b>Figura 1.16:</b> Los especímenes con alas de las hormigas y las termitas son llamados “alados” o “enjambres” (se muestran aquí con medio par de alas removidas). La cintura estrecha de la hormiga y su antena en forma de codo es lo que lo distingue de la termita [117].....	69

<b>Figura 1.17:</b> Foto del intestino disecado de una termita obrera de la especie <i>Reticulitermes flavipes</i> donde se muestran las diferentes secciones del intestino. Abreviaciones: SG – Glándulas salivales, FG – Intestino anterior, MG – Intestino medio, HG – Intestino posterior y MT – Túbulos de Malpighi [123].....	68
---	----

## CAPÍTULO II

<b>Figura 2.1:</b> Ubicación geográfica del lugar donde se recolectaron las termitas <i>Nasutitermes corniger</i> , mostrando las coordenadas de localización y elevación [144].....	72
--	----

<b>Figura 2.2:</b> a) Vegetación predominante de la selva baja caducifolia, b) nido característico de termitas de la familia <i>Nasutitermes</i> y c) termitas mayores de la especie <i>Nasutitermes corniger</i> .....	73
---	----

<b>Figura 2.3:</b> Portamuestras para ensayo de absorción de agua [35].....	78
---	----

<b>Figura 2.4:</b> Sujetador con muestra después del ensayo a compresión por aplastamiento del anillo (RCT).....	81
--	----

<b>Figura 2.5:</b> Esquema de un ensayo de rasgado [68].....	83
--	----

<b>Figura 2.6:</b> a) Separación de las termitas vivas de los fragmentos del nido y de los especímenes lesionados, b) las termitas vivas se adhieren al papel húmedo....	85
--	----

<b>Figura 2.7:</b> Sistema para evaluar la vigorosidad de las termitas <i>Nasutitermes corniger</i> , a) toallas de papel húmedo desmenuzado, b) toallas de papel seco dobladas ligeramente colocadas sobre el papel húmedo desmenuzado, c) colocación de las termitas vivas en el sistema para seleccionar los especímenes más fuertes.....	86
--	----

<b>Figura 2.8:</b> a) Exterior del sistema y b) Interior del sistema donde se realizó el ensayo de degradación por ataque de termitas <i>Nasutitermes corniger</i> al papel Kraft tratado con diferentes sistemas poliméricos.....	88
--	----

## CAPITULO III

<b>Figura 3.1:</b> Exceso de recubrimiento sobre el extremo inferior de una muestra de papel Kraft tratada con látex acrílico por la técnica de inmersión.....	90
--	----

<b>Figura 3.2:</b> Materiales compuestos a base de papel Kraft con 3 aplicaciones en espreado de a) resina alquídica y b) resina fenólica.....	91
--	----

<b>Figura 3.3:</b> Perfil superficial de los materiales compuestos obtenidos a base de papel Kraft con 3 capas de recubrimiento aplicadas con brocha; a) látex acrílico y b) EPSr/LMNO.....	92
---	----

<b>Figura 3.4:</b> a) Rigidez a tensión del material compuesto de papel Kraft con diferentes capas de recubrimiento de —resina alquídica y —resina fenólica, aplicadas en esparado, b) Índice de tensión de los materiales compuestos obtenidos.....	100
<b>Figura 3.5:</b> Curvas típicas de esfuerzo específico vs deformación a tensión de —Papel Kraft, — Material compuesto de papel Kraft con dos capas de resina alquídica y — Material compuesto de papel Kraft con dos capas de resina fenólica.....	101
<b>Figura 3.6:</b> Rigidez a tensión e índice de tensión del material compuesto con resina Acrílica - HI-0800, aplicada con brocha.....	103
<b>Figura 3.7:</b> Rigidez a tensión e índice de tensión que presentó el material compuesto de papel Kraft con poliestireno reciclado.....	104
<b>Figura 3.8:</b> Resistencia a compresión e índice de compresión por aplastamiento de anillo (Ring Crush Test) del material compuesto con resina alquídica HI-0500 y del material compuesto con resina fenólica HI-0900.....	107
<b>Figura 3.9:</b> Resistencia a compresión e índice de compresión por aplastamiento de anillo (Ring Crush Test) del material compuesto con resina acrílica HI-0800...	109
<b>Figura 3.10:</b> Resistencia a compresión e índice de resistencia a compresión del papel Kraft tratado con el EPSr/LMNO.....	110
<b>Figura 3.11:</b> Zona de rasgado del material compuesto obtenido con recubrimiento termoplástico de tipo acrílico, a dos capas.....	113
<b>Figura 3.12:</b> Zona de rasgado del material compuesto obtenido con recubrimiento alquídico HI-0500.....	114
<b>Figura 3.13:</b> Falla por rasgado del papel Kraft tratado con 2 aplicaciones de resina fenólica.....	115
<b>Figura 3.14:</b> Falla por rasgado del material compuesto obtenido con dos aplicaciones de EPSr/LMNO.....	117
<b>Figura 3.15:</b> Rigidez a tensión y resistencia a compresión del papel Kraft tratado con diferentes sistemas poliméricos, a dos capas. ....	119
<b>Figura 3.16:</b> Capacidad de absorción de agua del papel Kraft tratado con los diferentes sistemas poliméricos, a dos capas. ....	121
<b>Figura 3.17:</b> Aspecto de una muestra de papel Kraft tratado con el látex acrílico, a dos capas, posterior al ensayo de absorción de agua.....	123

<b>Figura 3.18:</b> Vista de la superficie inferior de muestras de papel Kraft tratado con dos aplicaciones de resina alquídica y expuestas al ataque de termitas <i>Nasutitermes corniger</i> por un periodo de 20 días.....	125
<b>Figura 3.19:</b> Perfil de la muestra de papel Kraft después de la exposición al ataque de termitas de especie <i>Nasutitermes corniger</i> .....	128
<b>Figura 3.20:</b> Perfil superficial del papel Kraft tratado con resina alquídica HI-0500 expuestos al ataque de <i>Nasutitermes corniger</i> por un período de 15 días.....	129
<b>Figura 3.21:</b> Perfil superficial de una muestra de papel Kraft tratado con resina fenólica HI-0900 expuesto al ataque de termitas <i>Nasutitermes corniger</i> por un período de 15 días.....	130
<b>Figura 3.22:</b> Perfil superficial del papel Kraft tratado con poliestireno reciclado expuestos a 0 y 15 días al ataque de termitas <i>Nasutitermes corniger</i> .....	132

## RESUMEN

El papel es un material lignocelulósico ampliamente utilizado debido a sus múltiples ventajas como puede ser una buena resistencia mecánica, un costo efectivo, bajo peso, facilidad de procesamiento y porque se obtiene a partir de recursos renovables. Sin embargo, debido a su estructura porosa y naturaleza hidrofílica, posee baja resistencia a la absorción de humedad y una gran sensibilidad al ataque de insectos, de tal manera que su resistencia mecánica se ve considerablemente reducida en ambientes con alta humedad relativa. Para compensar tales defectos, se aplican recubrimientos al material lignocelulósico con resinas termofijas o termoplásticas. El objetivo de este trabajo consistió en la aplicación de un recubrimiento a un papel Kraft con diferentes resinas comercializadas como recubrimientos para sustratos lignocelulósicos (resina alquídica, resina fenólica, látex acrílico) y un sistema de recubrimiento a base de EPS reciclado y un biosolvente (Limoneno), propuesto como una alternativa más ecológica que los recubrimientos convencionales; obedeciendo a la tendencia actual de emplear los recursos de manera más eficiente y racional.

Este recubrimiento permitiría impartirle al papel Kraft una propiedad de barrera contra la absorción de agua y al mismo tiempo mejoraría sus propiedades mecánicas debido a la estabilización de la estructura interfibrilar por medio de las interacciones físicas o químicas entre el sustrato y el recubrimiento, evitando así, el hinchamiento de las fibras y la consecuente ruptura de los enlaces fibra-fibra en presencia de humedad. Se evaluó el efecto de diferentes capas de recubrimiento sobre las propiedades mecánicas del papel tratado con ensayos de tensión, compresión y rasgado, además de su

resistencia a la absorción de agua y ataque por termitas *Nasutitermes corniger* (orden Isoptera, comúnmente referidos como termitas), que se ha identificado en la península de Yucatán como uno de los insectos que mayores daños ocasionan en las construcciones, puesto que para acceder a su fuente de alimento o adaptación de su hábitat, no se limitan a ingerir únicamente material celulósico.

De los sistemas poliméricos evaluados, el tratamiento del papel Kraft con EPS reciclado/Limoneno logró incrementar la rigidez a tensión en un 150 % y la resistencia a compresión en un 350 % con respecto al papel Kraft sin tratamiento, así como también redujo la capacidad de absorción de agua del papel, presentando un mejor desempeño mecánico en comparación con las resinas comerciales. Las propiedades mecánicas impartidas por el EPS reciclado al papel Kraft, permiten proponer a este material compuesto para su uso en la manufactura de núcleos tipo panal de abeja para paneles estructurales.

Por otro lado, la resistencia contra el ataque de termitas *Nasutitermes corniger* de los diferentes materiales compuestos propuestos, resultaron no ser aceptable, especialmente para condiciones donde hay presencia de estos insectos. Sin embargo, el sistema polimérico propuesto como recubrimiento podría ser formulado con biocidas para mejorar el desempeño del papel tratado ante estos factores de degradación.

## ABSTRACT

Kraft paper is a lignocellulosic material which is widely used due to its advantages such as good mechanical properties, low cost, lightweight, easy processing and renewability. However, due to its porous structure and highly hydrophilic nature, easily absorbs moisture from environment, leading to a reduction in the mechanical properties and strength when used in high relative humidity conditions or when in contact with water, besides being highly sensitive to insects attack due to its chemical nature. In order to reduce these disadvantages, the lignocellulosic material is treated with thermoplastic or non-convertible resins. The aim of this project was to evaluate a Kraft paper coated with three different commercial resins frequently used as coatings for lignocellulosic substrates (alkyd resin, phenolic resin, acrylic latex) and a fourth coating system developed with recycled expanded polystyrene and a biosolvent (Limonene), which is proposed here as an eco-friendly alternative for the conventional coatings systems.

The application of these coating systems on Kraft paper would improve water barrier properties and increase the mechanical strength of paper due to the stabilization of the paper structure either through the reactions with the chemical groups at the fiber surface, forming covalent bonds which enhance the strength of the fiber network or because a physical protective network around the fiber and thus preventing fiber swelling and bond failure in wet conditions. The paper coated with different layers was characterized with tensile test, ring crush test, tearing test, water absorption and termite resistance. Termites *Nasutitermes corniger* has been identified in Yucatán peninsula as an infestation with expansive tastes, eagerly consuming dead

wood from live or dead, trees, shrubs, roots, structures and furniture as well as cardboard and other paper products.

Of all the coating systems evaluated, the Kraft paper coated with recycled EPS showed an increase in the tensile stiffness around 150 % and also an improvement in the compressive strength around 350 % in relation to the uncoated paper, moreover the water absorptiveness was reduced for the coated paper. The mechanical behavior of the Kraft paper coated with this polymer system was the best compared with the other three commercial coatings, which lead to propose this particular composite material for the manufacture of honeycomb cores and its further application in structural panels.

On a related subject, the Kraft paper based composites materials didn't withstand the insects attack, however is possible to include biocides in the further coating preparation in order to achieve a better performance to this degradation factor.

## INTRODUCCIÓN

El papel Kraft es un material lignocelulósico que consiste esencialmente de pulpa de madera que ha sido tratada químicamente en un medio alcalino (NaOH y Na<sub>2</sub>S), su composición química es del orden de un 90 % de celulosa con escasas cantidades de lignina (6 – 7 %) y hemicelulosas (3 – 4 %). Su mayor uso está en productos tales como bolsa para abarrotos, sobres, cintas selladoras, papeles asfaltados, sacos multicapas, papel encerado, papel estucado, bolsas y sacos especiales, aislantes eléctricos en transformadores industriales, estructuras corrugadas y empaques para productos de gran volumen.

Además de los usos relacionados a la industria de embalajes el papel Kraft se ha contemplado como una alternativa para el desarrollo a gran escala de paneles estructurales de alta resistencia con aplicaciones en el transporte de productos pesados, en forma de tarimas, como paneles para aislamiento de vibraciones acústicas y mecánicas, en la industria mueblera como estructuras de decoración, en construcción de estructuras verticales de uso temporal, para distribución segura de productos en líneas de producción, etc. [1, 2].

Estas nuevas aplicaciones potenciales han surgido debido a las propiedades sobresalientes del papel Kraft, entre los que cabe mencionar: una buena rigidez, buena resistencia tensil, bajo peso, bajo costo, disponibilidad comercial, alta flexibilidad de procesamiento, es un producto proveniente de recursos renovables, reciclabilidad, etc., lo que hace posible un fácil manejo, unido a los requerimientos de espacio para su transporte y almacenamiento [3, 4, 5].

A diferencia de otros materiales empleados en compuestos estructurales, como el aluminio, espumas de poliuretano, hormigón, madera, etc., el papel Kraft presenta desventajas al poseer una naturaleza hidrofílica y una limitada estabilidad térmica, de tal manera que sus propiedades físicas y mecánicas se reducen drásticamente cuando se mojan o bien en presencia de un ambiente con alta humedad relativa.

Además de las desventajas antes mencionadas, la naturaleza química del papel Kraft hace que este material sea susceptible al ataque de insectos y hongos [6].

En orden de compensar tales defectos, el uso de diferentes tipos de papeles en la industria de embalajes generalmente involucra aplicarle un recubrimiento con algún polímero termoplástico, como pueden ser polietileno de mediana o alta densidad, polietileno modificado con etil-vinil-acetato, látices acrílicos, látices de estireno-butadieno, polietilentereftalato, polipropileno, polimetilpenteno, dicloruro de polivinilideno o poliamida [7]. La aplicación de recubrimientos termoplásticos se realiza principalmente para impartir propiedades de barrera, por ejemplo para disminuir la permeabilidad al vapor de agua, disminuir la permeabilidad al oxígeno, disminuir la capacidad higroscópica, impartir resistencia contra las grasas, etc.

También se han realizado investigaciones con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas para su empleo en estructuras interiores y exteriores; estos estudios involucran la aplicación de recubrimientos con resinas fenólicas [8], polímeros de uretano modificados con acrilatos, aceites acrílicos, epoxi acrilatos [9, 10], precursores de silanos [6], poliimidas [11], etc. Los resultados de estas investigaciones han mostrado que es posible incrementar la

resistencia mecánica a compresión del papel Kraft, además de impartir propiedades de resistencia a factores de degradación. En el caso del empleo de resinas modificadas se tienen diferentes ventajas, como pueden ser un menor tiempo de secado, alto brillo y mayor resistencia química.

El empleo de materiales de naturaleza lignocelulósica en la industria de la construcción, como la madera, tableros aglomerados, compuestos de “madera plástica” y cartón, son más proclives a los factores de degradación bióticos y abióticos debido a la naturaleza química del componente celulósico. El deterioro por altos contenidos de humedad relativa y el ataque por insectos pueden limitar el desempeño de las estructuras, por lo cual la resistencia a estos factores se encuentra dentro de los principales puntos a considerar al evaluar la durabilidad de estos materiales.

Uno de los grupos de insectos más importantes, responsables de la destrucción de estructuras a base de madera o de otros materiales lignocelulósicos empleados en la industria de la construcción, son las termitas; principalmente aquellas pertenecientes a las especies de termites consideradas plagas en zonas urbanas. Estas especies incluyen *Reticulitermes flavipes*, *Cryptotermes brevis*, *Cryptotermes abrupus*, *Incisitermes minor*, etc. [12, 13, 14].

En este trabajo se evaluó el efecto de la aplicación de resinas comerciales de tipo látex acrílico, resina fenólica, resina alquídica y poliestireno (EPS reciclado) sobre la capacidad de absorción de agua, propiedades mecánicas de resistencia a compresión, resistencia a rasgado y resistencia a tensión de un papel Kraft; así como, la resistencia del papel tratado a la degradación por ataque de termitas de la especie *Nasutitermes corniger*.

## **HIPÓTESIS**

La aplicación de un recubrimiento a un papel Kraft le impartirá resistencia al agua y mejorará sus propiedades mecánicas de resistencia a compresión, tensión y rasgado debido a las interacciones químicas y/o físicas entre el sustrato y el recubrimiento, que permitirá la estabilidad de estas propiedades.

## **OBJETIVO GENERAL**

Evaluar el efecto de la aplicación de diferentes capas de recubrimientos sobre las propiedades mecánicas (resistencia a tensión, resistencia a compresión y resistencia al rasgado), de barrera (resistencia a la absorción de agua) y de resistencia contra el ataque de termitas de un sustrato lignocelulósico.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Aplicar tres diferentes capas de resina acrílica, fenólica, alquídica y poliestireno como recubrimiento sobre un sustrato lignocelulósico.
- Evaluar las propiedades físicas y mecánicas de resistencia al rasgado, a tensión y compresión del papel tratado con las diferentes capas de recubrimientos.
- Evaluar el tipo de interacción que se presenta entre el recubrimiento y el sustrato mediante la inspección de la zona de fractura del ensayo de rasgado.
- Evaluar la capacidad de absorción de agua del papel tratados con los diferentes sistemas poliméricos.
- Evaluar la acción degradativa de termitas de la especie *Nasutitermes corniger* sobre la estructura del papel tratado.

## CAPITULO 1: ANTECEDENTES

### 1.1 PAPEL

El término papel es el nombre común para referirse a materiales en forma de hojas delgadas que han sido formadas en una malla fina a partir de una suspensión de fibras naturales en agua, o bien mediante un proceso de extrusión y/o calandrado. El vocablo se deriva de la palabra en latín “papyrus”, que consistía de una hoja hecha por el pegado continuo de delgadas secciones de una caña egipcia (*Cyperus papyrus*) que era empleada entre el siglo III a.C. y VII d.C. como material de escritura. Actualmente, la expresión se emplea en mayor medida para referirse al material conglomerado de fibras lignocelulósicas o celulósicas dispuestas irregularmente, pero fuertemente adheridas entre sí.

Los papeles que se emplean hoy en día se elaboran a partir de fibras vegetales no madereras (lino, cáñamo, yute, bambú, sisal y abacá) y fibras vegetales madereras, siendo esta última la fuente de obtención más común. El procesamiento de las fibras de madera para la obtención del papel puede llevarse a cabo por varios métodos, entre los que se encuentran el método químico, mecánico y semiquímico [15].

El papel y sus derivados se presentan en dos denominaciones: papel y cartón. La distinción entre el papel y el cartón no está muy definida, pero el papel se distingue generalmente por ser más ligero, más delgado y más flexible que el cartón, este último normalmente se refiere a hojas de papel de más de 0.30 mm de espesor. Los usos más extendidos para estos productos dependen de sus características físicas y mecánicas, generalmente se emplean para

impresión, escritura, envoltura, uso sanitario, decorativo, etc. con algunas excepciones como las hojas para dibujo o papel absorbente. Los usos más extendidos de los cartones se encuentran en la industria de embalajes para la manufactura de contenedores, cartones con núcleos corrugados para diferentes tipos de estructuras, etc.

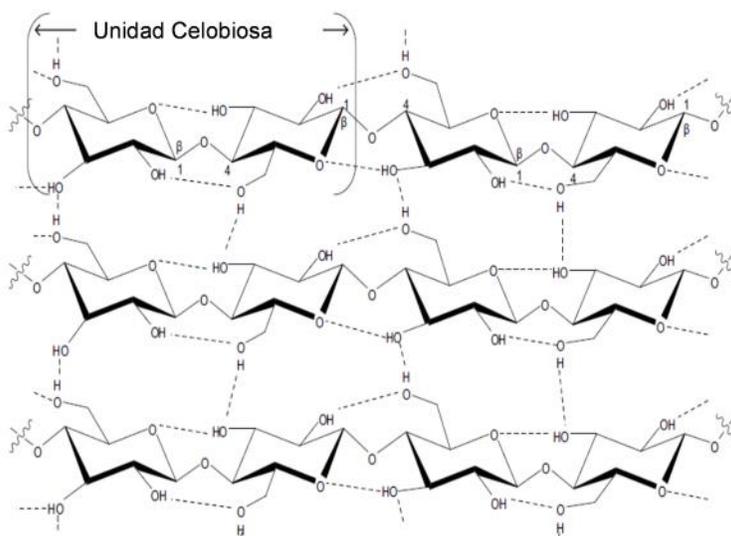
El papel Kraft es uno de los productos de la industria del papel que se obtiene por un proceso químico, conocido como pulpeo Kraft (llamado así debido a la alta resistencia del papel que se obtiene y de la palabra alemana “*kraft*” para resistencia). En este proceso, los árboles son reducidos mecánicamente a astillas que posteriormente se tamizan a un tamaño uniforme. Las astillas de madera y una solución química de NaOH y Na<sub>2</sub>S, conocido como licor blanco, son mezclados en un reactor llamado “digestor” y sometidos a un proceso de cocción a alta temperatura y presión. El material así tratado se lleva a un proceso de lavado que separa la pulpa de madera y el licor de cocimiento.

Debido a la cocción, aproximadamente 50 % del peso original de la madera, primeramente lignina, se disuelve y se lava con el licor de cocimiento. La solución resultante referida como licor negro, es una mezcla de lignina disuelta y otros constituyentes orgánicos, así como, sustancias químicas inorgánicas del tratamiento. La pulpa obtenida después del proceso de lavado presenta una coloración café opaca y se encuentra lista para la posterior manufactura del papel o bien para ser sometido a un proceso de blanqueamiento químico [16].

## 1.2 COMPOSICION QUÍMICA DEL PAPEL

### Celulosa

La celulosa es uno de los biopolímeros más abundantes en la naturaleza, ya que se trata del componente mayoritario y principal de las paredes celulares de las fibras vegetales [17]. Su unidad básica,  $\beta$ -D-Glucosa, se enlaza mediante un enlace O-glucosídico en la configuración  $\beta$ -(1-4) dando lugar a la unidad celobiosa, disacárido que se repite exactamente en la cadena polimérica como se muestra en la **Figura 1.1**.



**Figura 1.1:** Estructura de la celulosa donde se muestra la unidad de celobiosa, la conformación  $\beta$ -(1-4) y los enlaces por puentes de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares [18].

La presencia de los grupos  $\text{-OH}$  de cada molécula de glucosa que sobresalen lateralmente, favorecen la formación de puentes de hidrogeno tanto intramoleculares como intermoleculares impartiendo a la molécula su carácter hidrofílico. La superficie de la molécula, compuesta por átomos de

hidrógeno unidos directamente al carbono, es hidrofóbica. Estas dos características de la estructura molecular son las responsables de su estructura supramolecular y determina muchas de las propiedades físicas y químicas de la celulosa [19].

### **Hemicelulosas**

Las hemicelulosas polisacáridos heterogéneos que actúan como una matriz de soporte para las microfibrillas de celulosa y facilitan la unión entre la lignina y la celulosa; estructuralmente son más complejas que la celulosa, pues resultan de la unión de diferentes monosacáridos. A diferencia de la celulosa, la naturaleza de las hemicelulosas varía entre los diferentes materiales lignocelulósicos [20, 21]. El contenido de hemicelulosas en los papeles es muy importante ya que se considera como un agente de reforzamiento de las uniones interfibrilares, generalmente se determina como contenido de xilanos y glucomananos [22].

### **Lignina**

La lignina en su forma natural tiene funciones muy importantes como puede ser la regulación de la permeabilidad en la pared celular de los tejidos conductores, como aglomerante de las microfibrillas de celulosa, como protección contra el ataque de microorganismos, además de otorgar propiedades de resistencia mecánica contra fuerzas de impacto, compresión, flexión y rigidez estructural a la pared celular [23].

En el papel Kraft el contenido de lignina se encuentra presente alrededor de un 6 %, este contenido se refiere comúnmente como número Kappa del papel [24].

La lignina presente en los papeles se distingue por tener grupos funcionales hidroxilos fenólicos, hidroxilos alifáticos, metoxilos, carbonilos, carboxilos y sulfonatos.

La lignina aparece también asociada a los polisacáridos en la pared celular y es esta asociación la que determina la rigidez y la resistencia estructural de las fibras. Las hemicelulosas están asociadas a la lignina principalmente a través de las unidades de arabinosa, xilosa y galactosa por enlaces de tipo glicosídico, éter bencílico y éster bencílico formando complejos lignina-polisacáridos [25].

### **1.3 PROPIEDADES FÍSICAS DEL PAPEL**

La industria del papel, como cualquier otra industria, ha desarrollado sus propias unidades para reportar las propiedades físicas y mecánicas del papel, además de otras características. Desafortunadamente, el desarrollo de la industria ha sido diferente en todas partes del mundo, por lo que se ha presentado una gran necesidad de estandarización de las unidades empleadas y de la terminología relacionada al papel, cartón y otros subproductos.

Actualmente existen diferentes instituciones encargadas de la normalización de los términos y unidades empleadas en la industria del papel, dentro de los más conocidos se encuentran la Asociación Americana de Estándares y Materiales (ASTM), la Asociación Técnica de la Industria de la Pulpa y el Papel (TAPPI), el Comité Escandinavo de Ensayos de la Pulpa, Papel y Cartón (SCAN), la Organización de Estándares Internacionales (ISO), el Instituto Alemán para la Estandarización (DIN), el Instituto de Estándares

Británicos (Reino Unido), la Asociación Internacional de Transporte Seguro (ISTA), la Federación Europea de Productores de Cartón Corrugado (FEFCO), el Comité Consultivo Nacional Mexicano de Normalización, el Instituto Sueco de Investigación de la Pulpa y el Papel, por mencionar algunos. Las características físicas y propiedades mecánicas que representan de forma general a un papel o cartón se describen a continuación.

### **1.3.1 GRAMAJE**

El gramaje  $w$  o peso base como se le nombraba anteriormente, es la cantidad de fibra en una hoja de papel o cartón por cada  $m^2$  y se expresa en términos de peso por unidad de área. Esta magnitud representa el gramaje promedio de un determinado número de hojas y de un determinado tamaño de hoja, de acuerdo a la norma “TAPPI 410 – Gramaje de papel y cartón (peso por unidad de área)” [26], el tamaño de la muestra y el número de muestras debe corresponder a un área total de muestreo no menor a  $5000 \text{ cm}^2$ . La medición de esta magnitud se realiza a nivel laboratorio por mediciones lineales y pesaje de la hoja, sin embargo su determinación en un proceso continuo generalmente involucra el empleo de técnicas de transmisión de radiación beta [27].

### **1.3.2 ESPESOR (CALIBRE)**

El calibre representa la distancia perpendicular entre las caras principales de un papel o cartón, expresada en unidades de longitud. La determinación de esta magnitud es ambigua pero necesaria, ambigua debido a que es prácticamente imposible medir con exactitud el espesor de un material que presenta muchas irregularidades superficiales y en ocasiones cierta

compresibilidad como lo es el papel o cartón, y necesaria porque cuando se trabaja en tres dimensiones, el gramaje no proporciona una base suficiente para las definiciones de esfuerzo y deformación. La norma “TAPPI 411 – espesor (calibre) del papel, cartón, y cartones combinados”, establece que la medición de esta propiedad en estructuras fibrosas se realice con un micrómetro de peso muerto, al cual se le aplica un peso fijo (50 kPa) en un área determinada a una velocidad de carga conocida [28].

### **1.3.3 DENSIDAD**

La mayoría de los materiales empleados en la industria de la construcción, tales como: los metales, plásticos y hormigón, presentan una estructura homogénea, lo que significa que la densidad de estos materiales se mantiene constante. Por otra parte, existen otros materiales, tales como: los plásticos espumados y la madera, donde la densidad del material varía ligeramente entre una pieza a otra.

En el caso de los papeles y cartones, la densidad puede variar entre 300 y 1000 kg/m<sup>3</sup>. Las diferencias en las propiedades mecánicas del papel en este intervalo de densidades son considerables. La posibilidad de la tecnología en la industria del papel para controlar esta magnitud está relacionada principalmente con el control de la calidad del producto terminado, pues esta magnitud se ve influenciada considerablemente por el tipo de fibra y por todas las operaciones tecnológicas en la producción del lote, tales como: la separación de la fibra, el refinado, prensado, secado y calandrado. La densidad es en consecuencia, un parámetro estructural muy importante de los papeles y cartones y se calcula como el gramaje ( $w$ ) dividido por el espesor promedio de

una hoja simple ( $t$ ), como se indica en la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{W}{t} \text{ (kg /m}^3\text{)}$$

La exactitud en la determinación de la densidad es por lo tanto dependiente de la medición del espesor, el cual es muy difícil de obtener sin ambigüedad para un material irregular y compresible, tal como, los papeles y cartones.

La Organización Internacional de Normalización (ISO) especifica que la densidad del papel puede ser evaluado con el espesor obtenido de una pila de hojas de papel, o con el espesor obtenido de una hoja simple [29]. Como se ha venido mencionando, la medición de esta magnitud puede llevar a un gran error dependiendo de la rugosidad superficial de la hoja, por ello, la densidad estructural es necesaria generalmente para la determinación de una propiedad más significativa – el volumen específico, el cual se define como el volumen por unidad de masa, expresada en  $\text{cm}^3$  por gramo, y calculada a partir del espesor de una hoja simple. El volumen específico permite también, hasta cierto grado, comparar el espesor de papeles con diferentes gramajes pues hace referencia al espesor que tendría  $100 \text{ g/m}^2$  del mismo material [30], este cálculo se realiza de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$V_e \text{ íf} = \frac{1}{\rho} (c^3/g) = \frac{t}{w} (c^3/g)$$

#### **1.3.4 CONTENIDO DE HUMEDAD**

El contenido de humedad es una magnitud que representa la cantidad de agua físicamente absorbida en la estructura del papel y se obtiene como un porcentaje del peso seco del material. La medición de esta magnitud de

acuerdo a la norma “TAPPI 412 – Humedad en la pasta, papel y cartón” se determina por diferencia entre el peso del papel acondicionado a una temperatura y humedad relativa constantes y el peso seco del papel, obtenido por método gravimétrico, cuando este se seca a  $105 \pm 2$  °C hasta peso constante [31].

Esta magnitud es importante debido a que los productos o estructuras de papel y cartón son susceptibles de absorber humedad del medio ambiente, especialmente cuando se emplean bajo condiciones de alto contenido de humedad relativa o cuando entran en contacto con el agua o materiales húmedos. Cuando esto sucede, se rompen los enlaces de hidrógeno entre las fibras y son remplazadas por enlaces de hidrógeno con el agua, la resistencia mecánica de una hoja de papel en condiciones húmedas es por lo tanto, muy baja.

Existen diferentes investigaciones que han demostrado que la absorción de agua o humedad reduce drásticamente la resistencia física y mecánica de estos materiales. Gregorova y colaboradores han concluido por medio de estudios de Análisis Mecánico Dinámico – con cambios de Humedad Relativa (DMA – RH) que la presencia de humedad en el ambiente es uno de los factores más importantes que afecta la rigidez y las propiedades de amortiguamiento del papel. El DMA-RH es una técnica que combina múltiples factores (frecuencia, tiempo, temperatura, carga y humedad) en una sola medición lo cual permite el estudio de muestras de papel sujetas a cargas dinámicas bajo ambientes controlados que simulan condiciones de aplicación de esfuerzos reales a los productos de papel y cartón [32].

Wang y E han demostrado mediante un modelo matemático que las

propiedades de absorción de energía de las estructuras compuestas con núcleos corrugados de papel Kraft disminuyen con el incremento de la humedad relativa y se incrementa con el aumento de la relación espesor-vs-inclinación del corrugado [33].

Navaranjan y colaboradores evaluaron el efecto de la humedad relativa en las propiedades elásticas y en el mecanismo de fractura de dos tipos de cartones corrugados sometidos a compresión y concluyeron que la resistencia a tensión y módulo elástico de los cartones disminuyen conforme se incrementa la humedad relativa desde 50 a 90 % [34].

Aun cuando se presenta al papel con atractivas propiedades de resistencia y alta rigidez en relación a un bajo peso; no cumple las exigencias de durabilidad que demanda la mayoría de las aplicaciones comerciales, por lo cual la industria del papel generalmente lleva a cabo la aplicación de recubrimientos para impartir resistencia química, física o térmica en el papel.

### **1.3.5 CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE AGUA**

Esta propiedad se determina debido a que siempre se presentan situaciones en las cuales los productos de papel y cartón entran en contacto con el agua, esto puede pasar deliberadamente como cuando aplican recubrimientos en dispersión acuosa y adhesivos de base agua o de una forma no planeada, como por ejemplo, cuando la humedad se condensa sobre la superficie y en los bordes de una caja de cartón que sale de un área de congelamiento en algún punto de venta.

La capacidad de absorción de agua de los papeles y cartones se puede minimizar de dos maneras; con un recubrimiento de las fibras, donde un

material repelente al agua se incorpora en la etapa de preparación de la pulpa, antes de que se elabore el papel. Varios tipos de papeles y cartones presentan este tipo de recubrimiento interno como parte del proceso de producción, sin embargo, cuando se necesita un mayor grado de repelencia al agua, se realiza un tratamiento externo. El recubrimiento, que puede ser de origen natural o sintético, se deposita sobre la superficie del papel impartiendo una mayor hidrofobicidad y disminuyendo el grado de porosidad del papel.

En el segundo caso, el recubrimiento externo se aplica en el mismo lugar de manufactura del papel o bien en una operación separada.

El método más simple y efectivo para medir la capacidad de absorción de agua de una superficie plana es empleando el método de Cobb, el cual se describe en las normas “TAPPI T441 – Capacidad de absorción de agua de papeles y cartones con recubrimiento (método de Cobb)” y “ASTM D3285 - Capacidad de absorción de agua de papeles no porosos y cartones (método de Cobb)” [35, 36]. Esta técnica considera el peso de agua absorbida después de un tiempo de exposición al agua en un área determinada. El tiempo de exposición depende del tipo de recubrimiento o tratamiento del papel o cartón.

#### **1.4 PROPIEDADES MECÁNICAS DEL PAPEL**

Las propiedades mecánicas tales como, resistencia a tensión y resistencia a compresión, varían significativamente entre la dirección del maquinado del papel y la dirección transversal o perpendicular a la dirección del maquinado. Esto a menudo se atribuye a la orientación que experimentan las fibras al momento de la manufactura del papel, pero de mayor importancia es el hecho

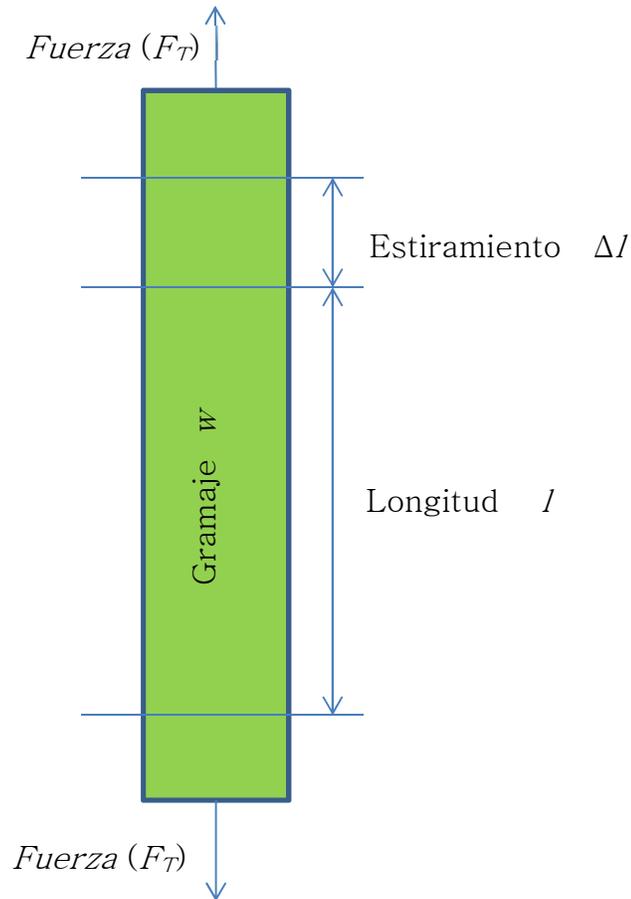
de que en la dirección del maquinado, el papel se seca bajo una mayor restricción que en la dirección perpendicular. Si la alineación de las fibras fuera la principal razón para estas diferencias en las propiedades de resistencia, se esperaría una gran diferencia en los valores de resistencia al rasgado entre ambas direcciones, ya que la resistencia al rasgado es altamente dependiente de las propiedades de la fibra individual (por ejemplo: longitud de la fibra y resistencia de la fibra), sin embargo, esta diferencia es muy ligera en el caso de la resistencia al rasgado en ambas direcciones, por lo cual se sugiere que existen otros factores, además de la direccionalidad de la fibra, que determinan estas diferencias en las resistencias mecánicas a tensión y compresión.

#### **1.4.1 PROPIEDADES MECÁNICAS A TENSIÓN**

Existen diferentes protocolos y metodologías para evaluar la resistencia a tensión de un papel o cartón, entre estas se encuentran la norma TAPPI 494 [37], la norma ISO 1924-2 [38], la norma ASTM D828 [39], la norma NMX-N-047 [40], GB/T 12914 [41], por mencionar algunas. El ensayo a tensión de un papel o cartón se realiza empleando muestras rectangulares que pueden variar en dimensiones dependiendo del método de ensayo, la norma TAPPI 494 especifica un ancho de muestra de  $25 \pm 1$  mm para una longitud de ensayo (span) correspondientes a  $100 \pm 5$  mm y  $180 \pm 5$  mm. También considera anchos de muestras correspondientes a  $15 \pm 1$  mm para una longitud de ensayo de  $50 \pm 2$  mm. La norma ASTM D828 y la norma ISO 1924-2 establecen un ancho de muestra de  $15 \pm 1$  mm para una longitud de ensayo correspondiente a  $100 \pm 5$  mm.

En la industria de la pulpa y papel existen un gran número de dispositivos para

llevar a cabo un ensayo a tensión, ya sea con sujeción horizontal o vertical del papel. En la **Figura 1.2** se esquematiza el ensayo a tensión de una muestra de papel con las variables involucradas en la determinación de las propiedades a tensión.



**Figura 1.2:** Esquema simplificado del ensayo a tensión de una muestra de papel.

Los papeles y cartones, al igual que otros materiales, muestran un comportamiento elástico hasta un cierto punto cuando son sometidos a fuerzas de tensión, lo cual significa que la carga aplicada a una muestra de este

material es proporcional a la elongación ocasionada por la fuerza aplicada. Este tipo de comportamiento se encuentra muy bien descrito por la ley de Hooke:

$$F = -k * \Delta l$$

Donde  $k$  representa una constante intrínseca del material y  $l$  la variación longitudinal de la muestra.

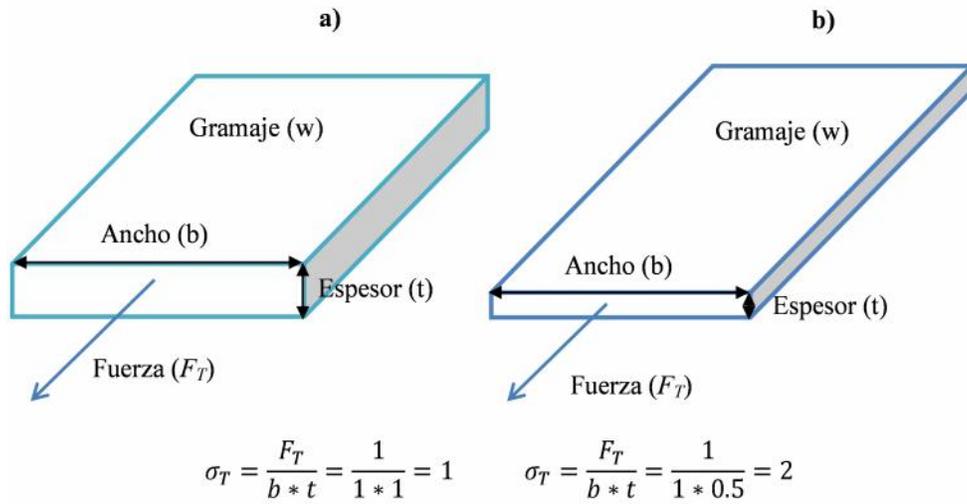
En la mecánica de sólidos, el concepto de esfuerzo es una forma fundamental de describir la intensidad de carga por unidad de área que se ejerce sobre un cuerpo. Para los papeles, los cuales son materiales porosos donde el volumen de porosidad y la densidad pueden modificarse, el concepto de esfuerzo puede llevar a consideraciones erróneas.

En la **Figura 1.3a** se considera una fuerza unitaria aplicada sobre el área de sección transversal ( $t*b$ ), si consideramos el mismo material después de ser sometido a un proceso de calandrado observamos que el espesor ( $t$ ) se reduce a la mitad y el esfuerzo llega a ser dos veces mayor como se muestra en la **Figura 1.3b**.

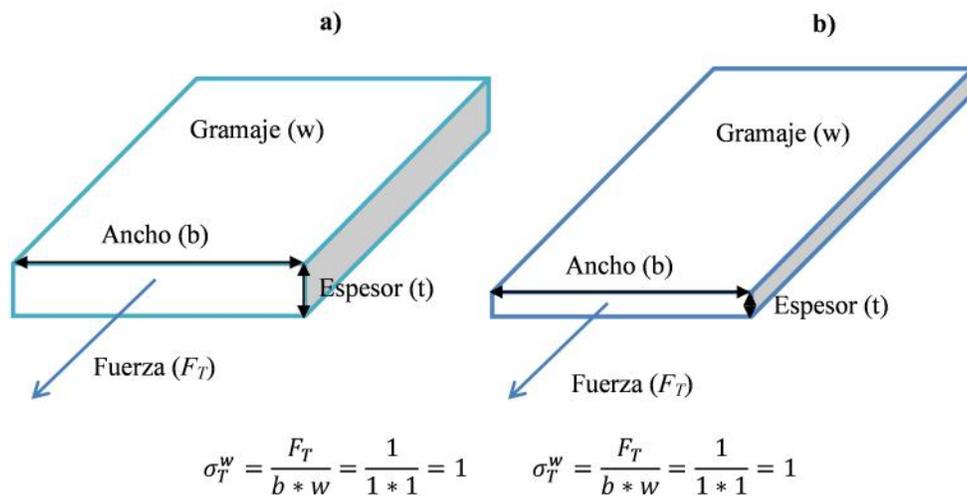
Se deduce que la intensidad de carga ( $F$ ) en las fibras no ha cambiado. Si el esfuerzo indicado en la **Figura 1.3** representa el esfuerzo último a tensión  $\sigma_T$  o resistencia del material, se juzgaría que el material **b**) es dos veces más resistente que el material **a**), lo cual es incorrecto.

Una forma más realista de analizar este concepto es empleando el esfuerzo específico  $\sigma_T^w$ , lo cual significa dividir la fuerza entre el ancho y el gramaje del espécimen, como se indica en las ecuaciones de la **Figura 1.4**.

En este caso la resistencia del material es igual sin importar el volumen de porosidad del mismo. En base a lo anterior, el esfuerzo específico también llamado índice de tensión  $\left(\frac{N*m}{g}\right)$ , resulta la forma más adecuada y correcta de expresar el comportamiento a tensión de los papeles y cartones.



**Figura 1.3:** Cambio en el esfuerzo con el calandrado.



**Figura 1.4:** Variación en el índice de tensión (esfuerzo específico) con el calandrado.

### - Rigidez a tensión

En la literatura, la rigidez a tensión del papel se encuentra dado a menudo como el módulo de elasticidad expresado en metros, ya que de forma análoga al módulo elástico de un material homogéneo, este se obtiene como la pendiente de la parte lineal de una curva fuerza-elongación.

$$S_T = \frac{1}{b} \left( \frac{\Delta F}{\Delta \varepsilon} \right) = \frac{\Delta F * L}{b * \Delta L} \left( \frac{k}{m} \right)$$

Donde

$\Delta F$  es la diferencia entre dos niveles de carga (kN)

$\Delta L$  es el cambio en la longitud de la muestra correspondiente a la variación en los niveles de carga correspondientes a  $\Delta F$  (m)

b es el ancho inicial de la muestra (m)

L es la longitud de la separación entre mordazas (m)

### - Longitud a la ruptura o esfuerzo último a tensión

La resistencia a tensión de un papel (o cualquier otro material) se define en la literatura más antigua de la industria del papel como la longitud hipotética de un pliego de papel que puede soportar su propio peso cuando es sujetado de un solo extremo [42].

Si consideramos la resistencia a tensión de un material homogéneo

$$\sigma_T = \frac{F_T}{b * t}$$

Y lo reescribimos en términos de la longitud a la fractura, considerando el

efecto de la densidad y la fuerza de gravedad, tenemos que:

$$\sigma_T^l = \frac{F_T}{b * t * \rho * g}$$

Donde  $\rho$  es la densidad del papel y g la fuerza de gravedad

Sabiendo que la densidad del papel viene dado por el cociente entre el gramaje y el espesor, podemos reescribir la ecuación anterior como:

$$\sigma_T^l = \frac{F_T}{b * t * \frac{W}{t} * g}$$

$$\sigma_T^l = \frac{F_T}{b * w * g}$$

Sustituyendo la definición de esfuerzo específico  $\sigma_T^w = \frac{F_T}{b * w}$  en la ecuación anterior, obtenemos la relación:

$$\sigma_T^l = \frac{\sigma_T^w}{g} \quad \left( \frac{N * m}{k} \right)$$

que representa la longitud a la rotura o esfuerzo último a tensión del papel.

- **La resistencia a tensión (N/m)**

Es la fuerza máxima por unidad de ancho que es requerido para romper una muestra de ensayo:

$$\sigma_T^b = \frac{F_T}{b} \quad \left( \frac{k}{m} \right)$$

Donde  $F_T$  viene siendo la fuerza máxima a tensión y b el ancho de la muestra.

### - Absorción de energía a tensión

Es el trabajo realizado cuando una muestra de papel se somete a un esfuerzo a tensión hasta la ruptura bajo condiciones preestablecidas. Se calcula por la integral de la resistencia a la tensión sobre el intervalo de la deformación desde cero hasta la deformación máxima. Se expresa como energía por unidad de área del espécimen de prueba. Siendo el área la distancia original entre las mordazas para el ensayo por el ancho de la pieza de ensayo.

$$T = \frac{A}{b * l_0} \left( \frac{J}{m^2} \right)$$

Donde A viene siendo el área bajo la curva de la relación Fuerza vs Elongación en Joules, b el ancho de la muestra y  $l_0$  la longitud inicial entre mordazas.

La representación de las propiedades mecánicas de los papeles y cartones con las definiciones antes mencionadas se ha establecido históricamente en el desarrollo de la industria del papel debido a la dificultad que se presenta en la medición precisa del espesor de estos materiales.

Los resultados de un ensayo a tensión reflejan la estructura íntima del papel y las propiedades de sus fibras individuales. Las dimensiones y resistencia de las fibras individuales, sus orientaciones y el grado al cual se encuentran unidas unas con otras son factores importantes que contribuyen en los resultados del ensayo. Los papeles hechos con fibras largas generalmente tienen propiedades de resistencia a tensión más altas que los papeles hechos con fibras cortas. Sin embargo, el grado de enlace entre fibras es el que se considera de mayor importancia en las propiedades a tensión [43].

## 1.4.2 PROPIEDADES MECÁNICAS A COMPRESIÓN

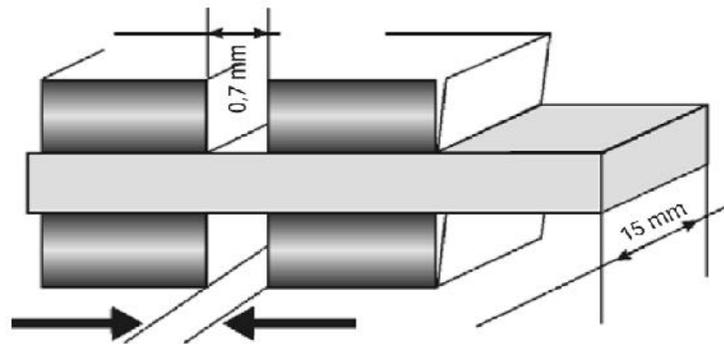
La resistencia a compresión en canto de los papeles y cartones es una propiedad importante en las características de desempeño de cualquier estructura a base de papel y/o cartón que se encuentren sujetas a cargas de compresión.

Existen diferentes estándares y protocolos para evaluar la resistencia mecánica a compresión del papel y cartón, entre ellos cabe mencionar las normas TAPPI 818 [44], TAPPI 822 [45], TAPPI 824 [46] TAPPI 826 [47] y TAPPI 843 [48], ISO 12192 [49], SCAN P-42-8 [50] y NMX-N-104 [51], entre otros. Estos métodos de ensayo que se emplean para medir la resistencia a la compresión de cartones lisos y corrugados, muestran una dependencia muy fuerte del diseño del dispositivo de ensayo, de las dimensiones de la pieza sometida a ensayo y del método de preparación de las piezas de ensayo.

En la mayoría de los métodos se utiliza una tira de ensayo de 12.7 mm de ancho y 152 mm de largo. Las piezas de ensayo se comprimen entre dos placas paralelas en un equipo de pruebas mecánicas y la fuerza máxima obtenida constituye el resultado del ensayo. Las diferentes metodologías para la caracterización a compresión del papel o cartón difieren únicamente en el diseño geométrico del ensayo. Entre estos métodos se pueden nombrar:

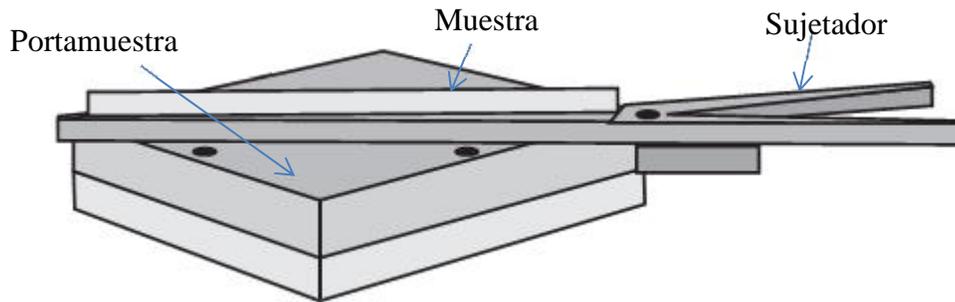
**Ensayo de Compresión de la Tira Corta (Short Span Compression Test, Strip Crush Test) – SCT** – En este método, la muestra de papel se coloca entre dos mordazas con una longitud libre de sujeción de 0.7 mm como se ilustra en la *Figura 1.5*. Cuando las mordazas se acercan entre sí, se reduce la longitud y se incrementan los esfuerzos en la muestra; dado que la muestra es

corta en relación a su espesor, la relación de esbeltez es baja y se impide el alabeo, en consecuencia, el colapso se produce debido únicamente a la compresión de las fibras. Este ensayo permite cuantificar la resistencia interna a compresión del papel. Se aplica tanto a los papeles a corrugar y las hojas planas (liners) [47].



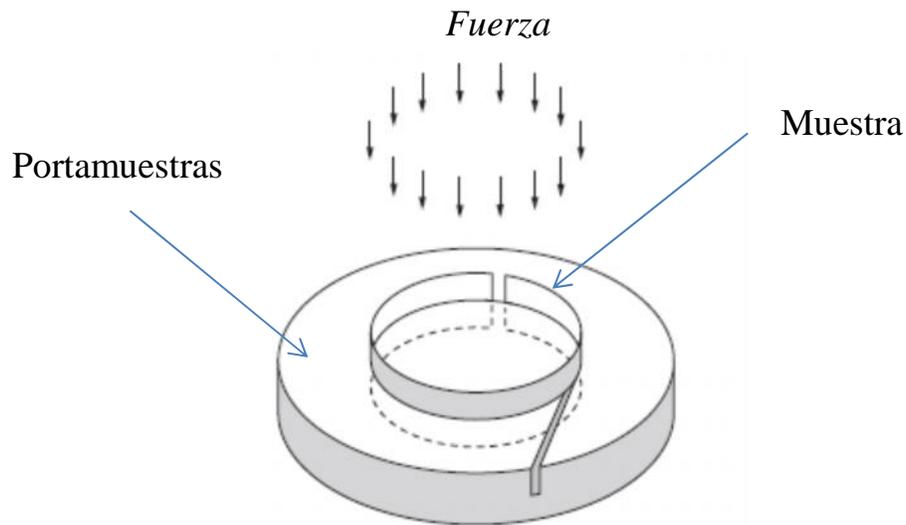
*Figura 1.5:* Esquema de un ensayo a compresión SCT [47].

**Ensayo de Compresión de la Tira Recta, Ensayo de Aplastamiento Concora (Crush Linear Test) - CLT** – Esta técnica permite determinar la resistencia a compresión de los papeles no corrugados (liners); para realizar el ensayo, la muestra se sujeta en posición vertical en un dispositivo de sujeción que se ilustra en la *Figura 1.6*. La técnica presenta el inconveniente de que el borde superior de la pieza de ensayo no está sujeto, sino que permanece libre contra el plato superior, ocasionando que la muestra se doble en el borde. Además, debido a la gran relación de esbeltez de la muestra, se produce un alabeo considerable al momento del ensayo [52]. La falla estructural de la muestra reduce el valor del ensayo por debajo de la resistencia a compresión del material, limitando la efectividad de la prueba.



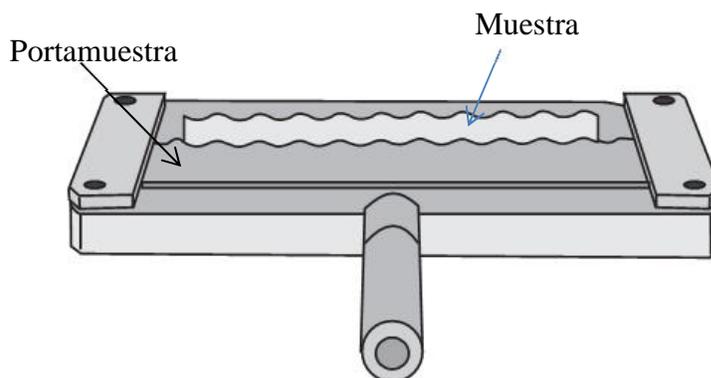
**Figura 1.6:** Esquema de un portamuestra con muestra para un ensayo a compresión CLT [53].

**Ensayo por Aplastamiento de Anillo (Ring Crush Test) – RCT** - Esta técnica mide la resistencia a compresión en canto de papeles y cartones con un intervalo de espesores comprendidos entre 0.27 y 0.50 mm. Para realizar este ensayo, se aplica una fuerza a compresión sobre la muestra sostenida en forma de anillo en un portamuestras (**Figura 1.7**) ubicado entre los dos platos del equipo. El plato superior se acerca al plato inferior a una velocidad específica, hasta que la muestra colapsa, resultando en un nivel de fuerza referido como nivel de aplastamiento del anillo. El ensayo se realiza de acuerdo a la norma TAPPI T818 (método del soporte flexible) o TAPPI T822 (método del soporte rígido). Las diferencias entre estos dos métodos se refieren principalmente en los elementos de fijación para colocar la muestra al momento del ensayo. Es muy difícil conseguir que el plato superior de compresión y los bordes de la pieza de ensayo se coloquen absolutamente paralelos. Si la falta de paralelismo es grande, se desarrollan concentraciones de esfuerzos en ciertos puntos de la pieza de ensayo, ocasionando el alabeo especialmente en los extremos de la pieza de ensayo que tiene la forma de anillo [44, 45].



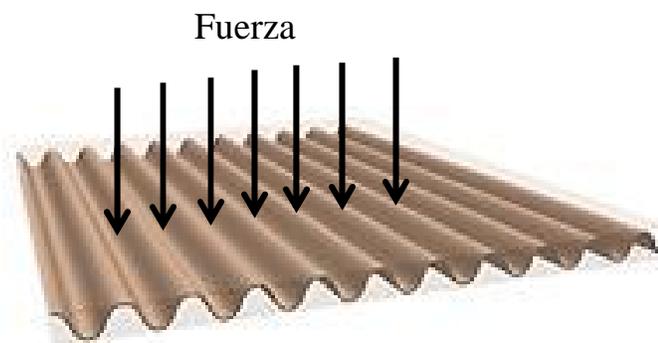
**Figura 1.7:** Esquema de un ensayo a compresión por aplastamiento de anillo (RCT) [54].

**Ensayo de Aplastamiento Lateral, Método Concora de Aplastamiento Lateral (Corrugated Crush Test) - CCT** – Esta técnica se emplea para la caracterización a compresión de los papeles a corrugar. Este método involucra la ondulación de la muestra en un ondulator de laboratorio, tras lo cual se sujeta verticalmente en un portamuestras que tiene el mismo perfil que los rodillos del ondulator, como se muestra en la **Figura 1.8**. Los efectos de alabeo con esta técnica de ensayo se producen en los dos bordes verticales de la muestra. Esta técnica presenta el inconveniente de que la resistencia a compresión del material puede verse afectada por el calentamiento y el moldeado en el ondulator [46, 48].



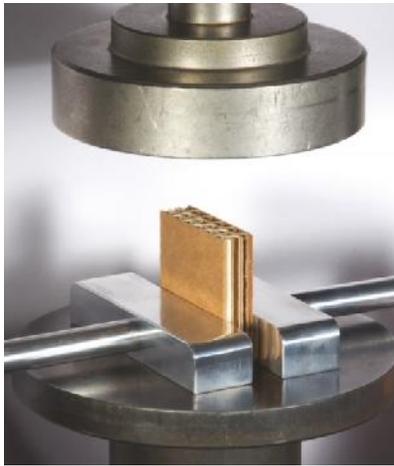
**Figura 1.8:** Esquema de un portamuestras con muestra para un ensayo a compresión CCT [53].

**Ensayo de Compresión en el Plano de un Papel Medium Corrugado (Flat Crush of Corrugating Medium Test, Corrugating Medium Test, Concora Medium Test) – CMT** - Esta técnica permite determinar la resistencia a compresión de la hoja corrugada o papel medio corrugado cuando se le aplica una fuerza perpendicular al plano del corrugado, como se muestra en la **Figura 1.9**. Esta técnica permite calcular la magnitud de un factor importante que posteriormente se emplea para calcular la resistencia a compresión de los cartones corrugados [55].



**Figura 1.9:** Esquema de un ensayo a compresión CMT de un papel corrugado

**Ensayo de Aplastamiento Lateral del Cartón Corrugado, Ensayo de Compresión en Canto o Ensayo Concora de Cartón Corrugado (Edge Crush Test) – ECT** - Este ensayo se utiliza para medir la capacidad de un cartón para soportar la compresión a lo largo del eje del corrugado (*Figura 1.10*). La resistencia está directamente relacionada a la resistencia de compresión de la hoja corrugada (médium) y las hojas planas (liners) que van a los lados del médium [56, 57, 58],



*Figura 1.10:* Esquema de un ensayo a compresión en canto de un cartón corrugado [59].

Los resultados del ensayo a compresión de un papel con cualquiera de las técnicas antes mencionadas, se reportan como resistencia a compresión longitudinal, el cual se define como la fuerza máxima a compresión ( $F_C$ ) por unidad de largo de la muestra de ensayo ( $L$ ), como lo expresa la siguiente relación:

$$\sigma_c^b = \frac{F_C}{L} \left( \frac{k}{m} \right)$$

El índice de resistencia a compresión viene dado por la fuerza máxima de compresión dividida por el ancho y gramaje de la muestra de ensayo, expresado de la siguiente manera:

$$\sigma_c^w = \frac{F_c}{b * w} \left( \frac{k * m}{k} \right)$$

esta magnitud permite comparar las resistencias a compresión de papeles que presentan diferentes gramajes.

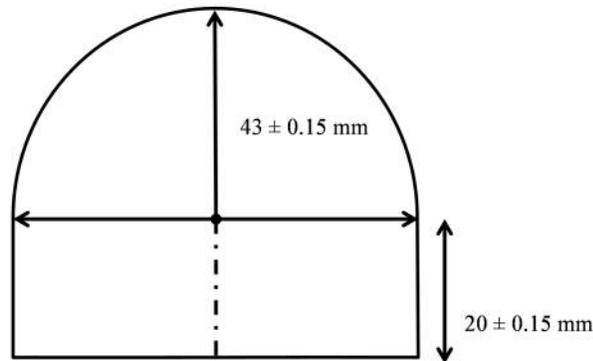
### **1.4.3 PROPIEDADES MECÁNICAS A RASGADO**

Un ensayo de rasgado es una prueba que se toma en cuenta para medir la calidad de papeles y cartones, generalmente se realiza para prevenir daños por rasgado de los papeles o cartones en las líneas de producción, en las operaciones de transformación o en los productos de uso final, sin embargo, también se realiza cuando se requiere que el material se rasgue uniformemente, como por ejemplo, para facilitar la apertura de un saco y tener acceso al contenido mediante un mecanismo de rasgado.

Existen diferentes protocolos establecidos para medir la resistencia al rasgado de papeles y cartones, dentro de estos se encuentran las normas ASTM D689 [60], TAPPI 414 [61], BS EN 1974 [62], ISO 1974 [63], GB/T 455 [64], JIS P8116 [65] y NMX-EE-108 [666], por mencionar algunas. Estos métodos miden la fuerza perpendicular al plano del papel requerida para propagar una falla en una hoja o múltiples hojas de papel a través de una distancia específica después de que el rasgado se haya iniciado, empleando un equipo de rasgado de tipo Elmendorf. El equipo mide el trabajo realizado para rasgar la muestra como la pérdida en la energía potencial de un péndulo a través de

una distancia específica (86 mm) en el cual se aplica la fuerza.

Para la determinación de resistencia al rasgado de una hoja de papel con los diferentes métodos mencionados anteriormente, se utiliza un arreglo geométrico de muestra que se ilustra en la *Figura 1.11*.

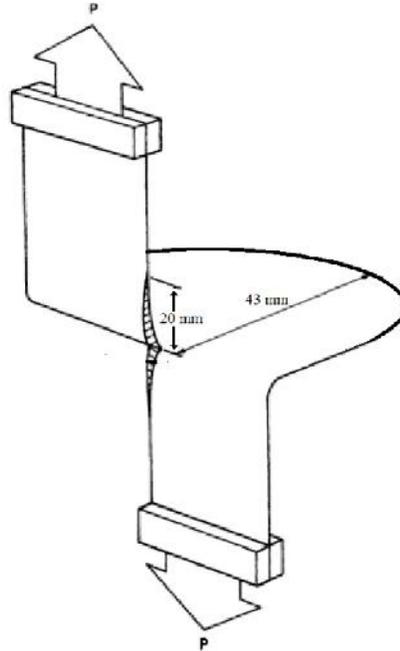


*Figura 1.11*: Geometría de la muestra para ensayo de rasgado por el método de Elmendorf [61].

El rasgado inicial en el papel sirve para dos propósitos: para iniciar el rasgado en la hoja y para eliminar las fuerzas laterales y restringir la medición del rasgado a las fuerzas internas únicamente. La geometría circular permite que el rasgado ocurra en una distancia específica, ya que se pueden presentar ligeras desviaciones en la dirección del rasgado de la muestra debido a la direccionalidad de las fibras.

Considerando que el rasgado con un equipo Elmendorf involucra un retraso en el balanceo del péndulo, que ocasiona velocidades y ángulos de esfuerzos muy complejos, se han realizado ensayos de rasgado empleando un equipo para ensayos a tensión uniaxial a velocidad de deformación constante, de tal manera que el rasgado de la muestra ocurre por el movimiento de los

cabezales del equipo a velocidad constante a lo largo del plano de la muestra [67], como se ilustra en la *Figura 1.12*.



*Figura 1.12:* Esquema del ensayo de rasgado [68].

Los resultados del ensayo de rasgado empleando esta técnica comparado con un ensayo de rasgado en equipo Elmendorf sugieren que no hay una diferencia entre los valores obtenidos y que el ensayo de rasgado empleando un equipo de tensión uniaxial puede ser realizado como sustitución de un ensayo de rasgado en equipo Elmendorf.

La energía de rasgado (*TEA* por sus siglas en inglés) necesaria para rasgar una muestra de papel o cartón se reporta como el trabajo realizado  $W$  (área bajo la curva carga-elongación) para rasgar la muestra completamente, dividido entre la longitud de rasgado, representado con la siguiente ecuación:

$$T = \frac{W}{2 * l_r} \left( \frac{J}{m} \right)$$

Donde  $l_r = 43 \text{ mm}$

La resistencia al rasgado se expresa como la carga (mN) promedio necesaria para rasgar una hoja completamente.

El índice de rasgado ( $TI$  por sus siglas en inglés), es una medida muy útil para comparar papeles que difieren en gramajes y se obtiene dividiendo la resistencia al rasgado ( $TS$  por sus siglas en inglés) por el gramaje del papel  $w$ .

$$T^w = \frac{T_T}{w} \left( \frac{N * m^2}{k} \right)$$

$T^w$  es el índice de rasgado

$T_T$  es la resistencia al rasgado

$w$  es el gramaje

## 1.5 FACTORES QUE AFECTAN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL PAPEL

Las propiedades mecánicas de los papeles y cartones dependen de un amplio número de factores, entre los más importantes se pueden mencionar [54]:

**Factores botánicos** – referidos a la estructura, distribución de tamaños longitudinales, espesor de la pared celular y proporción del lumen en las fibras.

**Factores químicos** – relacionados con el grado de deslignificación, el grado de polimerización de la celulosa, el contenido y tipo de hemicelulosas presentes.

**Factores de fabricación** - batido o refinado de la pulpa, formado del lienzo, prensado del lienzo, secado del lienzo, calandrado de la hoja, presencia de recubrimientos.

**Factores ambientales** – relacionados con la humedad relativa, presencia de electrolitos, polielectrolitos y sustancias surfactantes.

Aunque las fibras de madera tienen una considerable resistencia tanto en estado húmedo como en estado seco, el papel tiene una baja resistencia cuando se moja o en presencia de una alta humedad relativa debido a la rotura de las interacciones interfibrilares en presencia de humedad. De aquí que, la resistencia del papel no debe ser relacionado de una forma simple con las propiedades de resistencia de las fibras de las cuales provienen.

En vista de la desventaja que presentan los papeles y cartones por su alta sensibilidad a la absorción de humedad, generalmente se les agregan ciertos aditivos, previo a su manufactura o bien se les aplican recubrimientos en un proceso separado u durante su producción.

Los recubrimientos son sustancias que se agregan durante la formulación de la pulpa del papel para proteger los enlaces fibra-fibra y mejorar la resistencia mecánica. Comúnmente se emplean sistemas poliméricos, estos pueden formar una red protectora alrededor de las fibras y por lo tanto, prevenir la ruptura de los enlaces, o bien pueden reaccionar con los grupos químicos de la superficie de la fibra formando enlaces covalentes que mejoran la resistencia

entre las fibras. Además, el sistema polimérico puede penetrar y cerrar los poros de las fibras, previniendo el hinchamiento y estabilizando el papel [69]. Otros aditivos comprenden la impregnación con algún inhibidor de corrosión metálico en fase vapor, inhibidor de crecimiento de hongos, o repelente de insectos.

## **1.6 PROCESOS DE RECUBRIMIENTOS PARA PAPEL**

La aplicación de recubrimientos sobre papel o cartón se realiza mayormente para aplicaciones dentro de la industria de embalajes y de decoración, con la finalidad de modificar las propiedades funcionales o de barrera de los embalajes a base de papel (permeabilidad al oxígeno, permeabilidad al vapor de agua, permeabilidad a las grasas, etc.), o bien, con propósitos estéticos dependiendo de la apariencia requerida, color, suavidad, brillo y propiedades de impresión, así como, para impartir propiedades mecánicas y protección contra la absorción de agua.

El recubrimiento del papel se puede realizar por diferentes métodos, dependiendo de las características que se desee en el producto final o bien, de la aplicación del producto. Generalmente se aplican de una a tres capas en uno o ambos lados del papel.

La elección del método depende por una parte de la naturaleza del sustrato a ser recubierto y de factores relacionados con el sistema polimérico, como pueden ser la reología del recubrimiento empleado, el solvente o vehículo del sistema, el porcentaje de sólidos presentes en la formulación, el peso de recubrimiento en húmedo o cubrimiento deseado, la uniformidad necesaria del

recubrimiento, la amplitud de recubrimiento deseado, la velocidad de aplicación, del número de capas a ser recubiertas simultáneamente, costos considerados, consideraciones ambientales y de si será un proceso continuo o por lotes.

Por otra parte, también se toman en cuenta requerimientos específicos, por ejemplo, puede seleccionarse un método basado en la disponibilidad de un aplicador de recubrimiento, aun cuando no sea la mejor opción. Puede elegirse una técnica versátil que proporciona un recubrimiento aceptable en un amplio intervalo de condiciones. Sin embargo, un proceso que funciona bien a nivel laboratorio puede no ser apropiado para una planta de recubrimiento a alta velocidad, y de lo contrario, un proceso de recubrimiento a alta velocidad puede no ser apropiado para ensayos de laboratorio. El primer paso en la selección del proceso es establecer los requerimientos del producto deseado. Estos requerimientos se relacionan con las capacidades del proceso y los mejores métodos se evalúan experimentalmente para determinar el más apropiado.

Los métodos para aplicación de recubrimientos más ampliamente usados a nivel industrial son: el método de rodillo inverso, método de rodillo directo, método de dado ranurado, método de aplicación en cortina, método de termofundido, método de aplicación con barra, método de aplicación con barra sobre rodillo, método de extrusión, método con cuchilla de aire, método de esparado, método de pantalla giratoria, método de deslizamiento multicapas, método de coextrusión, método de menisco, método de barnizadoras de coma, etc. Cada uno de estos tiene diferentes diseños y arreglos que llevan a configuraciones específicas de recubrimientos [70].

Los recubrimientos también comprenden a las impregnaciones y laminación que se realizan posteriores a la manufactura del papel [71].

## **IMPREGNACIONES**

Los recubrimientos por impregnación comprende la aplicación de cera de polietileno, silicones, compuestos fluorocarbonados, látices, jarabes de urea-formaldehído y melanina-formaldehído, resinas fenólicas o ciertos polímeros biodegradables, generalmente para impartir propiedades de resistencia química, resistencia a la flama, flexibilidad, propiedades de aislamiento eléctrico, etc. [72].

## **LAMINACIÓN**

El proceso de laminación es otra técnica de tratamiento superficial, pero a diferencia de las otras dos técnicas, este método se emplea para impartir nuevas características funcionales y mecánicas al papel con la adición de una o más capas o revestimientos adicionales de otro material, empleando un adhesivo para lograr la unión entre las partes.

## **1.7 SISTEMAS POLIMÉRICOS EMPLEADOS COMO RECUBRIMIENTOS EN LA INDUSTRIA DEL PAPEL**

### **1.7.1 POLÍMEROS NATURALES**

Recientemente, el uso de varios biopolímeros ha ganado predominancia como recubrimientos en la industria de embalajes por ser productos sustentables, ya que se obtienen de recursos naturales renovables y porque su empleo como recubrimiento no impide el reciclado o la degradación del papel o cartón tratado. Sin embargo, la tendencia en el uso de estos recubrimientos ha sido

estrictamente para impartir alguna propiedad de barrera en el sustrato, como puede ser una menor permeabilidad del vapor de agua, resistencia a la permeabilidad de grasas y aceites, resistencia a la permeabilidad de gases, etc.

Entre los biopolímeros que han sido probados como recubrimientos se encuentra el ácido poliláctico, el cual presenta la desventaja de generar una película quebradiza cuando es aplicada en solución [73]. El caseinato de sodio es otro biopolímero que se caracteriza por su disponibilidad comercial, bajo costo y su afinidad con sustratos lignocelulósicos. Sin embargo, los recubrimientos obtenidos de este biopolímero son bastante sensibles a la absorción de humedad y presentan baja rigidez y resistencia mecánica, especialmente en ambientes con alta humedad relativa [74]. También se han probado mezclas de alginatos, pero los resultados encontrados muestran que esta clase de recubrimientos no logran impartir buenas propiedades mecánicas [75].

### **1.7.2 RECUBRIMIENTOS NO CONVERTIBLES**

Los sistemas de recubrimiento no convertibles son aquellos que tienden a transformarse en una película sólida, continua y adherente por evaporación del solvente y transformaciones químicas de la sustancia formadora de película, que involucra exclusivamente reacciones de entrecruzamiento entre dos componentes del sistema [76]. Una de sus características es que no pueden ser removidas por el vehículo o solvente con el cual se formularon. Aun cuando secan por un proceso de entrecruzamiento se diferencian de los sistemas poliméricos denominados “termofijos”, porque no presentan resistencia térmica y porque el grado de entrecruzamiento es menor.

Estos recubrimientos son ampliamente reconocidos debido a sus propiedades

sobresalientes de resistencia química, resistencia al desgaste, tenacidad y porque crean superficies suaves y uniformes que tienen una gran resistencia a la abrasión. Dentro de esta clase de recubrimiento se encuentran las resinas alquídicas, resinas fenólicas, los recubrimientos epoxi modificados, poliuretano-acrilatos, etc.

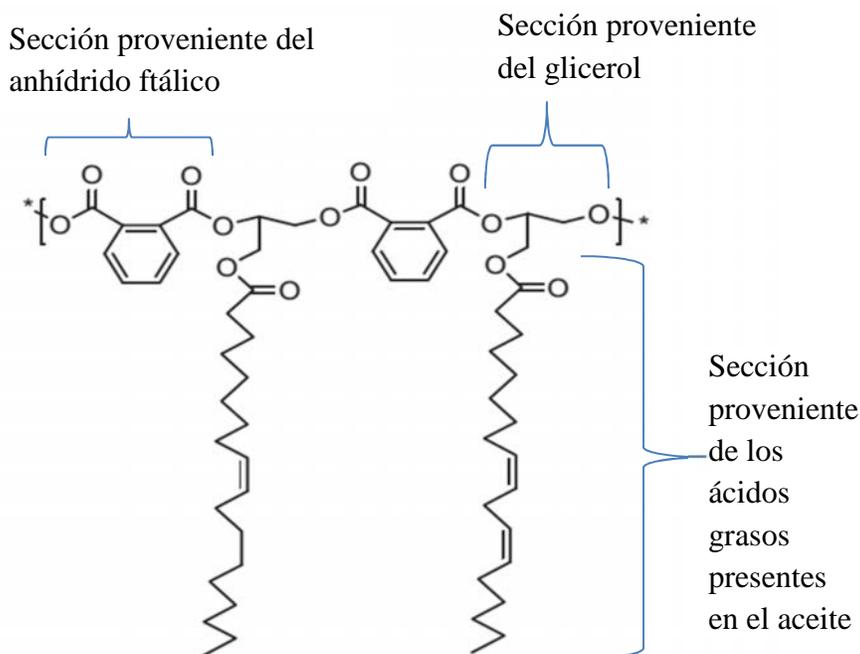
### **1.7.2.1 RESINAS ALQUÍDICAS**

Las resinas alquídicas representan desde hace más de 80 años el caballo de batalla de la industria de recubrimientos. El gran ímpetu por el uso de las resinas alquídicas se ha dado por la creciente normatividad para reducir el uso de productos químicos como el fenol y el formaldehído, frecuentemente utilizados en la manufactura de recubrimientos. Estas resinas han sobrevivido debido a su buen desempeño, a la feroz competencia de los recubrimientos sintéticos que surgieron durante la segunda mitad del siglo XX [77].

Las resinas alquídicas presentan en muchas ocasiones un desempeño superior a ciertas resinas sintéticas, sin embargo, su principal característica es que se fabrican a partir de productos naturales renovables fácilmente disponibles. Esto le confiere un impacto no solo en el contexto ambientalista sino también en el aspecto de costo-desempeño de estos sistemas.

Las resinas alquídicas o alquidálicas se definen como poliésteres modificados cuyas unidades estructurales son los ácidos grasos monofuncionales provenientes de aceites vegetales (aceite de linaza, aceite de ricino, aceite de soya o aceite de cártamo), alcoholes polifuncionales o polioles (glicerol, etilenglicol, pentaeritritol o trimetilolpropano) y ácidos básicos polifuncionales o anhídridos de ácidos dicarboxílicos (ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido isoftálico o anhídrido maleico).

En la **Figura 1.13**, se muestra la estructura de una resina alquídica obtenida con el aceite de soya, donde se señalan los componentes principales presentes en la estructura de la resina.



**Figura 1.13:** Componentes estructurales de una resina alquídica

Estas resinas son ampliamente utilizadas en aplicaciones de recubrimiento, pinturas, adhesivos, aglomerantes, barnices, etc.; se manejan generalmente como soluciones en solventes hidrocarbonados (30 – 70 % en peso de la resina alquídica) y son aplicados en solución para crear un recubrimiento que seca por evaporación de solvente formando un sistema de bajo grado de entrecruzamiento. También pueden ser emulsificados en agua y usarse como dispersión.

A las resinas alquídicas también se les conocen como aceites secantes, ya que

polimerizan y solidifican por exposición al oxígeno del aire en un proceso de auto-oxidación seguido de polimerización y entrecruzamiento. La rapidez del proceso de curado depende del grado de insaturación de los ácidos grasos, la difusión del oxígeno, temperatura y catalizadores presentes en la formulación [78]. Cuanto mayor sea el número de sitios insaturados la película seca más rápido cuando es expuesta al aire; la oxidación de estos aceites secantes comienza cuando el oxígeno molecular ataca un sitio activo en la cadena del ácido graso, seguido por una rotura homolítica del peróxido para producir radicales libres.

Tabla 1.1: Etapas del proceso de autooxidación

<b>ETAPAS</b>			
<b>Iniciación</b>	RH	$R^* + *H$	Radical libre
<b>Propagación</b>	$R^* + O_2$	ROO*	Radical libre
	ROO* + RH	$R^* + ROOH$	Hidroperóxido
<b>Terminación</b>	$R^* + R^*$	RR	
	$R^* + ROO^*$	ROOR	
	$ROO^* + ROOR$	$ROOR + O_2$	
	$RO^* + R^*$	ROR	
	$2 RO^* + 2 ROO^*$	$2 ROOR + O_2$	

Para los dobles enlaces no conjugados ocurre una abstracción de hidrógeno de los grupos metileno doblemente alílicos, después del cual puede ocurrir isomerización para formar una estructura conjugada. La terminación ocurre generalmente por entrecruzamientos de tipo éter, peróxido en menor grado por enlaces C-C.

Hoy en día, a nivel comercial se encuentran numerosas resinas alquídicas generalmente modificadas con uretano, epoxis, acrilatos, estireno, silicones, etc., estas modificaciones permiten impartir ya sea una mayor resistencia mecánica,

un menor tiempo de secado, modificar el proceso de curado, aplicarse en dispersiones acuosas, mejorar las propiedades de película, incrementar la durabilidad del recubrimiento ante factores ambientales, etc.

### **RESINA ALQUÍDICA HI-0500**

Este recubrimiento se presenta como una mezcla de aceite modificado con poliuretano.

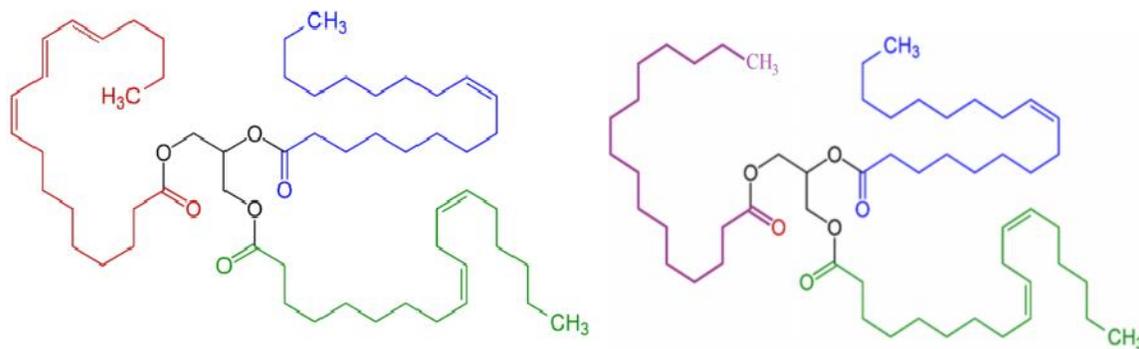
Es una resina alquídica modificada en cuya estructura química se presentan enlaces uretano, comúnmente se conocen como resinas de alquil-uretano. Durante la preparación del alquidial, se reemplaza total o parcialmente el anhídrido ftálico por un diisocianato (2,4(6)-toluendiisocianato) para obtener los enlaces uretano.

Las resinas alquídicas modificadas se obtienen con una masa molecular promedio entre 23,900 y 30,300 Daltons [79] y se comercializan mezclado con solvente stoddart (mezcla hidrocarburos alifáticos, cicloalcanos, compuestos aromáticos) y aceite de Tung ( 4 %) [80]. Su aplicación como recubrimiento en sustratos lignocelulósicos requiere un tiempo de secado aproximadamente de 24 horas.

Las resinas alquídicas formuladas con diisocianatos presentan propiedades de bajo módulo de elasticidad y baja resistencia al rasgado. Estas propiedades son atribuidas principalmente a la baja funcionalidad y reactividad de los grupos funcionales (hidroxilos secundarios) que provoca la formación de un poliuretano con estructura irregular con baja densidad de entrecruzamiento.

El aceite de Tung es una mezcla de ácidos grasos con estructuras hidrocarbonadas de 18 átomos de carbono y se agrega a estas formulaciones

porque experimenta un proceso de secado a temperatura ambiente que contribuye en la consolidación del recubrimiento. Cerca del 80 % del contenido de ácidos grasos del aceite de Tung, está representado por el ácido -eleostearico (18:3 - 9, 11, 13), ~9 % ácido linoleico (18:2 - 9), ~4 % ácido oleico (18:1 - 9, 12) y 6 % ácido palmítico, su presencia como triacilglicéridos se ilustra en la **Figura 1.14**. En presencia de aire y un agente secante (compuesto organometálico), estos ácidos grasos experimentan una reticulación debido al proceso oxidativo de los dobles enlaces conjugados y no conjugados [78, 81, 82, 83].



**Figura 1.14:** Triglicéridos de glicerol, componente principal del aceite de Tung (ácido -eleostearico, ácido oleico, ácido linoleico y ácido esteárico).

### 1.7.2.2 RESINAS FENÓLICAS

Las resinas fenólicas pueden ser del tipo novolaca o bien del tipo resol. Las novolacas se formulan empleando fenoles en exceso y aldehídos en un medio de ácido sulfúrico, con ácido oxálico como catalizador. Estas resinas no tienen grupos metilol libres y por lo tanto se definen como no reactivas o termoplásticas.

Las resinas tipo resol se elaboran con un exceso de formaldehído en medio

alcalino; poseen grupos metilol libres, los cuales pueden reaccionar por condensación entre sí por acción térmica y catálisis ácida. Los resoles en general son resinas fusibles y solubles que contienen suficientes grupos metilol reactivos que intervienen durante el proceso de curado. Dependiendo del porcentaje en peso de estos grupos el cual varía entre 1.5 y 12.5 %, la resina se clasifica como de mediana, baja o alta reactividad.

Las resinas del tipo resol derivadas de fenoles de bajo peso molecular y formaldehído se caracterizan porque presentan mínima o nula solubilidad en hidrocarburos alifáticos, aceites vegetales o resinas de alto carácter hidrocarbonado, además forman películas rígidas y quebradizas. Sin embargo, debido a sus excelentes propiedades de adhesión, dureza, resistencia al agua, resistencia a los solventes, etc., generalmente se le realiza una modificación química ya sea con ácidos resínicos o con ácidos grasos.

### **Modificación con ácidos resínicos**

Dentro de los ácidos resínicos más utilizados se encuentra el ácido abiético. El resultado comprende resinas fenólicas que son compatibles por simple mezcla con resinas alquídicas o aceites secantes. El contenido del alquidal o del aceite en la mezcla definirá el proceso de curado del sistema resol-alquidal, de tal manera que para un elevado porcentaje de aceite, curará por oxidación a temperatura ambiente, en presencia de agentes secantes (catalizadores), mientras que un bajo contenido de aceite requerirá un proceso de termocurado.

### **Modificación con ácidos grasos**

En la modificación de las resinas fenólicas con aceites secantes, los grupos funcionales en la estructura de la resina fenólica (hidroxilo y metilol)

reaccionan con las insaturaciones presentes en los ácidos grasos, el cual se incorpora así a la estructura del polímero.

Las resinas fenólicas así modificadas son generalmente de color caramelo y solubles en solventes no muy activos, lo cual se acentúa con el incremento porcentual de ácidos grasos presente en la composición.

El aceite de Tung es uno de los aceites secantes más ampliamente usados para esta última modificación, ya que seca más rápido, presenta mayor dureza y tienen una mayor resistencia al agua en comparación con cualquier otro aceite. Este mismo aceite no es muy empleado en la síntesis de las resinas alquídicas debido a su alta reactividad comparado con otros aceites secantes.

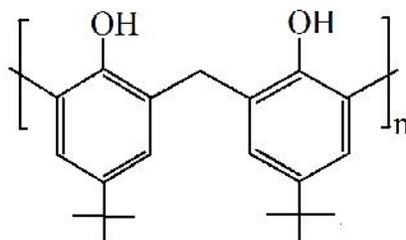
### **RESINA FENÓLICA HI-0900**

Es una resina de p-terbutilfenol-formaldehído disuelto en una mezcla de hidrocarburos (alcanos, cicloalcanos, compuestos aromáticos) y aceite de Tung [84].

La resina fenólica en estado sólido presenta pesos moleculares que varían entre 100 y 1500 Daltons [85] y su aplicación en disolución como recubrimiento de sustratos lignocelulósicos requiere de un tiempo de secado de 24 horas y un tiempo de curado final de 15 días [84].

La *Figura 1.15* muestra la unidad repetitiva en una resina de p-terbutil-fenol-formaldehído; el grupo sustituyente alquil (terbutil) incrementa la compatibilidad de la resina con el aceite de Tung. Considerando que esta resina fenólica no forma película y no es reactiva por sí misma, la consolidación del recubrimiento se da por el mecanismo de secado del diluyente reactivo, el cual se emplea en la formulación de este sistema HI-

0900 en una fracción de 20 % P/P. A diferencia de los sistemas que contienen resinas fenólicas entrecruzadas con aminos o térmicamente, los recubrimientos oleoresinosos permanecen flexibles, debido a la baja densidad de entrecruzamiento que es posible generar con el diluyente reactivo.



*Figura 1.15:* Estructura de la resina p-terbutilfenol-formaldehído

### 1.7.3 RECUBRIMIENTOS CONVERTIBLES

Los sistemas de recubrimiento convertibles son aquellos sistemas termoplásticos que tienden a transformarse en una película sólida, continua y adherente por evaporación del solvente y coalescencia de la sustancia formadora de película, que involucra exclusivamente reacciones físicas de evaporación del vehículo del sistema [76]. Si bien no pueden ser removidas por el vehículo o solvente con el cual se depositaron, no presentan buena resistencia química, son proclives al desgaste por abrasión, y crean superficies suaves y uniformes de alto brillo.

En las dos últimas décadas, las restricciones en las leyes medio ambientales a nivel mundial y los nuevos requerimientos y presiones de competitividad del mercado, ha forzado a que las industrias de recubrimientos tomen medidas para enfocar las investigaciones hacia el desarrollo de nuevos productos de características más ecológicas.

Dentro de los puntos importantes que han impulsado las modificaciones e innovaciones en el ámbito de los recubrimientos ha sido la necesidad de disminuir los niveles de sustancias orgánicas volátiles presentes en las formulaciones de los recubrimientos y que son liberadas a la atmósfera durante la aplicación y vida útil de los mismos, reducir la cantidad de energía necesaria en los procesos de curado, reducir el uso potencial de especies químicas peligrosas (como el plomo) y por último, cumplir con los requerimientos para un mejor desempeño.

Se han tenido grandes avances en cuanto al cumplimiento de los nuevas exigencias del mercado, particularmente para reducir las emisiones de compuestos orgánicos volátiles y la energía consumida durante el proceso de curado, el resultado de estos esfuerzos han sido los recubrimientos de base agua, recubrimientos con altos contenidos sólidos, recubrimientos de curado por radiación UV, recubrimientos de curado oxidativo y los recubrimientos en polvo. Por otro lado, el creciente número de investigaciones para entender las relaciones básicas entre la composición química y el desempeño ha permitido una respuesta más rápida ante los nuevos requerimientos de desempeño [76].

### **1.7.3.1 LÁTICES**

Son recubrimientos en dispersión acuosa que consisten en sistemas coloidales de partículas de polímero en agua.

Estos sistemas coloidales se obtienen por un proceso donde se lleva a cabo la polimerización de una emulsión de monómeros en agua. El látex así obtenido formará películas cuya durabilidad será influenciada entre otras factores, por la naturaleza de los surfactantes e iniciadores empleados en la polimerización en emulsión. Particularmente, la naturaleza de los grupos terminales puede

tener un efecto importante, ya que este varía de acuerdo al iniciador.

Para que la formación de película sea posible a temperatura ambiente se emplean monómeros denominados “blandos”, porque exhiben una  $T_g$  inferior a los 70 °C y presentan estructuras flexibles. Generalmente se emplean polímeros acrílicos derivados de ésteres de acrilato y metacrilato (acrilatos de propilo, butilo, hexilo, dodecilo, etc.) [83], aunque actualmente pueden encontrarse sistemas epóxico-acrílicos, alquídicos-acrílicos, poliuretanos-acrílicos, etc. [86].

Las emulsiones, desde un punto de vista fisicoquímico, son sistemas conformados por una fase continua líquida y otra fase dispersa, también líquida. Por su parte, en los látices (plural de látex) la fase dispersa del sistema es sólida. Estos sistemas no son soluciones de un polímero en un solvente, sino suspensiones concentradas de partículas sólidas discretas y esféricas (con tamaños comprendidos entre 50 y 500 nm), relativamente pegajosas de un material resinoso en agua.

El secado de un látex conduce a que las partículas resinosas se adhieran fuertemente entre sí debido a la creciente tensión superficial al disminuir la distancia entre las partículas del látex; lo cual sucede por la pérdida de agua ya sea por evaporación a la atmósfera y/o por la absorción en un sustrato poroso.

La contracción de la película involucrada en esta etapa genera la coalescencia (fusión en frío de las partículas resinosas) alrededor de las partículas de la “carga o pigmento”, lo cual conduce a una disposición más o menos densamente empaquetada.

En estos sistemas dispersos no se da una interdifusión de las cadenas

poliméricas entre las partículas del látex, por lo cual se considera una etapa limitante en la formación de la película.

Debido a que los polímeros acrílicos empleados en la formulación de látices no presentan grupos funcionales libres y debido a la presencia restringida de los grupos polares en la cadena polimérica, usualmente se les incorpora ácido acrílico y/o metacrílico para disponer de una mayor cantidad de grupos polares con el fin de mejorar la adhesión.

Algunos de estos sistemas poliméricos son autoreticulantes, contienen monómeros como el acrilonitrilo que favorecen una reticulación posterior al secado físico y con ello brindan una mayor resistencia tanto a la abrasión como a determinados agentes químicos.

Este mecanismo de consolidación junto con la cinética del proceso de secado que generalmente comprende un periodo de tiempo entre 20 minutos y 4 horas ocasiona que el recubrimiento se deposite en forma de película y hace que las propiedades finales de la misma dependan del polímero en las partículas del látex [87].

En la formulación y elaboración de pinturas y recubrimientos de base acuosa se emplean desde un punto conceptual, látices como materiales formadores de película. En consecuencia, el término “emulsión” se emplea erróneamente; esto último se debe a que los látices se elaboran generalmente en fase acuosa a partir de reactivos en emulsión.

La sustitución de solventes por agua en un recubrimiento aumenta la seguridad en el proceso de aplicación desde el punto de vista de la flamabilidad y toxicidad. Aunque los sistemas base agua ya han encontrado

diversas aplicaciones, las legislaciones medioambientales también han acelerado el cambio hacia la adopción de estos sistemas.

### **LÁTEX ACRÍLICO HI-0800**

Esta dispersión acuosa consiste de un polímero acrílico ( 50 %), éter metílico de dipropilenglicol – DPGME (5 %), isopropanol y agua [88].

El DPGME comercial es una mezcla de cuatro isómeros, donde predomina el 1-(2-metoxi-1-metiletoxi)-2-propanol y se utiliza como disolvente y agente de coalescencia en la preparación de dispersiones acuosas.

Presente en la formulación también se encuentra el monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (5 %), este componente se emplea comúnmente como plastificante de polímeros vinílicos en dispersión acuosa.

La capacidad de mojabilidad de estas formulaciones sobre sustratos lignocelulósicos se le atribuye a la naturaleza anfifílica de los solventes, agentes de coalescencia y emulsionantes empleados. La concentración de estas sustancias afectan las propiedades mecánicas del recubrimiento, pues llegan a funcionar como plastificantes de la película polimérica.

Los polímeros acrílicos destinados para la formulación de recubrimientos para sustratos lignocelulósicos presentan una masa molecular promedio en peso entre 20,000 y 30,000 Daltons [83, 87].

El grado de polimerización y el tamaño de partícula en estos sistemas dispersos en agua están limitados por la solubilidad del polímero en la mezcla de solventes usualmente empleados, donde generalmente se busca alcanzar adecuados contenidos de sólidos en volumen [89].

## **1.8 POLIESTIRENO RECICLADO COMO ALTERNATIVA EN LA INDUSTRIA DE RECUBRIMIENTOS**

El poliestireno expandido (Expanded Polystyrene – EPS) también conocido como nieve seca o unicel, es un plástico de alto consumo utilizado ampliamente en diversas aplicaciones, entre los cuales se encuentran los contenedores para productos alimenticios, materiales de embalaje y materiales aislantes en la industria de la construcción. El EPS se caracteriza principalmente por su bajo peso, lo cual se debe a que el 95 % de su estructura es aire; dentro de los códigos de reciclaje se identifica con el número 6.

Actualmente, la demanda global de las cadenas de suministro de productos gira en torno al cumplimiento del tiempo de entrega y la coordinación de diferentes líneas de distribución. Agravando este desafío se encuentran las cadenas de suministro acelerado de productos perecederos, en la cual, los productos deben fluir de la fuente al consumidor en periodo de semanas, días y algunas veces, horas. Para asegurar que el producto no llegue a dañarse o se vea comprometido a través de este proceso, las industrias farmacéuticas, médicas, agrícolas y pecuarias dependen de una cadena tecnológica de enfriamiento. Estas cadenas tecnológicas de enfriamiento demandan embalajes que proporcionen un aislamiento estable y confiable necesario para los productos donde un incremento en la temperatura podría ser perjudicial para su calidad y seguridad. Además de los impactos térmicos, los productos también deben ser protegidos de los golpes físicos durante su transporte y almacenamiento para proteger su integridad [90].

Por otro lado, los establecimientos de comida rápida, las cadenas restauranteras y las tiendas de autoservicio demandan cada vez más

contenedores para abastecer la venta, distribución o almacenamiento durante exhibición de alimentos, estos materiales de embalaje deben presentar propiedades higiénicas, ser inertes al contenido que transportan y aislar térmicamente para que el contenido conserve hasta donde sea posible la temperatura de consumo del producto.

El poliestireno expandido es el material estándar de mayor uso que cumple estos tipos de requerimientos ya que presenta un desempeño excepcional debido a su alta capacidad de aislamiento térmico, por su capacidad de amortiguamiento, por su inocuidad y atributos de sustentabilidad.

La Alianza de Industrias de Productores de Poliestireno Expandido en los Estados Unidos reporta que en el 2013 se reciclaron más de 56,800 toneladas de EPS. Este dato incluye poliestireno expandido reciclado de posconsumo, EPS reciclado de poscomercialización y EPS reciclado postindustrial [91].

El EPS reciclado de posconsumo se refiere a los productos cuyos propósitos de fabricación incluyen un solo uso, contenedores desechables de productos comestibles tales como vasos para contenidos calientes o fríos, platos, tazas, cajas, etc., mientras que el EPS reciclado de poscomercialización representa aquellos materiales que han cumplido con el propósito de fabricación como por ejemplo, el EPS empleado en el embalaje secundario y terciario de productos.

El último representa aquellos residuos industriales que no sirvieron para la aplicación prevista.

En México no se cuenta con un programa de reciclaje a nivel nacional para este tipo de plástico, aun cuando hay una norma de la SEMARNAT que

establece que cada gobierno estatal y municipal debe tener un plan de manejo de unicel. Existe en el Distrito Federal un programa de reciclaje de residuos sólidos que ha incluido recientemente al EPS como material reciclable. La empresa Dart de México, que diseña y opera la logística de recuperación de desechos en Atlacomulco, estado de México, reportó la recolección de 360 kg de EPS durante nueve meses de operación en el año 2012 [92].

La Asociación Nacional de Industrias del Plástico (Anipac) estima un consumo de EPS de más de 125,000 toneladas anuales, de las cuales 24 % son para la fabricación de productos desechables; 76 % restante se divide en el sector de la construcción, embalaje, y sector agrícola [93]. En la ciudad de Mérida, la empresa Solid Waste Recycling en convenio con la empresa Dart de México y la Asociación de Empresarios de Mérida, reportan una producción de más de 100 toneladas de unicel al mes, de las cuales se desechan en el periodo inmediato alrededor de 70 toneladas mensuales y estiman que solo se recolecta el 40 % para su reprocesamiento [94].

Los envases o contenedores de poliestireno expandido de posconsumo representan un mayor desafío para el reciclado, debido a la contaminación que presentan proveniente de los materiales con el que han estado en contacto, difícilmente se incluyen en los procesos de reciclado porque demandan procesos extras de recolección, lavado y secado que a su vez representan costos energéticos y económicos para las empresas de reciclaje.

Hoy en día la mayor cantidad de EPS recolectado por las industrias de reciclaje corresponde al EPS de poscomercialización, el proceso generalmente involucra la compactación mecánica o termomecánica de grandes volúmenes de las piezas recolectadas, después del cual, es sometido a un proceso de

molienda y extrusión para finalmente obtener pellets que son vendidas en el mercado para la manufactura de productos tales como; adhesivos, ganchos para colgar ropa, marcos para cuadros, barras de “madera plástica”, tableros aislantes, molduras para interiores, embalajes, contenedores, utensilios para enfermería, tablas de surf, etc. [95].

El poliestireno raramente se emplea como recubrimiento debido a que es un polímero rígido, altamente quebradizo, las opciones que existen actualmente para en la elaboración de recubrimientos, involucran la disolución del polímero en una mezcla patentada de estirenos, o bien como una mezcla epoxi-poliestireno-poliamida [96].

### **SOLUCIÓN DE EPSr/LMNO**

Es una dispersión molecular de poliestireno atáctico disuelto en un solvente orgánico natural (limoneno). El poliestireno se fabrica para propósitos generales con una masa molecular promedio en peso entre 100,000 y 400,000 Dalton aproximadamente [97]. La consolidación del recubrimiento o secado al tacto del polímero ocurre en dos horas a temperatura ambiente, aunque se nota la presencia del solvente hasta por cuatro semanas.

La estructura molecular del polímero, con anillos aromáticos distribuidos aleatoriamente a ambos lados de la cadena hidrocarbonada y el alto grado de polimerización de este polímero le confieren a este material un carácter amorfo, gran rigidez y fragilidad. Su disolución en el limoneno se debe a la similitud de la estructura química alicíclica que presenta el solvente con el monómero de estireno a partir del cual se sintetiza el polímero.

## **1.9 EL LIMONENO COMO BIOSOLVENTE VERSÁTIL PROVENIENTE DE FUENTES RENOVABLES.**

El limoneno es una mezcla de sustancias orgánicas (d-limoneno 70 – 96 %, l-limoneno, dipenteno y una variedad de terpenos monocíclicos oxigenados) perteneciente al grupo de los isoprenoides. Se extrae en mayor cantidad por la destilación del aceite obtenido de la cáscara de los cítricos (limón, pomelo, naranja, mandarina) y en menor cantidad del aceite de las plantas *Eucalyptus stageriana* y *Carym carvi* [98, 99].

Las aplicaciones que tiene actualmente el limoneno son muy extensas, entre estas se encuentra su aplicación en la industria alimenticia, médica, cosmética y en síntesis química, como puede ser: la síntesis de ciertos copolímeros que contienen etileno y propileno, como agentes de transferencia de cadena en la estirenización de polímeros de éteres vinílicos y en la polimerización de monómeros vinílicos, en la síntesis de ácido tereftálico, en la síntesis de poliamidas y poliuretanos [100], en la fabricación de lacas, como agentes de flotación de grasas en plantas de tratamientos de aguas residuales, como aditivos en aceites lubricantes y anticorrosivos, etc.

Desde hace unos años su aplicación se ha venido expandiendo debido a que es una sustancia proveniente de fuentes completamente renovables, a su carácter biodegradable, no corrosivo y no tóxico, presentándose como biosolvente alternativo para el reemplazo de disolventes tóxicos como el tolueno, n-hexano y los solventes organoclorados.

La formulación de productos de limpieza tanto caseros como industriales empleados para la remoción de ceras, grasas, pinturas, brea, asfalto, goma de

mascar, adhesivos y otros hidrocarburos representa hoy en día los mercados más grandes para el limoneno [98, 101]. Recientemente se han encontrado nuevas aplicaciones como es la extracción-separación del petróleo de la arenas bituminosas [102], como solvente en técnicas cromatográficas, para la extracción-separación de sustancias naturales específicas y en la formulación de insecticidas y bactericidas, etc. [103].

La Agencia de Protección Ambiental (EPA) clasifica al limoneno como sustancia química no tóxica dentro de la Ley de Control de Sustancias Tóxicas y como sustancia no carcinógena y no mutagénica [104], tampoco está regulado por la Ley del Aire Limpio (Clean Air Act), normativa que corresponde a la pieza legislativa más avanzada del mundo en cuanto al control de la contaminación atmosférica [105].

## **1.10 FACTORES QUE INFLUYEN EN EL MECANISMO DE ADHESIÓN RECUBRIMIENTOS-SUSTRATO LIGNOCELULÓSICO**

Existen dos factores que influyen en mayor medida en las propiedades macroscópicas de los papeles con recubrimiento. Primero, la naturaleza química de las resinas utilizadas y segundo, la forma de interacción o adhesión que presenta la resina con el sustrato.

En este apartado se pretende dar una explicación del tipo de adhesión que presentan los recubrimientos empleados [106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113], la naturaleza química de estas formulaciones han sido descritas anteriormente.

Cuando se aplica un recubrimiento sobre un sustrato con superficie planar, en

el cual el recubrimiento es inmisible y no se puede difundir, se considerará un mecanismo de adhesión por adsorción física o química en la interfase de ambos materiales. La adsorción física se define en términos de interacciones moleculares por puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals y se presenta cuando ambas fases presentan grupos polares en su composición química que tienden a interactuar mediante enlaces físicos del tipo dipolo-dipolo y dipolo-dipolo inducido. La adsorción química involucra sustituciones químicas simples y la consecuente generación de enlaces covalentes o iónicos.

Existe otro modelo de adhesión que es aplicable tanto para recubrimientos que presentan afinidad química con el sustrato, como para aquellos que no presentan afinidad química con el sustrato, de tal manera que el grado de interacción sustrato-resina se describe mayormente por las complejidades en la topografía de la superficie, llámense rugosidades, porosidades o imperfecciones superficiales. La interfase en este modelo es ahora bidimensional y restringida, pero ahora tendrá la forma compleja de la superficie del sustrato. Debido a los poros, depresiones o asperezas superficiales, existirán más sitios disponibles para interactuar con el recubrimiento. Por lo tanto, si el recubrimiento tiene suficiente movilidad (ligera viscosidad) y las fuerzas de mojabilidad son suficientes, el grado de adhesión se verá incrementado por las irregularidades de la superficie. Por otra parte, una alta viscosidad del recubrimiento afectaría negativamente las interacciones con las superficies rugosas, especialmente si el tiempo de consolidación del recubrimiento es muy corto.

Otra consecuencia de una topografía compleja es el anclaje micromecánico entre el recubrimiento y el sustrato. El anclaje micromecánico juega un papel

muy importante en el recubrimiento de maderas, textiles y papel, debido a las irregularidades superficiales y porosidad de estos materiales que favorecen un proceso de penetración o absorción. Este modelo de adhesión considera un proceso de penetración o absorción física del recubrimiento en la orografía del sustrato de tal manera que la zona de contacto real entre los dos materiales será de varias centenas de veces superior a la correspondiente superficie aparente de contacto.

La penetración del recubrimiento se define en términos de varios factores que son la habilidad del sistema para fluir dentro de los poros o capilares del sustrato, el tiempo de secado del recubrimiento, el tamaño de poro y la mojabilidad del recubrimiento.

La capacidad de los fluidos para pasar a través de poros o capilares es una propiedad conocida como viscosidad y está estrechamente relacionado con el tamaño molecular del polímero. A menor tamaño molecular, el área de contacto y el movimiento molecular son mayores, considerando que las moléculas más pequeñas fluyen con mayor facilidad que las moléculas más grandes.

Existe otro modelo a considerar en la aplicación de recubrimientos multicapas y se conoce como teoría de la difusión. Este modelo permite explicar la adhesión de los polímeros entre sí y la adhesión de recubrimientos que son miscibles y se difunden a cierto grado en el sustrato.

Plantea la adhesión como el resultado de una interdifusión de las moléculas de los planos superficiales, lo que conlleva a la creación de una zona de transición entre dos capas de recubrimiento o bien entre el recubrimiento y el sustrato que permite sustituir la noción de interfase pura sin espesor por la

noción de interfase espesa o densa “interface”.

El proceso de interdifusión molecular considera interacciones entre cadenas disimilares o bien la migración de cadenas poliméricas largas mutuamente solubles. Propone un incremento en el contacto molecular en la interface entre ambos materiales si la distancia y el tiempo de interdifusión son suficientes, con la consecuente generación de anclajes físicos.

Factores significativos en este modelo de adhesión incluyen el peso molecular del sistema polimérico, cinética de evaporación del solvente, número de moléculas implicadas, presencia de agentes plastificantes, concentración de la disolución, etc.

A mayor peso molecular la difusión interfacial es reducida debido al restringido movimiento molecular, por lo tanto la adhesión también es pobre.

## **1.11 BIOLOGÍA Y ECOLOGÍA DE LAS TERMES EN MÉXICO**

El empleo de materiales de construcción de naturaleza lignocelulósica, tales como madera sólida, tableros aglomerados, compuestos de madera plástica y estructuras de cartón, son susceptibles a los factores de degradación bióticos y abióticos debido a su naturaleza orgánica y composición química. El deterioro por exposición a ambientes con altos contenidos de humedad y el ataque de insectos con hábitos alimenticios celulósicos pueden reducir el desempeño de estos materiales, por lo cual, la resistencia a estos factores se encuentra dentro de los principales puntos a considerar al evaluar la durabilidad de las estructuras elaboradas con estos materiales. Dentro de los grupos de insectos más importantes por los daños que producen a las estructuras a base de

madera o de otros materiales lignocelulósicos, empleados en la industria de la construcción y bienes muebles son los insectos del orden Isoptera (termitas), Coleoptera (escarabajos, carcomas), Lepidoptera (polillas), Hymenoptera (hormigas, avispas), Thysanura (pescaditos de plata) y otros de menor importancia [114].

El orden Isoptera, comúnmente conocido como termitas, termes o comejenes, representa uno de los órdenes de insectos que se distinguen de otros órdenes porque están especializados para tener una dieta basada en materiales celulósicos, por su capacidad de formar grandes colonias (miles o millones de individuos), por ser insectos sociales, lucífugos, con polimorfismo de castas, que viven en colonias y que se dividen el trabajo de acuerdo con la casta a la que pertenecen. Una colonia de estos insectos presenta tres castas básicas: las obreras, los soldados y los reproductores. En algunas especies existe una cuarta casta que son los “pseudoergados”, término que hace referencia a los individuos que poseen la capacidad de desarrollarse hacia otras castas, ya sea obreras, reproductoras o soldados [115].

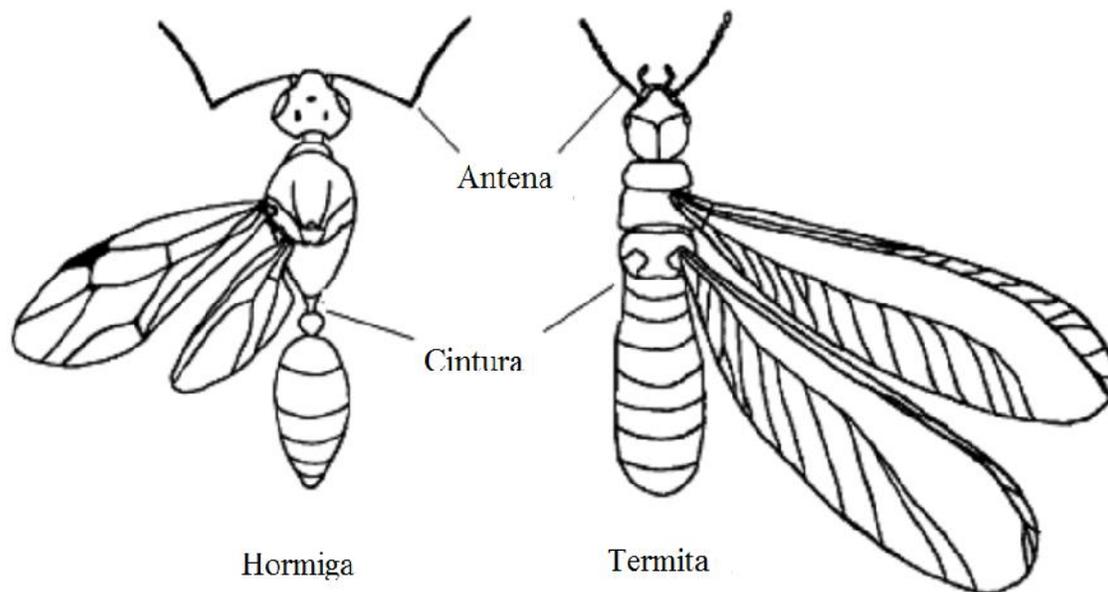
Las obreras son ápteras, exclusivamente hembras, presentan un cuerpo generalmente poco esclerotizado, son sexualmente inmaduras y ciegas, a excepción de la familia *Hodotermitidae*. Esta casta es la que desarrolla la mayor parte de los trabajos en el nido, el cuidado y alimentación de los jóvenes, alimentación de las castas que no se pueden alimentar por sí mismas como los soldados y la pareja reproductiva, elaboración de túneles para la búsqueda de alimento, acicalamiento y limpieza de otras castas.

Los soldados son adultos estériles de ambos sexos, se reconocen fácilmente

por tener una cabeza grande y bien esclerotizada, que a veces llega a ser más grande que el resto del cuerpo. Muchos tienen las mandíbulas muy desarrolladas para morder al enemigo, otros están más especializados y tienen un rostro puntiagudo asociado a glándulas, de modo que pueden repeler a otros animales con secreciones. Las secreciones pueden ser de diferente tipo, aunque lo más normal es que sean tóxicas, repelentes o pegajosas. Su función es la defensa de las colonias de termitas contra depredadores externos, o competidores inter e intraespecíficos, aunque también forman parte en la exploración, reclutamiento y cuidado de los huevos [116].

Los reproductores pueden ser primarios y secundarios, los primarios corresponden al rey y reina. Sus cuerpos están normalmente bien esclerotizados, excepto la hembra de algunas especies, cuyo abdomen puede llegar a ser el triple del tamaño ordinario, debido a la hipertrofia de sus ovarios. Los reproductores secundarios tienen el cuerpo menos esclerotizado que los primarios y solo se diferencian en ausencia de los reproductores primarios en la colonia.

Generalmente se presta a confusión el término “termitas” para referirse a las hormigas blancas debido al parecido físico; una de las diferencias entre termitas y hormigas es que las hormigas se identifican por sus antenas en ángulo y la estructura de su cuerpo está dividida en tres partes formando una estrecha cintura, mientras que las termitas tienen antenas rectas y flexibles con una cintura ancha, **Figura 1.16** [117]



**Figura 1.16:** Los especímenes con alas de las hormigas y las termitas son llamados “alados” o “enjambres” (se muestran aquí con medio par de alas removidas). La cintura estrecha de la hormiga y su antena en forma de codo es lo que lo distingue de la termita [117].

Existen más de 2600 especies reconocidas hoy en día, las cuales se encuentran distribuidas en 7 familias: Mastotermitidae, Kalotermitidae, Termopsidae, Hodotermitidae, Rhinotermitidae, Serritermitidae y Termitidae, siendo la última con mayor población y distribución geográfica.

En México no existen estudios detallados sobre los termes de la mayor parte de sus regiones y aún se desconoce la mayoría de sus patrones de distribución, sin embargo se reconoce la presencia de cuatro familias (Termitidae, Kalotermitidae, Rhinotermitidae y Termopsidae), 22 géneros y 62 especies [13].

Dentro de los papeles funcionales de los termes en los ecosistemas se cuenta:

la descomposición de desechos de madera y plantas, acondicionamiento físico y químico del suelo y como eslabón clave dentro de la red trófica [118].

A pesar de la concepción general que se tiene de estas especies de ser organismos destructores de construcciones y bosques, se estima que no más de 28 del total de especies de termitas del mundo constituyen plagas mayores en zonas urbanas [12], dentro de las que se encuentran las especies: *Reticulitermes flavipes*, *Cryptotermes brevis*, *Cryptotermes abrupus*, *Incisitermes minor*, etc., [12, 13, 14].

En la región de la península de Yucatán se encuentran registradas diferentes especies, algunas de ellas endémicas de la región y otras que han sido introducidas por el hombre. Entre las especies reportadas se encuentra la especie *Nasutitermes nigriceps* (endémica) [119], *Amitermes beaumonti*, *Amitermes cryptodon*, *Incisytermes schwarzi* [13], *Cryptotermes abrupus* [14], *Coptotermes crassus Snyder*, *Coptotermes n. sp. 2*, *Coptotermes n. sp. 4*, *Termes melindae Harris*, *Cahuallitermes intermedius*, *Nasutitermes corniger*, *Nasutitermes ephratae*, *Nasutitermes mexicanus Light*, *Tenuirostritermes incisus*, *Heterotermes aureus convexinotatus* [120].

Basado en su ecología y particularmente en la forma de hacer sus nidos y hábitos alimenticios se pueden dividir en termitas con hábitos de anidación en un solo lugar o termitas con hábitos de anidación en múltiples lugares. Una clasificación alternativa las clasifica como bajas y altas termitas, basado en los organismos simbiosis protistas flagelados presentes en el intestino posterior de las termitas [115]. Las primeras seis familias: Mastotermitidae, Kalotermitidae, Termopsidae, Hodotermitidae, Rhinotermitidae y

Serritermitidae, todas albergan simbiosis protistas en el intestino posterior, las cuales son referidos como “bajas termitas”. La familia restante, Termitidae, el cual carece de simbiosis protistas en el intestino posterior, son referidos tradicionalmente como “altas termitas” [121]. Esta simbiosis microbiana que hospeda en regiones especializadas del tracto digestivo (*Figura 1.17*), corresponde principalmente a protozoarios zooflagelados (hipermastiginos) y bacterias de la phyla espiroqueta, proteobacteria, firmicutes, actinobacteria y bacteroides. La función principal del sistema simbiótico de la termita en la digestión de los materiales lignocelulósicos es la hidrólisis de la celulosa y hemicelulosas. La digestión simbiótica de los lignocelulósicos es un proceso altamente eficiente, que resulta en diferencias de asimilación de los glucanos de la madera por parte de las termitas donde es mucho mayor, en comparación con los rumiantes.

Otra característica principal de las termitas es que poseen un par de mandíbulas que en algunas especies llegan a representar el 29.8% de la longitud total del cuerpo del insecto. En el caso de los soldados son empleadas para la defensa del termitero contra la invasión de otros insectos, y en el caso de las obreras, como medio para buscar y reducir mecánicamente sus alimentos [122].



**Figura 1.17:** Foto del intestino disecado de una termita obrera de la especie *Reticulitermes flavipes* donde se muestran las diferentes secciones del intestino. Abreviaciones: SG – Glándulas salivales, FG – Intestino anterior, MG – Intestino medio, HG – Intestino posterior y MT – Túbulos de Malpighi [123].

## **1.12 NORMATIVIDAD EXISTENTE PARA LA EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA DE MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS ANTE LA DEGRADACIÓN POR ATAQUE DE TERMITAS.**

Entre los métodos para determinar la resistencia de un material lignocelulósico ante el ataque de termitas, están el método de campo y los métodos de laboratorio. Los métodos de laboratorio brindan resultados de forma más rápida, ofrecen la posibilidad de tener un mayor control sobre ciertas variables, por ejemplo: temperatura, humedad, densidad de termitas, etc.

Dentro de estos métodos se encuentran comprendido la norma americana ASTM D3345-08 [124], la norma AWWA E1-13 [125], la norma europea EN-118 [126], la norma japonesa JWPA – TW – S. 1 [127], etc. Entre las investigaciones que se han realizado sobre la durabilidad de los materiales lignocelulósicos (madera principalmente) empleando el método de campo, están el establecido por el Comité Australiano de Preservación de la Madera [AWPC] y el método propuesto por Williams R.M.C. 1973 [128]. Las experiencias alcanzadas hasta el momento indican que, aunque existen algunas diferencias en los resultados, estas dos determinaciones son, en su mayor parte, equivalentes y por eso aceptadas en todo el mundo.

Por otro lado, existen numerosos estudios que han investigado la resistencia de materiales compuestos a base de un material lignocelulósico y un material polimérico empleando los métodos antes descritos o bien adaptaciones de estos protocolos [129, 130, 131, 132, 133, 134].

También existen normativas e investigaciones que han evaluado la resistencia al ataque por termitas de materiales poliméricos empleados comúnmente en las estructuras comerciales [135, 136, 137, 138], lo cual es importante mencionar, ya que los recubrimientos empleados en los materiales lignocelulósicos consisten en sistemas poliméricos de tipo termoplástico y termofijo, lo cual nos da una idea de que los hábitos alimenticios que poseen estos insectos no se limitan únicamente a los materiales lignocelulósicos.

## CAPITULO 2: MATERIALES Y METODOS

### 2.1 MATERIALES

Se utilizó papel Kraft comercial obtenido de la compañía distribuidora Mayantube (Sucursal: calle 47 No. 450 x 50 y 52, colonia Centro, Mérida, Yucatán) como material de estudio para mejorar sus características físicas y mecánicas. Las especificaciones encontradas en la hoja técnica del fabricante se muestran en la *Tabla 2.1*.

*Tabla 2.1:* Especificaciones técnicas del papel Kraft [139].

Pruebas	Valores
Gramaje	200.00 ± 8 g/m <sup>2</sup>
Resistencia a la absorción de agua [Cobb]	35.00 g/m <sup>2</sup> [30 s]*
Resistencia a la tensión longitudinal	147.10 N [15 mm]**
Resistencia a la tensión transversal	68.70 N [15 mm]**
Resistencia a rasgado longitudinal	2.15 N
Resistencia a rasgado transversal	2.75 N
Contenido de humedad	6.00 – 8.50 %

\*Tiempo de exposición del ensayo a la absorción de agua

\*\*Ancho de la muestra de ensayo

Como material de recubrimiento se emplearon tres sistemas poliméricos, una resina acrílica en dispersión acuosa (látex acrílico) con el nombre comercial de HIDROLACK HI-0800, una resina fenólica modificada con aceite de Tung con el nombre comercial de PROTECTOLACK HI-0900 y una resina alquídica modificada con poliuretano con el nombre comercial de PROTECTOLACK HI-0500, las cuales fueron obtenidas de la compañía

Sayer Lack Mexicana S.A. de C.V. (Domicilio en km 13.7 de la carretera libre Querétaro-Celaya, colonia San Isidro del Llanito, Apaseo el Alto, Guanajuato, México). Las características de estos sistemas poliméricos de acuerdo a la hoja técnica del fabricante se encuentran dados en la **Tabla 2.2**. Estos sistemas de recubrimiento fueron empleados directamente, sin diluir.

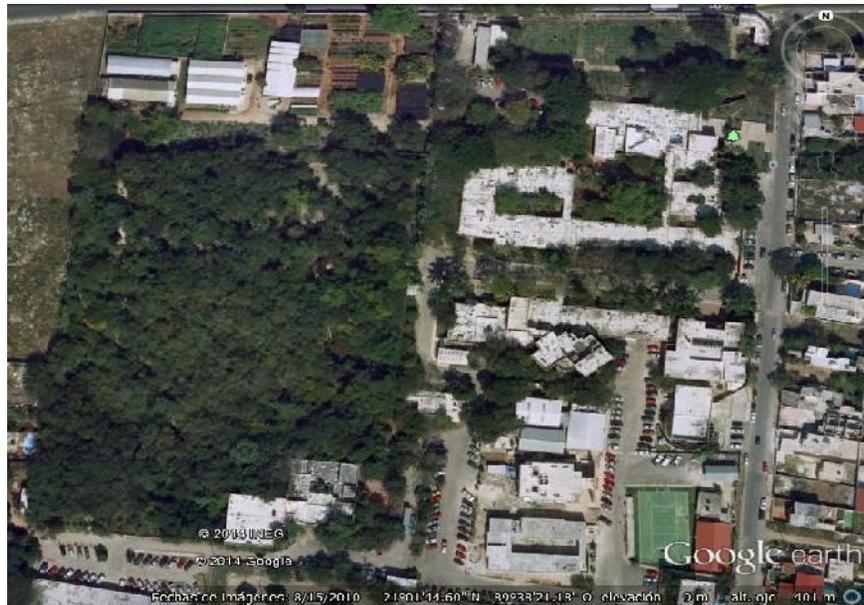
Se empleó además un cuarto sistema polimérico que consistió en una solución de poliestireno reciclado al 20.3 % P/P en 1-metil-4-(1-metiletenil)-ciclohexeno (Limoneno) [140, 141], el poliestireno reciclado procedió de los materiales de embalaje de equipos de aire acondicionado que fue recolectado en el programa de acopio y reciclaje de plásticos de desecho, implementado en el Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C., Mérida, Yucatán. El limoneno (1-metil-4-(1-metiletenil)-ciclohexeno) se adquirió de la Planta Procesadora de Cítricos perteneciente a la Unión de Ejidos Citricultores del Sur del Estado de Yucatán (Domicilio en km 103 de la carretera Mérida-Chetumal, Akil, municipio de Akil, Yucatán, México).

**Tabla 2.2:** Especificaciones técnicas de los sistemas poliméricos empleados como recubrimientos [80, 84, 88].

Sistema polimérico	Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]	Contenido de sólidos [%]
<b>Resina alquídica HI-0500</b>	0.86 – 0.89	37.0 – 40.0
<b>Látex acrílico HI-0800</b>	1.01 – 1.06	29.0 – 32.0
<b>Resina fenólica HI-0900</b>	0.89 – 0.93	51.0 – 55.0
<b>EPSR</b>	N.D.	20.3*

\*Porcentaje en peso del polímero en solución

En el presente trabajo se empleó termitas mayores de la especie *Nasutitermes corniger* como agente de degradación, los insectos se recolectaron en el área del jardín botánico “*Roger Orellana*” perteneciente al Centro de Investigación Científica de Yucatán A.C., Mérida, Yucatán; con latitud: 21.02865 °, longitud: -89.63976 ° y altitud: ~ 09 m, el área del jardín botánico cuenta con vegetación predominante de selva baja caducifolia y superficie de rocas sedimentarias marinas-calizas como se muestra en la **Figura 2.2 (a)** y **2.2 (b)** [142, 143], su localización geográfica se encuentra dentro de la zona urbana - norte - de la ciudad de Mérida, Yucatán, las coordenadas de localización geográfica se muestra en la **Figura 2.1** [144, 145].



**Figura 2.1:** Ubicación geográfica del lugar donde se recolectaron las termitas *Nasutitermes corniger*, mostrando las coordenadas de localización y elevación [144].



**Figura 2.2:** a) Vegetación predominante de la selva baja caducifolia, b) nido característico de termitas de la familia *Nasutitermes* y c) termitas mayores de la especie *Nasutitermes corniger*.

La elección de estos insectos como agentes de degradación se debe a que frecuentemente dañan materiales que no se encuentran entre sus hábitos alimenticios y que no pueden digerir, tales como plásticos, hule y concreto. La identificación taxonómica de estos insectos se realizó en el Laboratorio de Diagnóstico Fitosanitario - Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria, México D.F. [145].

## 2.2 OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

El tratamiento del papel Kraft consistió en la aplicación de una, dos y tres capas de recubrimiento, lo cual se apegó a las especificaciones mencionadas en las hojas de características técnicas, donde se recomienda aplicar cantidades de entre 50 y 200 g/m<sup>2</sup> dependiendo del tipo de recubrimiento empleado y de las propiedades reológicas de los sistemas poliméricos. En este intervalo de gramajes el fabricante garantiza un máximo desempeño de protección por parte de los recubrimientos [80, 84, 88, 146].

En la **Tabla 2.3** se presentan las diferentes resinas y número de capas que se aplicó al papel Kraft para obtener los materiales compuestos. Debido a que la aplicación adecuada de un recubrimiento depende en mayor medida de las características reológicas del sistema polimérico, se hizo uso de tres técnicas diferentes de aplicación.

**Aplicación por inmersión:** El recubrimiento por inmersión se llevó a cabo empleando un recipiente de vidrio de 30 x 40 x 5 cm en el cual se depositó 300 ml de resina, la hoja de papel de 25 x 30 cm se sumergió en la resina por diez segundos a una temperatura de  $38 \pm 2$  °C, y posteriormente se retiró del

baño. El exceso de resina se eliminó por escurrimiento en posición vertical de la hoja de papel y el secado se realizó a una temperatura de  $38 \pm 2$  °C x 3 días.

**Tabla 2.3:** Materiales compuestos obtenidos.

Sistema de Recubrimiento	Número de capas de recubrimiento		
<b>Resina Alquílica HI – 0500</b>	1 AP	2 AP	3 AP
<b>Resina Fenólica HI – 0900</b>	1 AP	2 AP	3 AP
<b>Látex acrílico HI – 0800</b>	1 AP	2 AP	3 AP
<b>EPSr/LMNO</b>	1 AP	2 AP	3 AP

**Aplicación por atomización:** El recubrimiento por aspersion se realizó empleando una pistola de atomización por aire HVLP-Gravedad y un sistema compresor de aire (2.5 HP, 110 V, 8.4 kg/cm<sup>2</sup> y 22.7 L de capacidad). Las resinas se aplicaron por esta técnica a una presión de 5 – 3 kg/cm<sup>2</sup> y a una temperatura de  $38 \pm 2$  °C, con un intervalo de 4 horas entre cada capa de recubrimiento. La aplicación de la resina sobre la superficie del papel se realizó en posición vertical de la hoja hasta obtener un depósito uniforme del sistema polimérico. El papel Kraft así tratado fue secado a una temperatura de  $38 \pm 2$  °C por 3 días.

**Aplicación manual con brocha:** La aplicación manual con brocha se realizó por aplicación uniforme del material polimérico con una brocha de cerdas de camello de 3 pulgadas de ancho, emparejando las acumulaciones por exceso y los vacíos por carencia de resina, solapando las aplicaciones para evitar las sombras de los empalmes y variando la orientación de aplicación en sentido vertical y horizontal con el fin de obtener un espesor uniforme. La aplicación

de los sistemas poliméricos se llevó a cabo a una temperatura de  $38 \pm 2$  °C.

El papel Kraft tratado con EPSr/LMNO al 20.3 % fue secado a 60 °C por 24 horas después de cada aplicación de recubrimiento, la formulación de este sistema de recubrimiento, así como la temperatura de secado se han establecido en estudios previos donde se han obtenido buenas propiedades mecánicas como recubrimiento sobre papel Kraft [141].

## **2.3 CARACTERIZACIÓN FÍSICA Y MECÁNICA DE LOS MATERIALES COMPUESTOS OBTENIDOS**

Las muestras de papel Kraft tratado con los diferentes sistemas poliméricos fueron preconditionados en un desecador con gel de sílice, a un intervalo de humedad relativa entre 10 % - 35 %, y en un intervalo de temperatura comprendido entre 22 °C y 40 °C por 72 horas, posteriormente se sometieron a un acondicionamiento a una humedad relativa de  $60 \pm 2$  % y a una temperatura de  $23 \pm 2$  °C por 24 horas, como lo indica la norma “TAPPI 402 – acondicionamiento estándar y atmósfera de prueba para papel, hoja para ensayo de pulpa y productos relacionados” [147].

### **2.3.1 DETERMINACIÓN DEL GRAMAJE Y MEDICIÓN DE ESPESORES.**

La determinación del gramaje se realizó en base al método descrito en la norma “TAPPI 410 – gramaje de papel y cartulina (peso por unidad de área)” [26]. Se emplearon 10 muestras de 120 mm x 120 mm, las mediciones lineales

se realizaron con vernier, hasta una exactitud del 0.01 mm. Las muestras fueron pesadas en una balanza analítica hasta una exactitud del 0.001 g. De las mediciones así realizadas, se calculó la masa por unidad de área de cada muestra empleando la siguiente relación

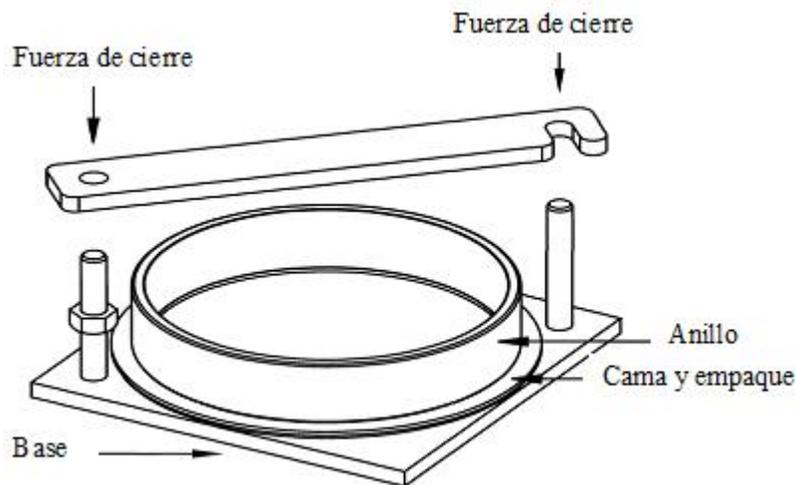
$$G = \frac{m}{\text{área}}$$

La medición de los espesores se realizó con un micrómetro marca Mitutoyo hasta una exactitud de 0.003 mm, se realizaron 8 mediciones por muestra de un total de 30 muestras, en base a la norma “TAPPI 411 – Espesor (calibre) de papel, cartulina y cartón combinado” [28]

### 2.3.2 ABSORCIÓN DE AGUA

Para la determinación de la absorción de agua del papel Kraft tratado se empleó el protocolo descrito en la norma “TAPPI 441 – Capacidad de absorción de agua de papel, cartulina y cartón corrugado encolados (no absorbentes), método de Cobb” [35], para el cual se emplearon diez muestras de 120 x 120 mm y un dispositivo que se esquematiza en la **Figura 2.3**. La muestra previamente pesada y acondicionada se colocó sobre la base, después se colocó el empaque y el anillo, para después aplicar una fuerza de cierre y prevenir cualquier derrame entre el anillo y la muestra. Posteriormente se le agregó agua destilada al sistema, de tal manera que la muestra se encontró sumergida a  $1.0 \pm 0.1$  cm. El tiempo de prueba fue de 120 segundos para el

papel sin tratamiento y 20 horas para el papel tratado. Después de transcurrido el tiempo de prueba se retiró el agua del sistema y el exceso de agua sobre el papel se eliminó colocando papel absorbente y haciendo pasar dos veces un rodillo de  $10 \pm 0.5$  kg sobre el papel absorbente y la muestra. Inmediatamente se pesó la muestra hasta una exactitud de 0.001 g.



**Figura 2.3:** Portamuestras para ensayo de absorción de agua [35].

Para obtener el peso de agua absorbida en gramos por metro cuadrado, se empleó la siguiente relación:

$$P_{da} \left( \frac{g}{m^2} \right) = \frac{[p_f(g) - p_{dlm} a]}{\text{Área} (m^2)} (g)$$

### 2.3.3 PRUEBA MECÁNICA A TENSIÓN

El ensayo a tensión del papel Kraft y de los diferentes materiales compuestos se realizó en una máquina para ensayos universales marca Shimadzu modelo

AGS–X con capacidad para 1000 N, empleando una celda de carga de 1 kN de acuerdo al método descrito en la norma TAPPI 494 [37]. Se usaron diez muestras de  $25 \pm 1$  mm de ancho x  $160 \pm 5$  mm de largo y una separación entre las mordazas de 100 mm. La velocidad de separación de las mordazas seleccionada fue de 3 mm/min y se emplearon mordazas estriadas para evitar el deslizamiento de la muestra.

Los datos reportados corresponden a la rigidez a tensión, el cual se calculó con la siguiente relación a partir de los datos de fuerza-elongación obtenidos durante el ensayo a tensión.

$$S_T = \frac{1}{b} \left( \frac{\Delta F}{\Delta \varepsilon} \right) = \frac{\Delta F * L}{b * \Delta L} \left( \frac{k}{m} \right)$$

Donde

$\Delta F$  es la diferencia entre dos niveles de carga (kN)

$\Delta L$  es el cambio en la longitud de la muestra correspondiente a la variación en los niveles de carga correspondientes a  $\Delta F$  (m)

b es el ancho inicial de la muestra (m)

L es la longitud de la separación entre mordazas (m)

También se calculó el índice de tensión (esfuerzo específico) empleando la siguiente relación:

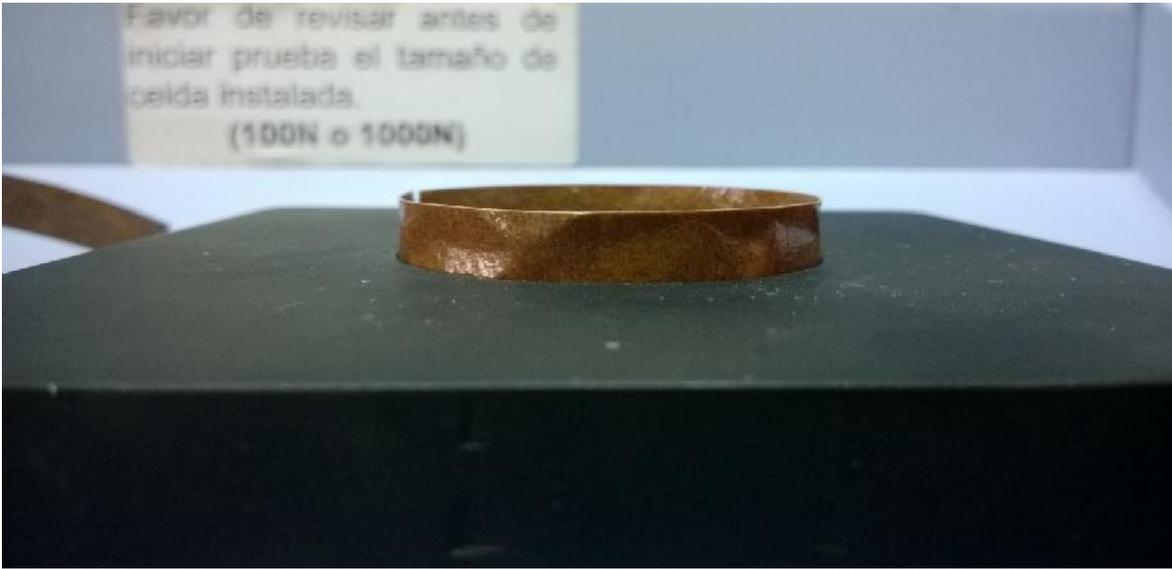
$$\sigma_T^w = \frac{F_T}{b * w} \left( \frac{N * m}{g} \right)$$

Donde  $F_T$  es la fuerza máxima a tensión,  $b$  es el ancho de la muestra y  $w$  es el gramaje en  $\text{g/m}^2$ .

#### **2.3.4 PRUEBA MECÁNICA A COMPRESIÓN POR APLASTAMIENTO DE ANILLO (RCT)**

El ensayo a compresión del papel Kraft y de los materiales compuestos se realizó de acuerdo al protocolo establecido en la norma TAPPI 822 [45]. La técnica descrita en esta norma emplea el método de aplastamiento de anillo con soporte rígido (RCT) y establece el muestreo de 10 muestras rectangulares de  $152.4 \pm 2.5$  mm de largo y  $12.7 \pm 0.1$  mm de ancho. El ensayo por este método requiere de un sujetador especial el cual consiste en una placa con una incisión circular de  $6.35 \pm 0.25$  mm de profundidad y un diámetro interno de  $49.3 \pm 0.05$  mm, donde se colocan las muestras rectangulares como se ilustra en la *Figura 2.4*.

Los ensayos se realizaron en una máquina para ensayos universales marca Shimadzu modelo AGS-X con capacidad para 1000 N, a una velocidad de cierre de platos de 2 mm/min, empleando una celda de carga de 1 kN. Para el material compuesto que mostró una mayor resistencia, el ensayo a compresión se llevó a cabo en una máquina de ensayos universales marca Shimadzu modelo AG - I con capacidad de 100 kN, empleando una celda de carga de 20 kN, y una velocidad de cierre de platos de 2 mm/min.



**Figura 2.4:** Sujetador con muestra después del ensayo a compresión por aplastamiento del anillo (RCT)

Se reportó la resistencia a compresión longitudinal de los diferentes compuestos con respecto al número de capas de recubrimiento aplicadas y con respecto a los diferentes tipos de resinas utilizadas.

La resistencia a compresión longitudinal resultó de dividir la carga máxima alcanzada durante el ensayo por la longitud de la muestra de ensayo, como lo indica la ecuación:

$$\sigma_C^b = \frac{F_C}{L} \left( \frac{k}{m} \right)$$

Donde

$R_C$  es la resistencia a compresión longitudinal,  $F_C$  es la carga máxima a compresión, y  $L$  es la longitud de la muestra

El índice de resistencia a compresión se calculó empleando la siguiente

relación:

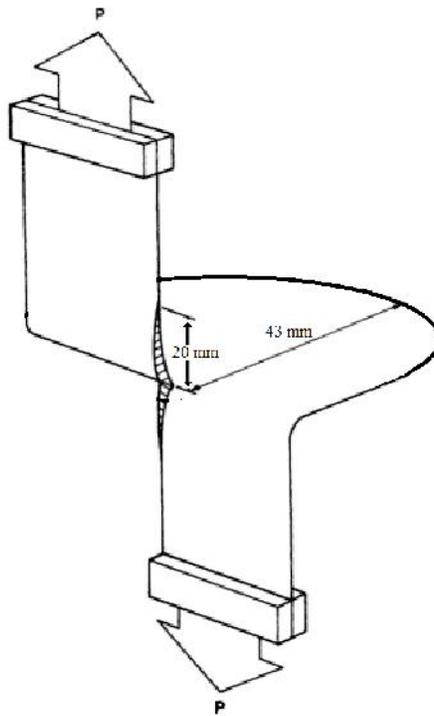
$$\sigma_c^w = \frac{\sigma_c^b}{w}$$

Donde  $\sigma_c^w$  es el índice de resistencia a compresión [kN\*m/kg],  $\sigma_c^b$  es la resistencia a compresión longitudinal en kN/m y  $w$  es el gramaje en kg/m<sup>2</sup>.

### 2.3.5 PRUEBA MECÁNICA DE RASGADO

La resistencia mecánica al rasgado del papel Kraft tratado con los diferentes sistemas poliméricos se llevó a cabo en una máquina para ensayos universales marca Shimadzu modelo AGS-X, con capacidad para 1000 N, empleando la técnica de rasgado de una hoja simple a velocidad constante de elongación el cual es una técnica adaptada de las normas TAPPI 494 [37], TAPPI 220[148] y TAPPI 496 [149] y que se ha comprobado que representa una sustitución confiable y reproducible a los ensayos de rasgado con equipo Elmendorf [67].

Esta prueba de rasgado mide la fuerza ( $F$ ) perpendicular al plano del papel requerida para propagar un rasgado inicial a lo largo de 43 mm de una probeta de papel como se muestra en la **Figura 2.5**. Se ensayaron 10 muestras para cada tratamiento realizado al papel Kraft empleando una celda de carga de 100 N y una velocidad de separación de mordazas de 50 mm/min. La separación entre mordazas fue de 40 mm.



**Figura 2.5:** Esquema del ensayo de rasgado [68].

La resistencia al rasgado  $T_T$  se reportó con respecto al número de capas de recubrimiento aplicado en cada sistema polimérico, para evaluar el efecto de las capas de resina sobre la consolidación de la red interfibrilar en el papel. Las propiedades obtenidas a partir de un ensayo de rasgado comprenden la energía de rasgado, la resistencia al rasgado y el índice o factor de rasgado. La energía de rasgado se calcula generalmente como el trabajo realizado  $W$  (área bajo la curva carga-elongación) para rasgar la muestra completamente, dividido entre la longitud de rasgado [ $l_r = 86 \text{ m}$ ].

$$W_T = \frac{W}{2 * l_r} \left( \frac{J}{m} \right)$$

La resistencia al rasgado corresponde con la fuerza máxima requerida para rasgar un papel a través de una distancia específica.

El índice de rasgado se calculó dividiendo la resistencia al rasgado por el gramaje del papel, empleando la siguiente relación:

$$T^w = \frac{T_T}{w} \left( \frac{N * m^2}{k} \right)$$

$T^w$  es el índice de rasgado

$T_T$  es la resistencia al rasgado

$w$  es el gramaje

## **2.4 ENSAYO DE DEGRADACIÓN BIOLÓGICA POR ATAQUE DE TERMITAS *Nasutitermes corniger***

El ensayo de degradación biológica por ataque de termitas *Nasutitermes corniger* de los diferentes materiales compuestos se llevó a cabo en base al protocolo descrito en la norma ASTM D 3345 con algunas modificaciones, ya que la norma contempla exclusivamente el uso de termitas subterráneas y muestras con geometría cúbica [124].

La selección de los tiempos de exposición del papel tratado al ataque de termitas se propuso en base a los tiempos que los insectos fueron capaces de permanecer vivos en cautiverio durante un estudio preliminar y en referencia a estudios presentados en otros trabajos de degradación de materiales compuestos [139, 130, 131, 132, 133, 134, 150]. Los períodos propuestos

fueron de 0, 15 y 30 días.

Para poder realizar el ensayo de degradación fue necesario hacer una selección de los insectos, de forma que los especímenes utilizados representaran un porcentaje de la población activa y vigorosa para el proceso de degradación.

Para la selección de los especímenes se realizó el fraccionamiento del nido de termitas inmediatamente después de la colecta, y se distribuyó en charolas donde posteriormente se colocó una toalla de papel húmedo, de manera que fue más fácil separar los especímenes vivos de los especímenes lesionados y del material orgánico particulado que se originó al momento de fraccionar el nido para retirar a los insectos (*Figura 2.6*).



**Figura 2.6:** a) Separación de las termitas vivas de los fragmentos del nido y de los especímenes lesionados, b) las termitas vivas se adhieren al papel húmedo

Para evaluar la vigorosidad de los insectos se armó un sistema de sustrato celulósico de dos capas, en la primera capa se colocó toallas de papel húmedo desmenuzado como se muestra en la **Figura 2.7 (A)** y sobre ella una capa de toallas de papel seco dobladas ligeramente, como ilustra en la **Figura 2.7 (B)**, sobre este arreglo se depositaron los insectos vivos, libres de fragmentos del nido y de insectos lesionados, **Figura 2.7 (C)**. Por último, se dejó el sistema en reposo por cuatro horas, de manera que los insectos más fuertes emigraron a la capa inferior donde se encontraba el papel húmedo.



**Figura 2.7:** Sistema para evaluar la vigorosidad de las termitas *Nasutitermes corniger*, **a)** toallas de papel húmedo desmenuzado, **b)** toallas de papel seco dobladas ligeramente colocadas sobre el papel húmedo desmenuzado, **c)** colocación de las termitas vivas en el sistema para seleccionar los especímenes más fuertes

Después del periodo de reposo, se retiró la capa superior del sistema junto con los insectos que se encontraban adheridos en el papel seco. Para las pruebas de degradación se emplearon únicamente los insectos adheridos al papel húmedo, que de acuerdo a la norma ASTM D 3345 representan las termitas vigorosas.

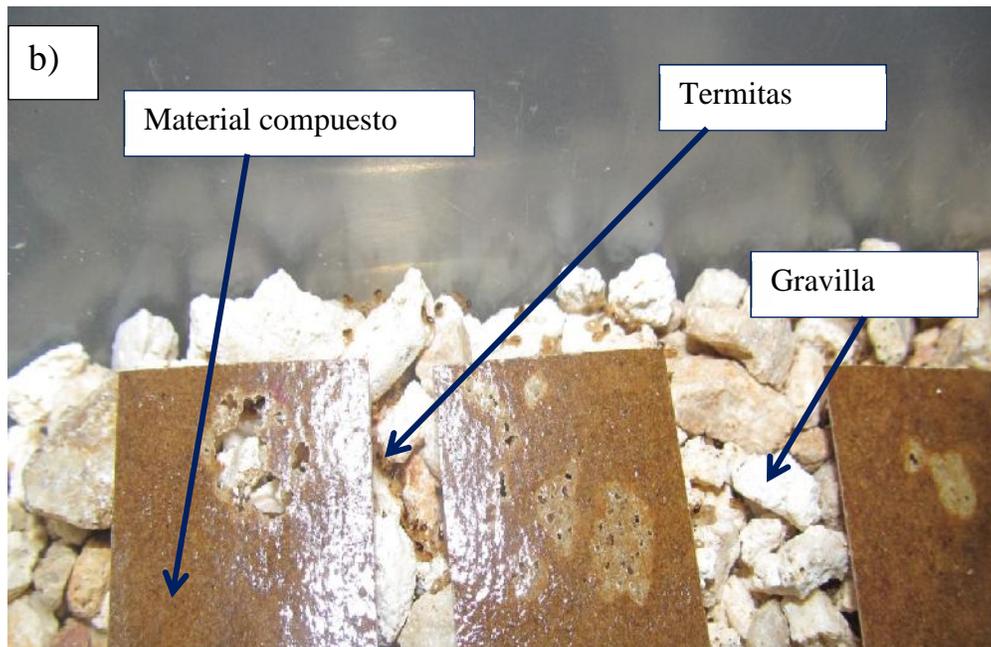
### **Ensayo de degradación por ataque de termitas *Nasutitermes corniger***

Para el ensayo de degradación se emplearon recipientes de 22 litros en los cuales se depositaron 3.0 kg de grava de roca caliza limpia y esterilizada y 270 g de agua (punto de saturación de la roca caliza). La grava sirvió como sustrato sobre el cual se colocaron las probetas y las termitas.

Se emplearon diez muestras de 160 mm de largo x 25 mm de ancho del papel tratado con cada uno de los sistemas poliméricos donde se obtuvieron los mejores resultados de resistencia mecánica.

Se utilizó 42 g de termitas de la especie *Nasutitermes corniger* en cada contenedor, cantidad obtenida en base a la norma ASTM D 3345 que establece una densidad de población igual a 0.052 g de termitas por cm<sup>2</sup> de superficie expuesta a degradación. Cada recipiente se colocó sobre una charola con agua como medida de seguridad en caso de que los insectos emigraran fuera del sistema de degradación como se muestra en la **Figura 2.8**.

Los contenedores se examinaron diariamente y se tomaron fotografías cada 5 días para llevar un registro de la sobrevivencia de los insectos, presencia de túneles, mortalidad, posición de las termitas en los contenedores y contenido de humedad en el sistema.



**Figura 2.8:** a) Exterior del sistema y b) Interior del sistema donde se realizó el ensayo de degradación por ataque de termitas *Nasutitermes corniger* al papel Kraft tratado con diferentes sistemas poliméricos.

## **CAPITULO 3: ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

### **3.1 EFECTO DE LAS RESINAS EN LA OBTENCIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS**

En este estudio se emplearon tres técnicas diferentes para la aplicación de los sistemas poliméricos destinados al tratamiento del papel Kraft, los cuales fueron: aplicación por inmersión, aplicación por atomización (o espray) y aplicación manual con brocha.

La aplicación de recubrimientos por el método de inmersión representa industrialmente uno de los procesos más adaptables y factibles para realizar el tratamiento de diferentes tipos de materiales en forma continua, a una velocidad de aplicación relativamente alta, para recubrimiento de superficies a dos caras simultáneas, etc.; sin embargo, este método se encuentra limitado a la aplicación de una sola capa de recubrimiento y para sistemas poliméricos con viscosidades entre 20 y 100 cP [70, 151].

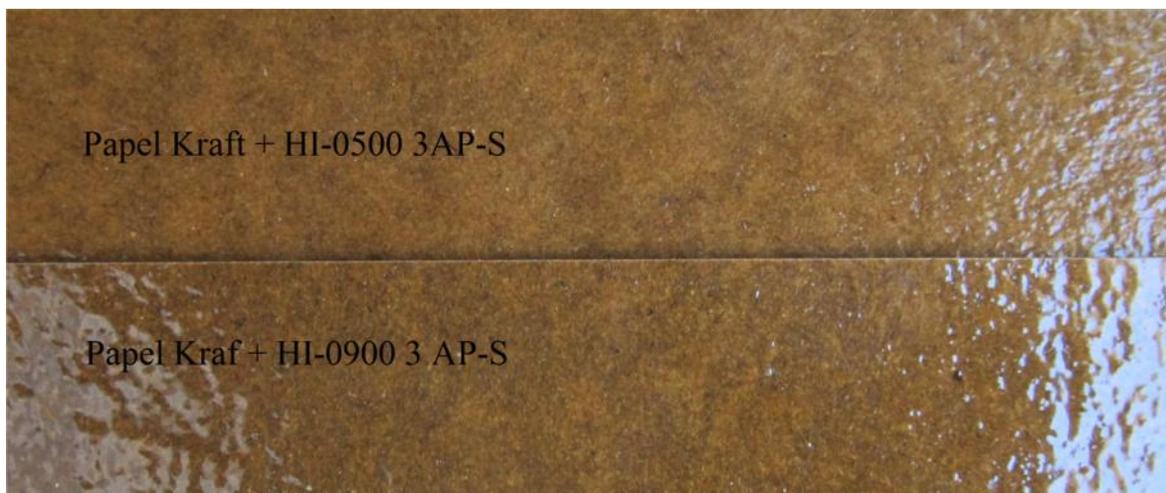
En el presente trabajo, al emplear la técnica de recubrimiento por inmersión no fue posible eliminar el exceso de resina que se depositó sobre el papel, lo cual ocasionó que los materiales compuestos presentara un perfil de espesor no uniforme e irregularidades en un extremo de la muestra tratada, como se muestra en la Figura 3.1. A nivel industrial, el exceso de resina se elimina con una corriente de aire a presión o una cuchilla de acero o una barra de goma; que contribuye al mismo tiempo a controlar la cantidad de resina aplicada y el espesor del recubrimiento [70, 151]. En este caso, el exceso de recubrimiento que se presentó en la parte inferior de la muestra se debió al escurrimiento que presentó la resina mucho después de haber retirado la muestra del baño de

inmersión, fenómeno que estuvo relacionado con la viscosidad del sistema polimérico y por otra, al tiempo de consolidación del recubrimiento.



**Figura 3.1:** Exceso de recubrimiento sobre el extremo inferior de una muestra de papel Kraft tratada con una capa de látex acrílico aplicado por la técnica de inmersión.

La aplicación de recubrimientos por atomización o espray representa otro de los métodos convencionales más utilizados para recubrir materiales que tienen forma plana, con superficies irregulares y de extensión variable [70, 151]. El empleo de esta técnica para la aplicación de los diferentes sistemas poliméricos sobre el papel Kraft, se realizó usando un equipo para rociar que permitió el depósito adecuado solamente de las resinas alquídica y fenólica. Los materiales compuestos obtenidos, presentados en la **Figura 3.2**, tuvieron un perfil de espesor uniforme y reproducible en cada muestra tratada, sin embargo, este método implicó una pérdida de material de hasta un 30 % por pulverización de la resina durante la aplicación, además de que no fue posible aplicar exitosamente el sistema de látex acrílico y EPSr/LMNO.

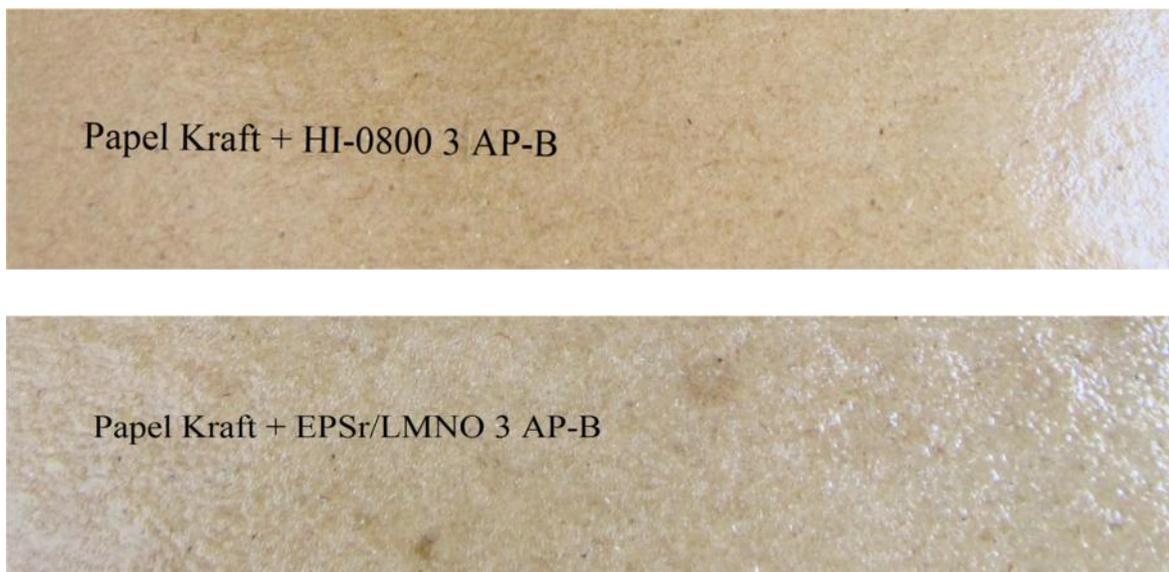


**Figura 3.2:** Materiales compuestos a base de papel Kraft con 3 aplicaciones en espray de **a)** resina alquídica y **b)** resina fenólica

En el tratamiento del papel con látex acrílico por la técnica de atomización, el gramaje que se depositó en cada capa aplicada no fue suficiente para alcanzar un gramaje de  $50 \text{ g/m}^2$ , el mínimo requerido para garantizar una buena protección por parte del recubrimiento. Por otra parte, en la aplicación del sistema de EPSr/LMNO por la técnica de atomización se presentó el inconveniente de una rápida evaporación del solvente, que se tradujo en el secado casi instantáneo del polímero evitando su correcta aplicación en la superficie del papel.

La aplicación manual con brocha es otra de las técnicas más conocidas y extensamente empleadas, debido a que permite el depósito uniforme de sistemas de recubrimientos sobre superficies irregulares. El empleo de esta técnica es poco práctico para el tratamiento de superficies extensas o continuas, sin embargo, su uso se consideró apropiado para tratar el papel Kraft con los tamaños de muestras definidas para este estudio.

Este método permitió el tratamiento efectivo del papel Kraft con los sistemas poliméricos termoplásticos (látex acrílico y EPSr/LMNO) mostrados en la **Figura 3.3**, aunque no hizo posible la aplicación de las resinas alquídica y fenólica.



**Figura 3.3:** Perfil superficial de los materiales compuestos obtenidos a base de papel Kraft con 3 capas de recubrimiento aplicadas con brocha; **a)** látex acrílico y **b)** EPSr/LMNO.

La aplicación con brocha de las resinas alquídica HI-0500 y fenólica HI-0900 presentó el inconveniente de una rápida absorción y posterior escurrimiento de las resinas en el lado opuesto de la muestra, debido a la alta porosidad del papel, a la baja viscosidad de las resinas y al tiempo que requiere el recubrimiento para su consolidación.

Otra de las desventajas encontradas con esta técnica, fue la imposibilidad de controlar la cantidad de resina en cada aplicación y la presencia de irregularidades superficiales en el papel tratado con tres capas de

recubrimiento en el caso particular del sistema EPSr/LMNO.

La aplicación exitosa de los sistemas de recubrimiento y la selección del método de aplicación se ve definido por diferentes factores, como son la naturaleza química, la viscosidad del sistema, la mojabilidad del recubrimiento, la presentación del recubrimiento (disolución o dispersión), la cantidad de sólidos del sistema, la forma de interacción del recubrimiento con el sustrato, al tipo de consolidación o secado que experimenta el sistema polimérico y la velocidad de secado del polímero. Sin embargo, es la naturaleza química del recubrimiento el que define los diferentes factores arriba mencionados.

### **3.2 EFECTO DE LAS RESINAS EN EL GRAMAJE Y ESPESOR DE LOS MATERIALES COMPUESTOS**

Algunas de las propiedades físicas básicas que definen a un papel o cartón son el gramaje, el espesor y la densidad. Estas propiedades expresan cuanta fibra y cuanto recubrimiento se emplea por metro cuadrado y el espesor que resulta de ello.

En la *Tabla 3.1* se indica el espesor, el gramaje y el volumen específico que presentaron los doce materiales compuestos a base de papel Kraft tratado con diferentes capas de los sistemas de recubrimiento utilizados.

Los materiales compuestos obtenidos con las resinas alquídica (HI-0500) y fenólica (HI-0900), donde las resinas se aplicaron por esparado, presentaron un menor incremento en el espesor, en comparación con los materiales

compuestos obtenidos con el látex acrílico (HI-0800) y el EPSr/LMNO.

Este efecto de los recubrimientos en el espesor de los materiales compuestos, no se debió a la técnica de aplicación del recubrimiento, sino al proceso de absorción que experimentó la resina fenólica y la resina alquídica en el sustrato y que, por consecuencia, evitó se presentara un aumento pronunciado en el espesor del papel tratado.

La retención de los sistemas de recubrimiento depende principalmente de la porosidad y rugosidad del sustrato, mientras que el proceso de penetración del recubrimiento está determinado por la habilidad del sistema polimérico de fluir dentro de los poros o capilares del sustrato.

La capacidad de los recubrimientos a fluir entre el sustrato depende de la naturaleza fisicoquímica de la resina, es decir, de la afinidad química del recubrimiento con el sustrato y de la distribución de tamaños moleculares de la fase polimérica.

En este caso, la gran afinidad química de la resina alquídica y de la resina fenólica (debido a los grupos carboxílicos de los ácidos grasos) le confiere a estos sistemas de recubrimiento una gran capacidad de mojabilidad.

Otros factores que determinan la penetración de un recubrimiento en un sustrato son la velocidad de secado o consolidación, la concentración de la disolución, presencia de pigmentos, viscosidad, tensión superficial y velocidad de difusión del solvente en el sustrato [152].

El proceso de absorción física o penetración del sistema polimérico en un sustrato fibroso ocasiona que se forme un sistema protector alrededor de las

fibras, lo cual favorece la estabilización de la estructura interfibrilar, evitando el hinchamiento de las fibras y la consecuente ruptura de los enlaces en presencia de humedad. En algunas ocasiones los recubrimientos pueden reaccionar con los grupos químicos presentes en la superficie de la fibra formando enlaces covalentes que podrían mejorar algunas propiedades mecánicas del papel [68, 153].

Los sistemas poliméricos aquí empleados pudieran no estar interactuando químicamente con el sustrato, la literatura menciona que la consolidación de los recubrimientos alquídicos y fenólicos, se da por un ligero entrecruzamiento debido al proceso oxidativo de los dobles enlaces conjugados y no conjugados en la cadena de ácidos grasos presentes en el diluyente reactivo [78, 85].

En el caso del látex, la consolidación se da por la creciente tensión interfacial entre las partículas del sistema polimérico, al disminuir la distancia entre ellas, debido a la evaporación o absorción del agua (vehículo del sistema). Por otra parte, en similitud a otros sistemas poliméricos base solvente, podemos decir que la consolidación del sistema EPSr/LMNO se da por absorción y evaporación del solvente [87, 89, 153].

La naturaleza fisicoquímica de los recubrimientos látex acrílico y EPSr/LMNO, manifestada en las propiedades reológicas, en la capacidad de mojabilidad y en el proceso de consolidación que experimentan estos sistemas, evitó en mayor o menor grado que ocurriera una penetración del recubrimiento en el sustrato lignocelulósico, como sucedió con la resina fenólica y la resina alquídica; resultando en una deposición física de estos

sistemas poliméricos sobre el papel, en forma de película, que llevó a incrementos más notables en el espesor de los correspondientes materiales compuestos, desde la primera capa de estas resinas.

**Tabla 3.1:** Propiedades físicas de los materiales compuestos obtenidos.

<b>Aplicación y tipo de resina</b>	<b>Espesores [mm]<sup>a</sup></b>	<b>Gramaje [g/m<sup>2</sup>]<sup>b</sup></b>	<b>Volumen Específico [cm<sup>3</sup>/g]</b>
<b>Papel Kraft</b>	0.29 ± 0.01	200 ± 8.00	1.45
<b>HI-0500 1 AP-S</b>	0.31 ± 0.01	266.61 ± 9.12	1.16
<b>HI-0500 2 AP-S</b>	0.34 ± 0.01	312.19 ± 11.66	1.09
<b>HI-0500 3 AP-S</b>	0.36 ± 0.01	342.02 ± 16.57	1.05
<b>HI-0900 1 AP-S</b>	0.31 ± 0.01	287.51 ± 8.14	1.08
<b>HI-0900 2 AP-S</b>	0.34 ± 0.01	319.52 ± 11.37	1.06
<b>HI-0900 3 AP-S</b>	0.35 ± 0.01	376.91 ± 12.07	0.93
<b>HI-0800 1 AP-B</b>	0.37 ± 0.02	255.85 ± 8.59	1.45
<b>HI-0800 2 AP-B</b>	0.41 ± 0.02	330.63 ± 15.22	1.24
<b>HI-0800 3 AP-B</b>	0.44 ± 0.02	359.61 ± 12.80	1.22
<b>EPSr/LMNO – 1 AP-B</b>	0.33 ± 0.01	270.09 ± 11.97	1.22
<b>EPSr/LMNO – 2 AP-B</b>	0.38 ± 0.01	358.50 ± 15.79	1.06
<b>EPSr/LMNO – 3 AP-B</b>	0.45 ± 0.01	435.67 ± 21.50	1.03

<sup>a</sup> Los promedios y desviaciones estándar corresponden a 30 muestras o 140 mediciones.

<sup>b</sup> Los promedios y desviaciones estándar corresponden a 10 muestras y 3 repeticiones.

Otros estudios también han reportado la no penetración de sistemas de recubrimiento base agua en sustratos lignocelulósicos [154, 155]. En el caso de la solución de EPSr/LMNO, tanto la viscosidad del sistema (propiedad relacionada con los tamaños moleculares y concentración del polímero en la disolución), como la naturaleza hidrofóbica del poliestireno, pudieran estar limitando en mayor o menor grado la penetración del sistema polimérico en el

sustrato lignocelulósico. La velocidad de difusión de los sistemas de recubrimiento disminuye con el incremento de la viscosidad [107]. Para medir el grado de difusión o penetración de los sistemas de recubrimiento en sustratos lignocelulósicos, actualmente se hace uso de la técnica de mapeo en 3D de la interface recubrimiento-sustrato por Microscopía Confocal de Barrido por Laser (CLSM, por sus siglas en inglés), junto con Microscopía Correlativa e Imagen de Rayos-X [108].

Los gramajes que presentaron los diferentes materiales compuestos obtenidos se encuentran dentro del intervalo sugerido por la industria de recubrimientos; así, para los látices termoplásticos se recomienda una aplicación entre 50 y 120 g/m<sup>2</sup>, para las resinas alquídicas un gramaje entre 80 y 120 g/m<sup>2</sup> y para las resinas fenólicas un gramaje entre 150 y 200 g/m<sup>2</sup>, garantizándose en este intervalo un óptimo desempeño en resistencia y protección [80, 84, 88, 146].

Los materiales compuestos obtenidos con la resina alquídica HI-0500 y la resina fenólica HI-0900, presentaron un mayor incremento del gramaje en la primera capa de recubrimiento con respecto a la segunda y tercera capa de aplicada. Lo anterior se debió, principalmente, a una mayor retención o absorción de la resina por parte del sustrato durante la primera aplicación, mientras que en la segunda y tercera aplicación una menor cantidad de la resina aplicada es la que logra depositarse y contribuir en el gramaje, como consecuencia de una mayor pérdida de resina por pulverización, durante el proceso de aplicación.

El incremento en el gramaje y espesor del papel tratado con los sistemas poliméricos termoplásticos (látex acrílico y EPSr/LMNO) no ocurrió de

manera proporcional y uniforme como se esperaba, principalmente, por la dificultad que se presenta para controlar la cantidad de resina aplicada con la técnica de aplicación manual con brocha. Sin embargo, cabe mencionar que los gramajes alcanzados en los materiales compuestos corresponden con los gramajes propuestos para que el sistema de recubrimiento empleado garantice buena resistencia y protección.

### **3.3 EFECTO DE LAS RESINAS EN LAS PROPIEDADES A TENSIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS**

Generalmente las propiedades de las estructuras a base de papel o cartón, tales como la resistencia a compresión, la estabilidad dimensional, la resistencia al doblado y las propiedades a tensión, se ven fuertemente influenciados por las condiciones ambientales de humedad relativa, por los agentes de recubrimientos que contengan, por la dirección de la fibra en el maquinado del papel y por el tipo de fibra involucrada en su manufactura.

En el proceso de elaboración del papel Kraft, se obtiene una menor resistencia a tensión y compresión en la dirección transversal del maquinado debido a la orientación y a la restricción que se le imparte a las fibras durante el proceso de formado del lienzo de papel [69]. En el presente estudio se determinaron las propiedades mecánicas en dirección de la orientación de la fibra, ya que en este arreglo el material presenta un mejor desempeño mecánico.

Las propiedades a tensión (resistencia y rigidez) de las muestras del material celulósico con los diferentes tipos de recubrimientos empleados variaron dependiendo del tipo de resina, de la forma en como interactúo el

recubrimiento (fuese absorción o deposición) y la cantidad de resina aplicada.

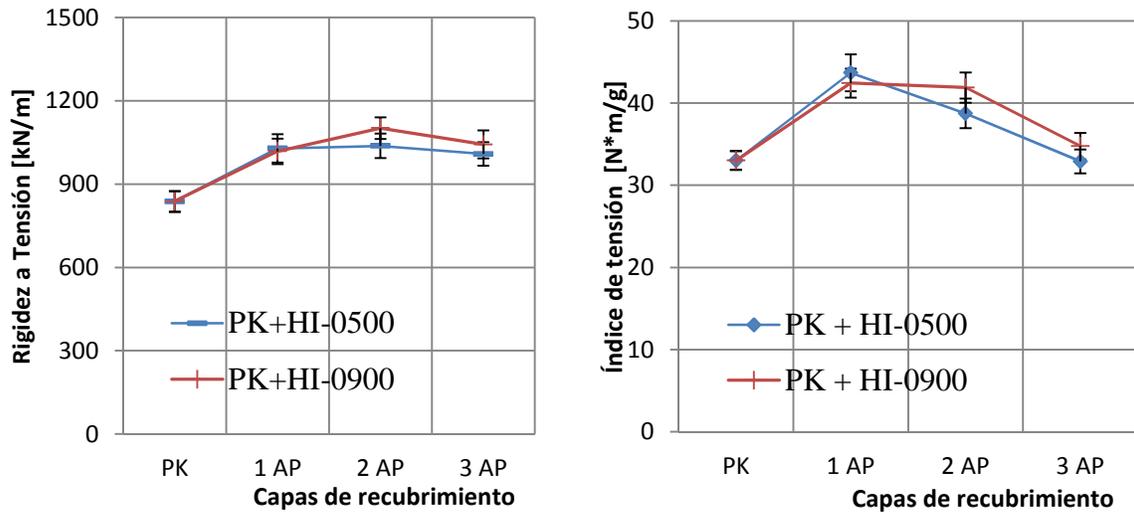
En la *Figura 3.4* se presentan las propiedades de rigidez a tensión (equivalente al término de módulo elástico en la ingeniería de materiales) e índice a tensión del papel tratado con una, dos y tres capas de resina alquídica HI-0500 y del papel tratado con una, dos y tres capas de resina fenólica HI-0900, ambas aplicadas por atomización del sistema polimérico sobre el papel Kraft.

La aplicación de estas resinas incrementó la rigidez a tensión alrededor de 20 % y simultáneamente la capacidad de deformación a la fractura en un 100 %, únicamente en la primera capa de recubrimiento aplicado. Esta tendencia no se presentó con las siguientes capas de recubrimiento.

El aumento en la rigidez a tensión de los materiales compuestos obtenidos con estas resinas, se debe a la penetración del sistema polimérico en el sustrato y a la consecuente estabilización del conglomerado fibroso mediante interacciones moleculares (fuerzas de Van der Waals y puentes de hidrógeno) que se presentan cuando estas resinas penetran en la estructura del papel, ya que ambas resinas presentan grupos polares (carboxilos e hidroxilos) que pudieran estar interactuando físicamente.

La fracción de recubrimiento en la segunda y tercera capa, tendría entonces una función mayormente de protección del papel, disminuyendo la porosidad y consecuentemente la permeabilidad al agua del papel tratado.

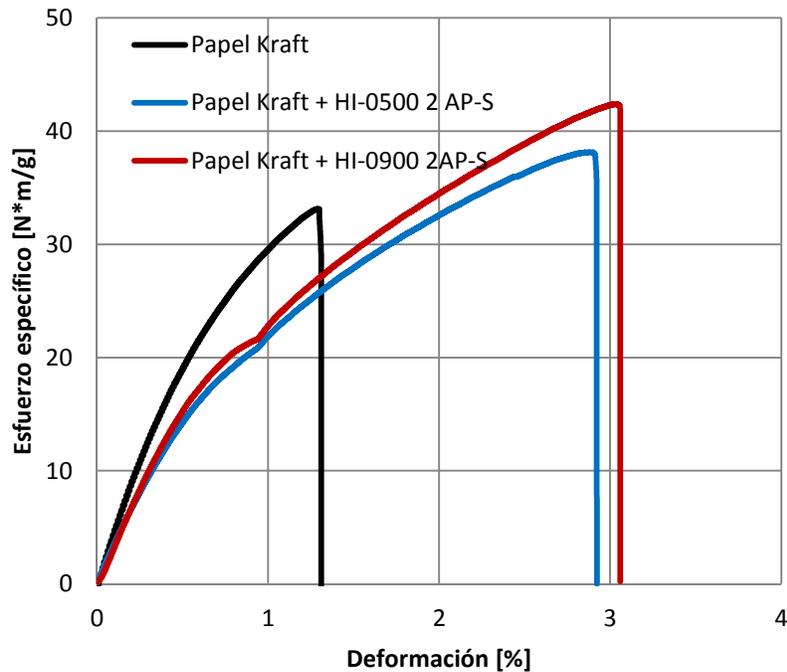
Estos fenómenos de absorción y adsorción físicas estuvieron restringidos a la primera aplicación de estos recubrimientos y fueron dependientes de la naturaleza química de las resinas.



**Figura 3.4:** a) Rigidez a tensión del material compuesto de papel Kraft con diferentes capas de recubrimiento de —resina alquídica y —resina fenólica, aplicadas en esparado, b) Índice de tensión de los materiales compuestos obtenidos.

En la **Figura 3.5** se muestran las curvas de esfuerzo específico vs deformación de dos materiales compuestos representativos del papel Kraft tratado con los recubrimientos alquídico y fenólico, a dos capas.

Estos materiales compuestos mostraron un desempeño a tensión muy similar, posiblemente, debido a la composición química de los sistemas poliméricos (ambas resinas emplean ácidos grasos insaturados en su formulación), a la similitud en la forma de interacción con el sustrato y a las características de desempeño para la cual fueron diseñadas por el fabricante. Estos recubrimientos se diseñan para soportar variaciones dimensionales del sustrato ante los cambios constantes de humedad, temperatura y esfuerzos mecánicos, etc.



**Figura 3.5:** Curvas típicas de esfuerzo específico vs deformación a tensión de — Papel Kraft, — Material compuesto de papel Kraft con dos capas de resina alquídica y — Material compuesto de papel Kraft con dos capas de resina fenólica.

En la **Figura 3.6** se reporta la rigidez a tensión y el índice de tensión que presentó el material compuesto a base de papel Kraft tratado con látex acrílico (resina HI-0800).

El papel Kraft tratado con una capa de resina acrílica no presentó una variación estadísticamente significativa en la rigidez a tensión con respecto al papel sin tratamiento, aunque con dos y tres aplicaciones de recubrimiento hubo una ligera disminución en la rigidez del papel tratado.

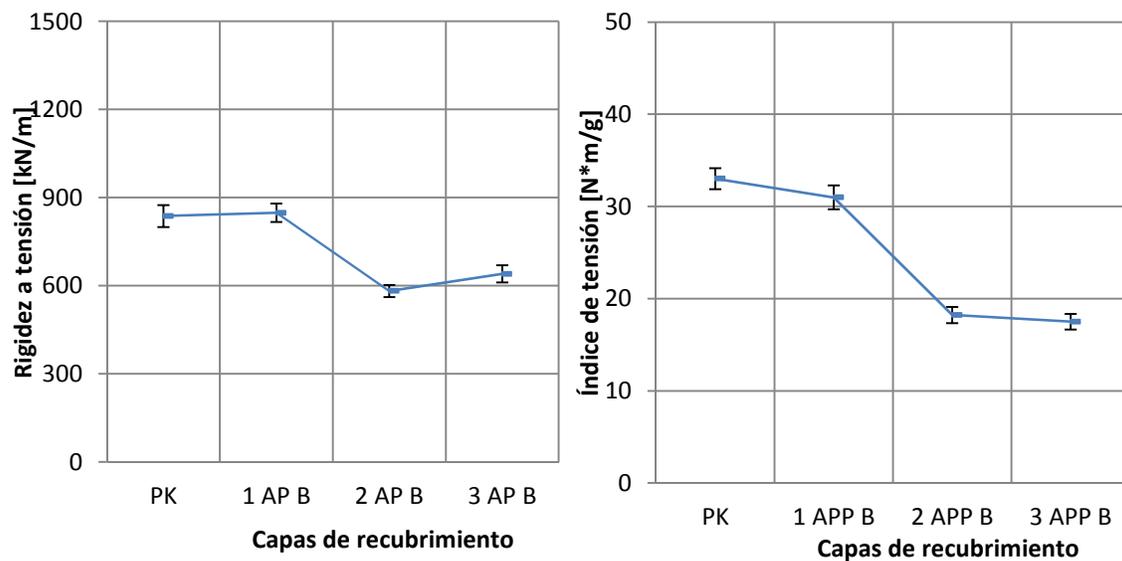
El comportamiento del papel Kraft tratado con esta resina, sugiere que el sistema polimérico no logra impartir propiedades mecánicas de rigidez en el

papel; por una parte, porque la interacción entre el papel y la resina es puramente interfacial (menor área de contacto resina-sustrato) en comparación con las resinas alquídica y fenólica. Y por otra parte, debido a las propiedades mecánicas del sistema polimérico.

Resultados similares de disminución en la rigidez a tensión se ha reportado con otro sistema polimérico termoplástico en dispersión acuosa (látex de estireno-butadieno) sobre papel Kraft [155]. Estos tipos de recubrimientos son flexibles debido a su naturaleza química y formulación y cuando se aplican al papel o cartón, le imparten una gran capacidad de deformación a la fractura.

El comportamiento de este material compuesto, también puede deberse a que la aplicación del látex acrílico afecta negativamente el grado de enlace entre fibra y fibra, ya que la consolidación de estos sistemas poliméricos se da principalmente por la absorción del agua en el sustrato. Cuando un papel entra en contacto con el agua, los enlaces de hidrógeno entre las fibras se rompen y son reemplazadas por enlaces fibra-agua. Es por ello que la resistencia de una hoja de papel en presencia de agua es muy baja. El grado de enlace interfibrilar es determinado como resistencia a tensión en el plano Z del papel [146, 153, 154, 155, 156].

Para aplicaciones donde se requieran alta resistencia a tensión y compresión, la rigidez es más deseable que la flexibilidad. Sin embargo, algunas aplicaciones de los papeles y cartones demandan materiales que presenten una habilidad extra de elongación, por lo cual, la flexibilidad impartida por un sistema termoplástico de tipo látex no siempre es una desventaja.



**Figura 3.6:** Rigidez a tensión e índice de tensión del material compuesto con resina Acrílica - HI-0800, aplicada con brocha.

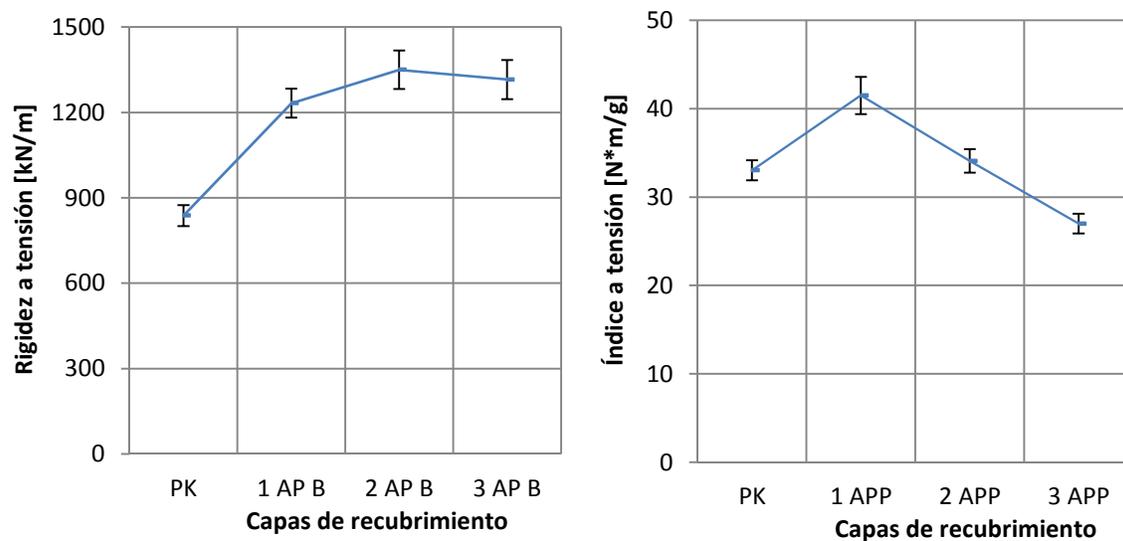
En la **Figura 3.7** se presentan los resultados del ensayo de tensión para el papel Kraft tratado con la solución de poliestireno reciclado (EPSr/LMNO).

Este sistema de recubrimiento permitió incrementar la rigidez a tensión del papel Kraft desde la primera aplicación en un 50 % con respecto al papel Kraft sin tratamiento. Este incremento en la resistencia mecánica del papel fue muy superior en comparación con la resistencia mecánica impartida por las resinas comerciales evaluadas.

En vista de que la aplicación de este recubrimiento no involucró una absorción física del sistema polimérico en el sustrato, como sucedió con las resinas alquídica y fenólica; cabe suponer entonces, que las propiedades mecánicas impartidas al papel se debe por una parte, a las propiedades mecánicas del polímero y por otra, a la adhesión que ocurre entre el recubrimiento y el

sustrato, donde las irregularidades superficiales del conglomerado fibroso juegan un papel muy importante ante la incompatibilidad química entre recubrimiento y sustrato.

Al igual que en el látex acrílico, la interacción entre la resina de poliestireno reciclado y el sustrato lignocelulósico se considera como una adhesión física en las irregularidades superficiales del papel (ver *Figura 3.11* y *3.14*). Para aclarar este detalle, se propone un estudio de la sección transversal de los materiales compuestos correspondientes, para tener evidencia del grado de interacción de estos recubrimientos en el conglomerado fibroso.



*Figura 3.7:* Rigidez a tensión e índice de tensión que presentó el material compuesto de papel Kraft y EPSr/LMNO.

El índice de tensión en la *Figura 3.7* proporciona una idea más clara del efecto que tiene incrementar la cantidad aplicada del recubrimiento EPSr/LMNO sobre la rigidez a tensión de los materiales compuestos

obtenidos con este sistema. La aplicación de una segunda y tercera capa de recubrimiento de poliestireno no presentó la misma tendencia en el incremento de la rigidez a tensión del papel tratado pues no se observa una variación estadísticamente significativa de la rigidez entre la primera y segunda capa de recubrimiento aplicada.

El detrimento en la rigidez a tensión puede deberse a que el sistema polimérico en la segunda aplicación ya no interactúa con el sustrato y las propiedades a tensión son dependientes de estos tipos de interacciones.

### **3.4 EFECTO DE LAS RESINAS EN LAS PROPIEDADES A COMPRESIÓN DE LOS MATERIALES COMPUESTOS**

En la *Figura 3.8* se encuentran graficados los resultados de resistencia a compresión e índice de resistencia a compresión de los materiales compuestos obtenidos con los sistemas de recubrimiento comerciales de tipo alquídico y fenólico.

El índice de resistencia a compresión proporciona una comparación de la resistencia a compresión de estos materiales compuestos en función de la cantidad de resina depositada en cada capa.

Estos materiales compuestos presentaron un incremento de alrededor de 80 % y 100 % en la resistencia mecánica a compresión, con respecto al material lignocelulósico sin tratamiento; cabe mencionar que este incremento se observó únicamente en la primera aplicación del recubrimiento, similar al comportamiento a tensión de estos mismos materiales.

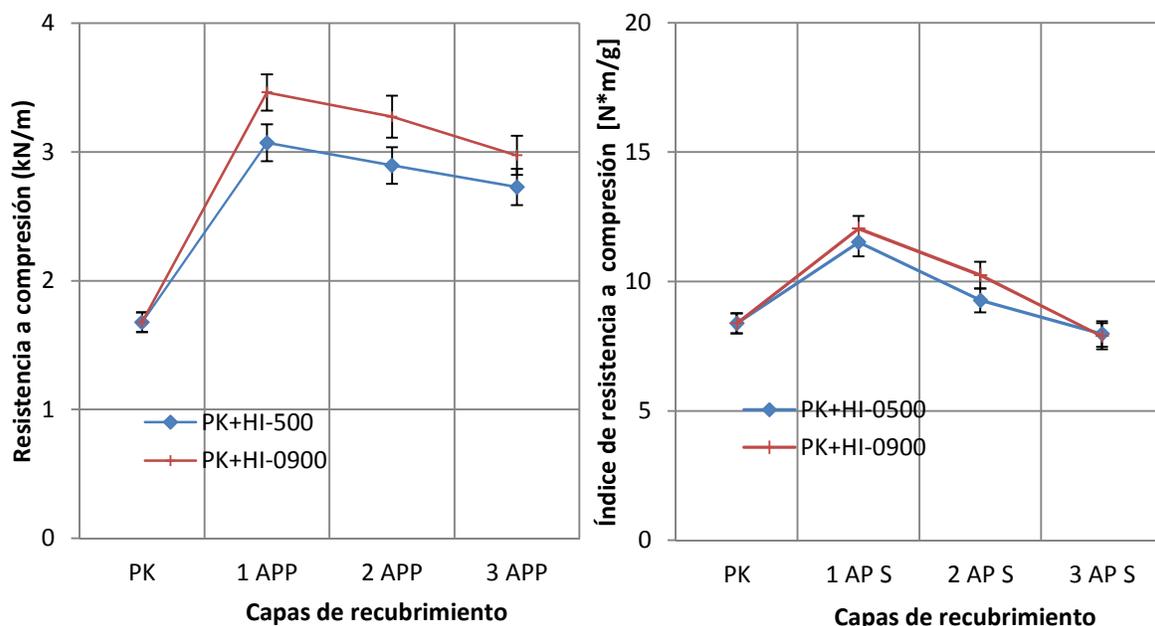
El aumento en la resistencia a compresión del papel que se obtuvo únicamente con la primera aplicación de los sistemas poliméricos se debió a la mayor estabilidad y homogeneidad que presentó el volumen del conglomerado fibroso, características impartidas por la penetración y absorción física de la resina en la estructura del papel.

A dos y tres capas de recubrimiento la resistencia a compresión de los materiales compuestos se vio disminuida ligeramente, debido a la flexibilización que imparten las resinas al material compuesto cuando no interactúan directamente con la estructura del sustrato.

Las propiedades impartidas por el recubrimiento en la segunda y tercera aplicación, se encuentra definido en términos de las propiedades mecánicas del sistema polimérico. Sin embargo, la naturaleza química y las propiedades mecánicas con las cuales fueron diseñados estos recubrimientos, no contemplan su aplicación para impartir propiedades de rigidez.

Generalmente se considera un intervalo de gramajes y espesores en el cual es posible lograr una contribución en la resistencia mecánica del sustrato por parte del recubrimiento. Sin embargo, esta particularidad se encuentra condicionada principalmente por las características de rugosidad y porosidad que presenta el sustrato, por el tipo de interacción o adhesión del recubrimiento con el sustrato y por las propiedades mecánicas del sistema polimérico [113, 146].

Las resinas que se comercializan para recubrimientos de materiales lignocelulósicos generalmente contemplan un gramaje entre 50 y 200 g/m<sup>2</sup>, dependiendo del sistema polimérico.



**Figura 3.8:** Resistencia a compresión e índice de compresión por aplastamiento de anillo (Ring Crush Test) del material compuesto con resina alquídica HI-0500 y del material compuesto con resina fenólica HI-0900

Las propiedades mecánicas generalmente evaluadas en los sistemas de recubrimiento para sustratos lignocelulósicos comprende la resistencia al rayado, dureza, resistencia a la abrasión, tensión, flexibilidad, rasgado y adhesión a corte cruzado, siempre y cuando el recubrimiento vaya a estar sometido a estas condiciones, ya que estos sistemas se aplican generalmente con finalidades de protección y estética. Por otra parte, difícilmente se contempla la evaluación de la resistencia a compresión de estos sistemas poliméricos en forma de película, ya que la resistencia a compresión de los materiales compuestos, con ellos obtenidos, depende principalmente del sustrato sobre el cual se aplican.

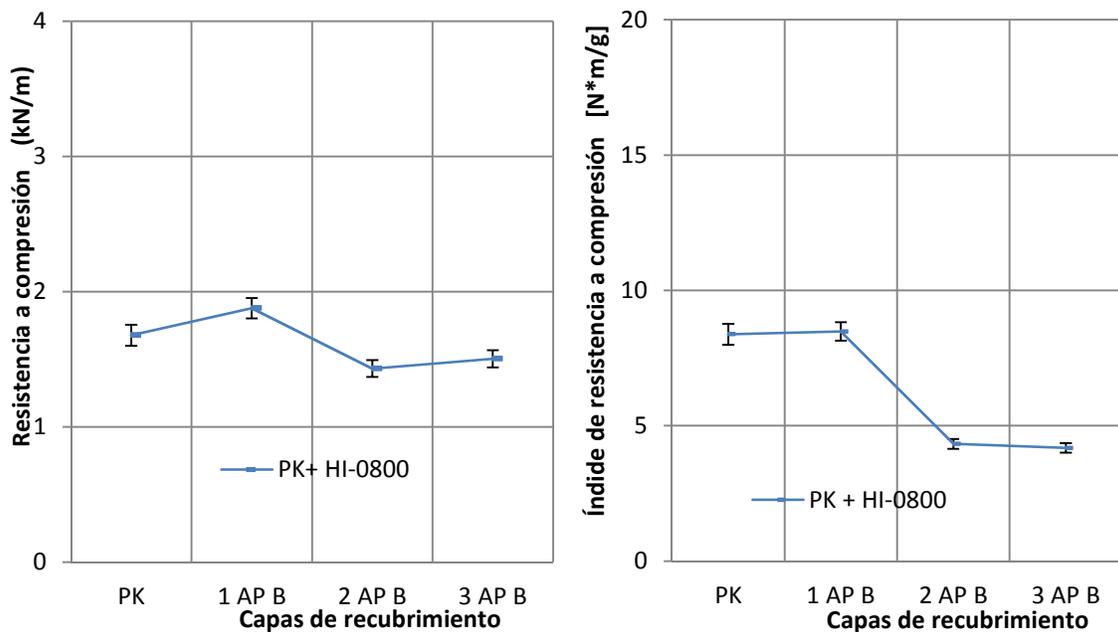
En la **Figura 3.9** se presentan la resistencia a compresión y el índice a

compresión del material compuesto obtenido con la resina acrílica HI-0800.

El papel Kraft tratado con la resina acrílica no presentó un cambio estadísticamente significativo en la resistencia a compresión en la primera capa del recubrimiento, como sucedió con las otras resinas comerciales. Sin embargo, mostró una ligera disminución en la resistencia a compresión a dos y tres capas de recubrimiento con respecto al papel no tratado. Un comportamiento similar se obtuvo para estos materiales compuestos cuando fueron sometidos a tensión.

El índice de resistencia a compresión de los materiales compuestos obtenidos con la resina acrílica nos muestra que la resistencia a compresión del papel Kraft se reduce cuando se incrementa la cantidad de resina en el material compuesto. Resultados diferentes se obtuvieron con un sistema polimérico que presentó un mecanismo de adhesión similar (EPSr/LMNO), pero con mejores propiedades mecánicas; lo que sugiere que la impartición de propiedades por los recubrimientos que se depositan en forma de película se encuentra definido principalmente por las propiedades mecánicas del sistema polimérico aplicado como recubrimiento.

El comportamiento de estos materiales compuestos se debe mayormente a la baja rigidez del recubrimiento acrílico, a la interacción de carácter físico entre recubrimiento-sustrato lignocelulósico y a la presencia de agentes plastificantes en la formulación del mismo, de tal manera que el sistema polimérico actúa como una película flexible depositada en la superficie del sustrato.



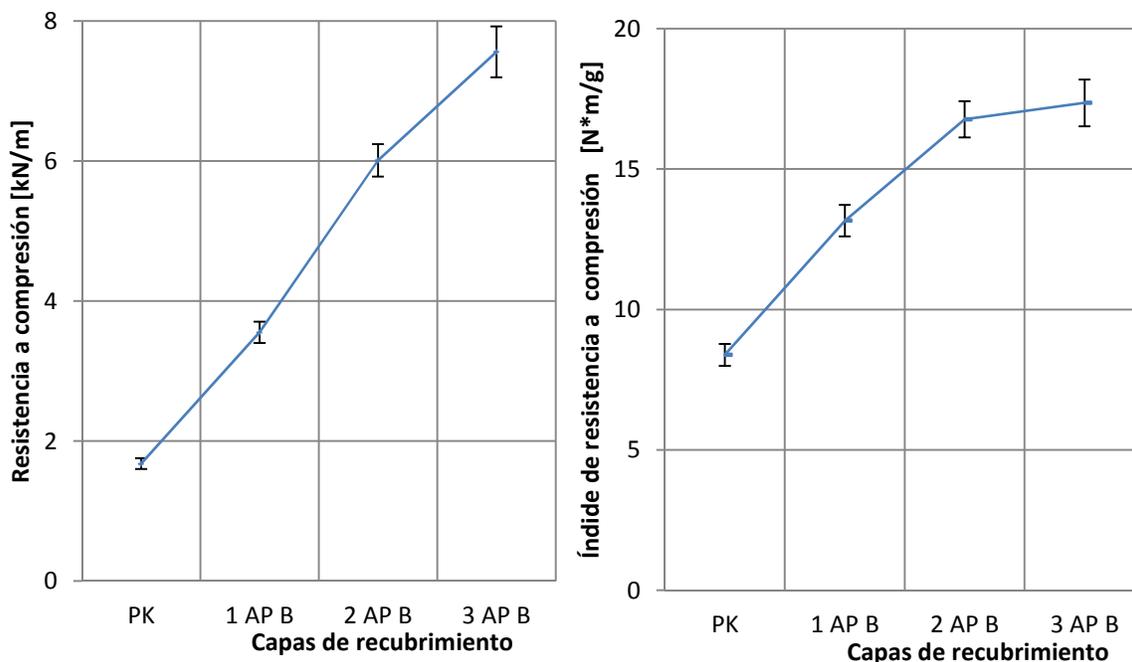
**Figura 3.9:** Resistencia a compresión e índice de compresión por aplastamiento de anillo (Ring Crush Test) del material compuesto con resina acrílica HI-0800

En la **Figura 3.10** se reportan los resultados de resistencia a compresión e índice de resistencia a compresión del papel Kraft tratado con poliestireno reciclado. Este sistema polimérico incrementó significativamente la resistencia a compresión hasta un 300 % con respecto al papel Kraft no tratado, presentando el desempeño más alto en comparación con las resinas comerciales evaluadas.

Este aumento en la resistencia a compresión se debió principalmente a las propiedades mecánicas de rigidez que el sistema polimérico es capaz de impartir al material compuesto. Pues se observa que la aplicación de cada capa produjo un incremento paulatino en la resistencia a compresión del material compuesto, confirmando la importancia de la rigidez del sistema polimérico en la impartición de resistencia a compresión en el material

compuesto.

Una segunda capa de este sistema polimérico, estaría incrementando además de las propiedades mecánicas, la capacidad hidrofóbica del material compuesto.



**Figura 3.10:** Resistencia a compresión e índice de resistencia a compresión del papel Kraft tratado con el EPSr/LMNO

Por otra parte, el índice de resistencia a compresión del papel Kraft tratado con el EPS reciclado, permite sugerir que el sistema polimérico logra incrementar la resistencia a compresión del material compuesto pero solo hasta un cierto gramaje, que corresponde al material compuesto obtenido con dos capas de recubrimiento. Así, aunque la resistencia a compresión por unidad lineal del material compuesto obtenido con tres capas de recubrimiento

sea mayor, la resistencia a compresión por unidad de gramaje del mismo material compuesto, no presenta una variación estadísticamente significativa con respecto al material compuesto obtenido con dos capas de recubrimiento.

### **3.5 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DE RASGADO DEL PAPEL TRATADO**

El ensayo a rasgado del papel con y sin recubrimiento se llevó a cabo empleando la técnica de “rasgado de una hoja simple a velocidad constante de deformación”, en la *Tabla 3.2* se muestran los resultados de aquellos materiales compuestos obtenidos con dos capas de recubrimiento.

La resistencia al rasgado se define como la fuerza promedio necesaria para rasgar una hoja de papel a través de una distancia específica (86 mm). El factor de rasgado (o índice de rasgado) se define como la resistencia al rasgado por unidad de gramaje del material compuesto y es un parámetro que permite la comparación de las resistencias a rasgado del mismo tipo de papel pero de diferentes gramajes.

De la *Tabla 3.2* se observa que el papel Kraft sin tratamiento presenta una baja resistencia al rasgado en comparación con los materiales compuestos obtenidos con los diferentes sistemas de recubrimientos. El proceso de rasgado de un conglomerado fibroso está controlado por dos mecanismos: la rotura de las fibras individuales en la línea de rasgado y el zafado y extracción de las fibras no fracturadas del conglomerado fibroso a lo largo de la línea de rasgado.

Generalmente, fracturar las fibras representa un menor trabajo en comparación al zafado de las fibras en la línea de rasgado. En vista de que las fibras cortas son más fáciles de extraer en comparación con las fibras largas, los papeles hechos de fibras largas muestran una mayor resistencia al rasgado.

En el presente estudio, el material compuesto obtenido con la resina acrílica fue el que presentó una mayor resistencia al rasgado, contrario al comportamiento que mostró en las propiedades a tensión y compresión.

El mayor aumento en la resistencia al rasgado del papel recubierto con este sistema polimérico se debe, principalmente, a que el material compuesto presentó una mayor capacidad de elongación impartida por el polímero, lo cual se tradujo en una mayor fuerza necesaria para desgarrar el material compuesto. Una alta capacidad de deformación hace más difícil concentrar el esfuerzo en un área lo suficientemente pequeña para que el rasgado pueda iniciarse.

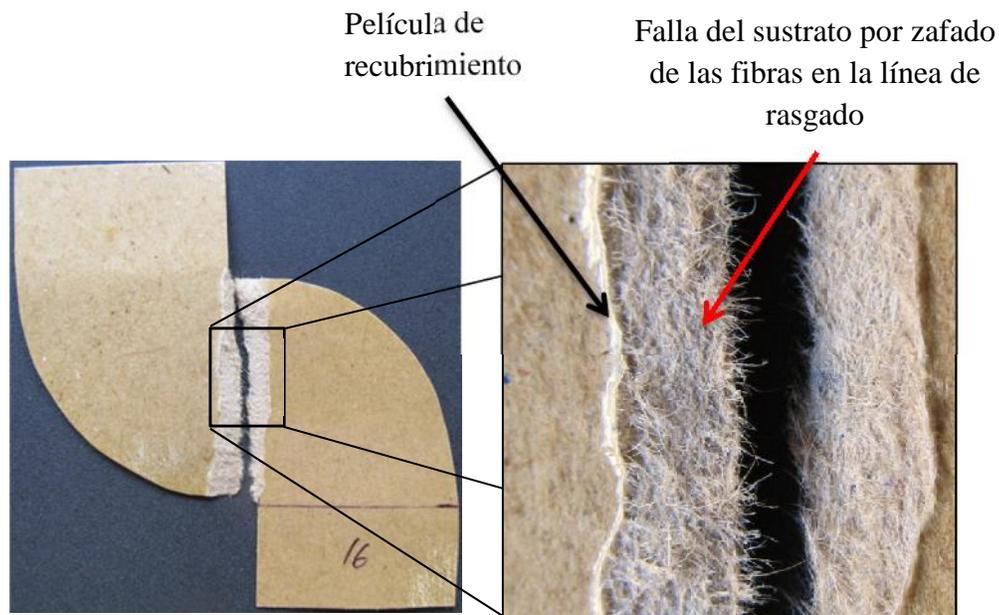
**Tabla 3.2:** Resistencia al rasgado e índice de rasgado de los materiales compuestos obtenidos con dos capas de recubrimiento.

Material Compuesto	Resistencia al rasgado		Índice de rasgado		Densidad
	mN	D.E.	mN/(g/m <sup>2</sup> )	D.E.	kg/m <sup>3</sup>
<b>PK MD</b>	2497.09	121.05	12.48	0.60	689.65
<b>PK + HI-0500 2AP</b>	3171.74	162.11	10.16	0.52	918.20
<b>PK + HI-0900 2AP</b>	3076.12	159.07	9.63	0.50	939.76
<b>PK + HI-0800 2AP</b>	3230.73	148.24	9.77	0.45	806.41
<b>PK + EPSr/LMNO 2AP</b>	3096.56	103.34	8.64	0.29	943.42

Un ensayo de rasgado es de alguna forma dependiente de la longitud de las fibras, de la resistencia de los enlaces interfibrilares y de la resistencia de las

fibras; generalmente hablando, una hoja más densificada tendrá una menor resistencia al rasgado que una hoja voluminosa, hecha del mismo material y con el mismo gramaje [52, 156, 157, 158].

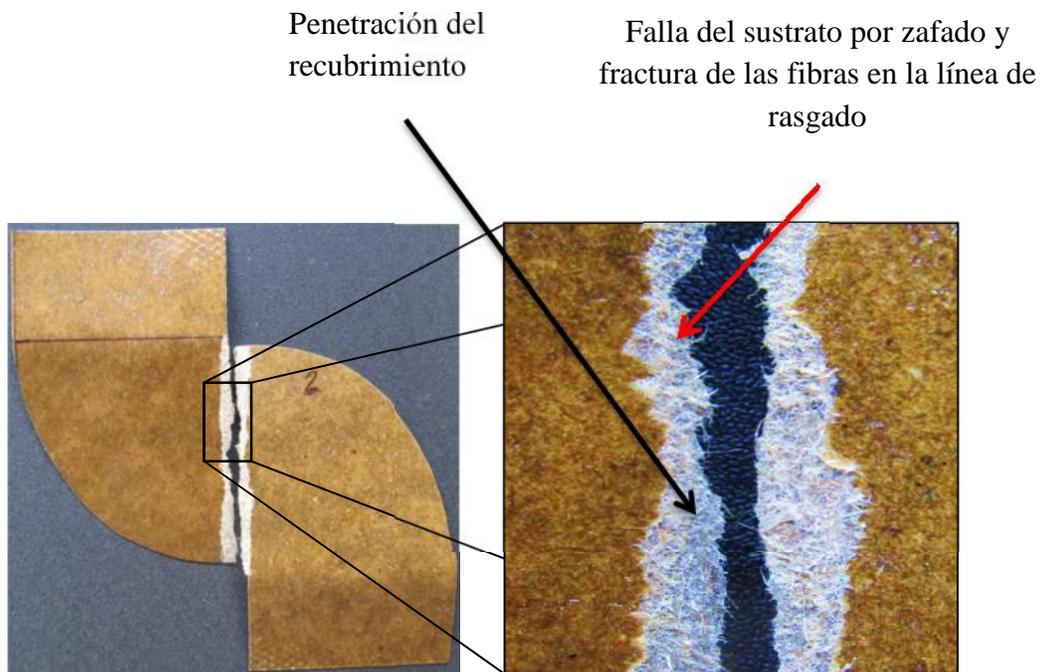
La ampliación de la zona de falla por rasgado en la **Figura 3.11** ilustra claramente la falla del material compuesto con la resina acrílica y muestra que el sistema polimérico se depositó en forma de película, sugiriendo una adhesión de carácter físico en las irregularidades superficiales del conglomerado fibroso.



**Figura 3.11:** Zona de rasgado del material compuesto obtenido con recubrimiento termoplástico de tipo acrílico, a dos capas.

Los materiales compuestos obtenidos con la resina alquídica HI-0500 fueron los que presentaron una mayor resistencia al rasgado después de los materiales compuestos obtenidos con el látex acrílico.

Una inspección de la zona de fractura del material compuesto que fue sometido a desgarre, mostrada en la **Figura 3.12**, ilustra claramente la completa penetración del sistema polimérico en el conglomerado fibroso, que lleva a considerar un tipo de adhesión por adsorción y absorción físicas del recubrimiento en el volumen del papel. Por otra parte, los resultados sugieren que la contribución de la resina en la estabilización de las uniones interfibrilares afecta el mecanismo de desgarre, pues las fibras que se ubican en la línea de rasgado tienden más a fracturarse en vez de zafarse como sucedió en el material compuesto con el látex acrílico.

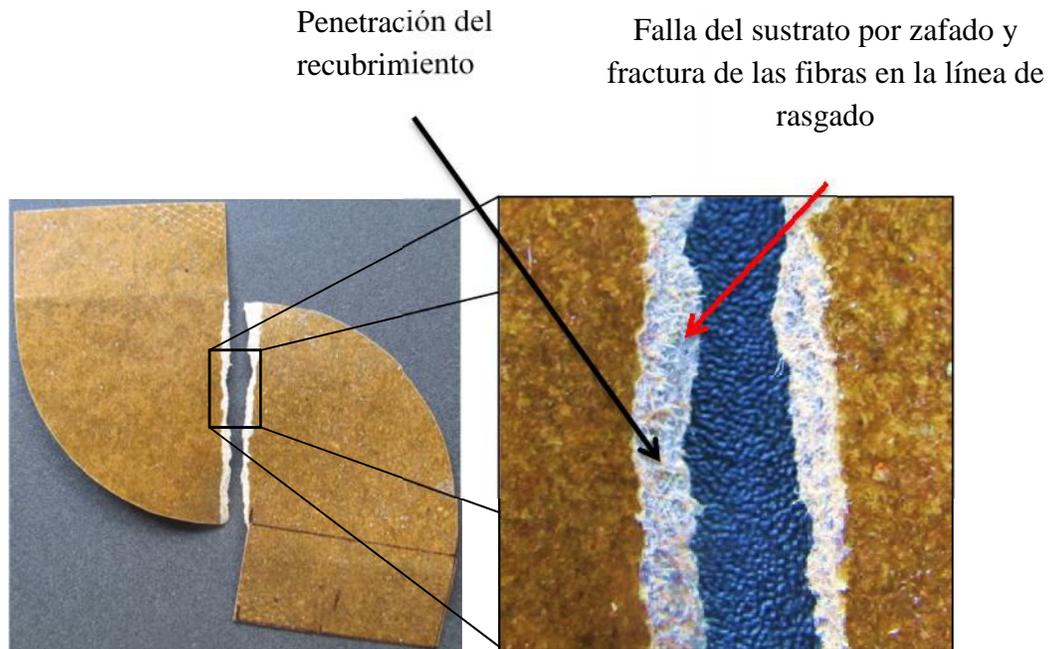


**Figura 3.12:** Zona de rasgado del material compuesto obtenido con recubrimiento alquídico HI-0500.

La observación anterior permite sugerir que el comportamiento al rasgado de los diferentes materiales compuestos puede estar relacionado con la

densificación y rigidez del material compuesto. La resistencia al rasgado será mucho menor en un material denso que en uno voluminoso que sea del mismo material y presente el mismo gramaje. De igual manera será menor en un material rígido que en un flexible que presenta mayor capacidad de deformación.

El material compuesto obtenido con la resina fenólica HI-0900 mostrado en la **Figura 3.13**, fue el que presentó la menor resistencia al rasgado en comparación con las otras resinas evaluadas.



**Figura 3.13:** Falla por rasgado del papel Kraft tratado con 2 aplicaciones de resina fenólica.

La penetración del sistema polimérico ocasionó la estabilización y densificación del conglomerado fibroso, lo cual se tradujo en una falla más uniforme en la línea de rasgado. Durante esta densificación, el número de

enlaces interfibrilares se incrementa en la hoja de papel; cuando se incrementa este número de enlaces interfibrilares, los esfuerzos en el punto de rasgado están más concentrados y no están tan compartidos con el resto de la estructura, por consecuencia, una fibra que se encuentre en la línea de rasgado tenderá a fracturarse en vez de zafarse.

Usualmente la resistencia al rasgado muestra una correlación inversa con la resistencia a tensión. Lo cual sugiere, como ya se ha mencionado, que las propiedades a tensión son también dependientes de los enlaces interfibrilares.

En la **Figura 3.14** se muestra una ampliación de la zona de desgarre del material compuesto obtenido con el sistema de recubrimiento EPSr/LMNO.

Con este sistema de recubrimiento no ocurrió una penetración de la resina en la estructura del conglomerado fibroso, pues se nota un desprendimiento de la fase polimérica del sustrato fibroso en la zona de rasgado.

Este comportamiento sugiere que la adhesión de la resina se llevó a cabo por las interacciones físicas del recubrimiento en las rugosidades superficiales del papel, formando una película protectora, altamente rígida y quebradiza dependiendo de las capas de recubrimiento aplicado.

La rigidización del material compuesto impartida por el sistema de recubrimiento también afecta la resistencia al rasgado; pues el recubrimiento exhibe un comportamiento frágil. En vista de que los esfuerzos en el punto de rasgado están más concentrados en el recubrimiento y no están tan compartidos con el resto de la estructura, la falla del material ocurre por fractura frágil del recubrimiento y un mecanismo que involucra el zafado de las fibras en la línea de rasgado.



**Figura 3.14:** Falla por rasgado del material compuesto obtenido con dos aplicaciones de EPSr/LMNO.

### 3.6 COMPARACIÓN DE RESULTADOS DE PRUEBAS MECÁNICAS

En la **Figura 3.15** se muestran los resultados de rigidez a tensión y resistencia a compresión de los materiales compuestos representativos para cada sistema de recubrimiento.

Se observó que con dos aplicaciones o capas de las resinas alquídica, fenólica y EPSr/LMNO se logró incrementar el desempeño mecánico a compresión y tensión del papel Kraft, diferente al tratamiento con el látex acrílico, el cual no logró incrementar estas propiedades.

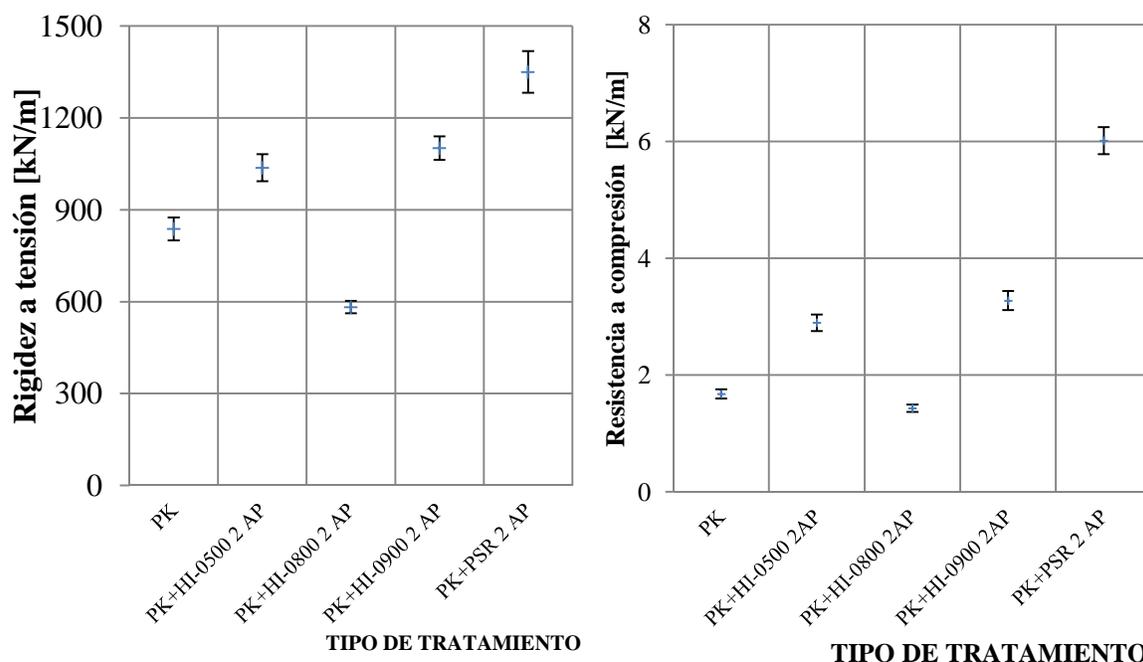
Los valores más notables de rigidez a tensión y resistencia a compresión se presentaron en el papel tratado con poliestireno reciclado, el cual es un

sistema termoplástico que se ha estudiado con el objeto de darle un valor agregado a un material que antes se creía no reutilizable; los resultados aquí presentados permiten proponer al EPS reciclado como una buena alternativa de recubrimiento para estructuras donde las propiedades de rigidez son muy importantes, como puede ser en los núcleos tipo panal para paneles estructurales. Aunado a los buenos resultados de resistencia mecánica del papel tratado, este sistema polimérico se considera como una alternativa sostenible altamente ecológica debido a la utilización de un solvente orgánico natural (limoneno) de relativamente baja toxicidad, el cual es obtenido de fuentes totalmente renovables.

Los materiales compuestos de papel Kraft tratado con la resina alquídica y fenólica también mostraron un desempeño mecánico sobresaliente. Estos recubrimientos son sistemas poliméricos no convertibles (bajo grado de entrecruzamiento) empleados generalmente como recubrimientos para madera con aplicación en exteriores. Aunque imparten buenas propiedades de barrera, el diseño de estos recubrimientos comerciales no se contempla para impartir propiedades de rigidez al sustrato donde se aplican. Además, en la formulación de estos recubrimientos se emplean aditivos para impartirle nuevas propiedades al sistema polimérico y para mejorar su desempeño ante diferentes factores ambientales, como la exposición a radiaciones UV y fluctuaciones dimensionales del sustrato que protege.

El sistema que presentó el desempeño mecánico más bajo fue el látex acrílico, ya que no logró modificar las propiedades de resistencia a compresión del papel tratado, generalmente los sistemas de recubrimiento de tipo látex se emplean para impartir propiedades de funcionalidad como puede ser la

permeabilidad al oxígeno, permeabilidad al vapor de agua, absorción de tinta, etc., pero no para impartir propiedades mecánicas de rigidez, sin embargo debido a las normativas ambientales, los nuevos sistemas de recubrimientos buscan cada vez reducir el contenido de compuestos orgánicos volátiles presentes en su formulación, donde los látices son una alternativa de uso.



**Figura 3.15:** Rigidez a tensión y resistencia a compresión del papel Kraft tratado con diferentes sistemas poliméricos, a dos capas.

### 3.7 EFECTO DE LAS RESINAS EN LA CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE AGUA DE LOS MATERIALES COMPUESTOS

En la **Figura 3.16** se presenta la capacidad de absorción de agua en  $\text{g/m}^2$  del papel Kraft sin tratamiento y de los materiales compuestos representativos de cada sistema de recubrimiento.

La capacidad de absorción de agua del papel sin tratamiento se evaluó para un periodo de 120 segundos y se observó que a un mayor tiempo de exposición la integridad de la estructura del papel (conglomerado de fibras) se ve afectada gravemente.

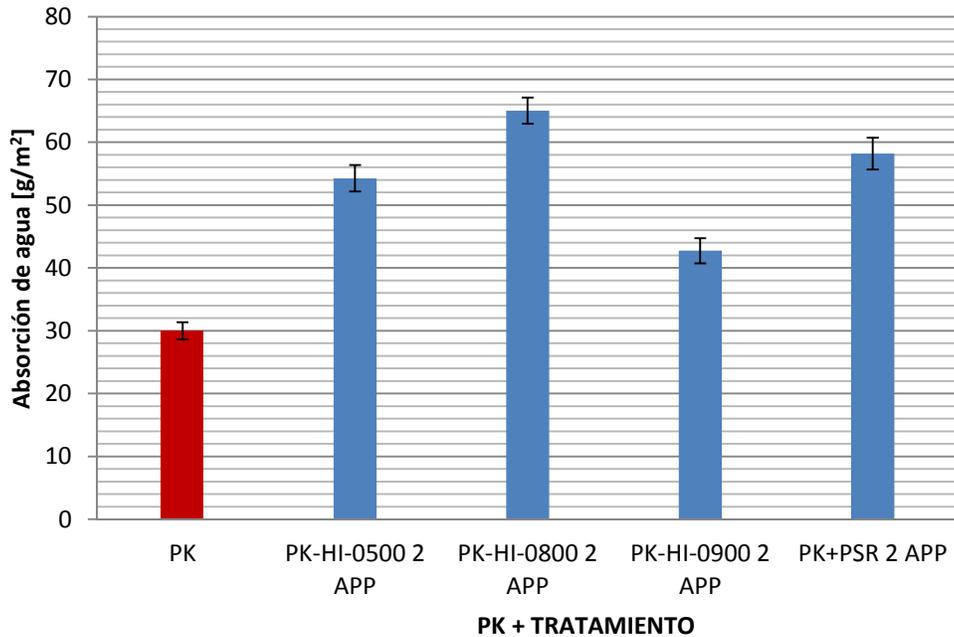
La estructura porosa y naturaleza hidrofílica del papel, ocasiona que este absorba una gran cantidad de agua inmediatamente a su exposición. De aquí la importante necesidad de efectuar un tratamiento al papel Kraft para estabilizar el conglomerado fibroso e impartirle una propiedad de barrera contra la absorción de humedad, cuando se pretende emplear este material en estructuras expuestas a un ambiente con grandes variaciones de humedad relativa.

Los diferentes tipos de resinas aplicadas al papel Kraft permitieron impartir resistencia a la absorción de agua y conservar la integridad de la estructura del papel después de su exposición al agua hasta por 20 horas.

El sistema que impartió una mayor protección al material lignocelulósico a dos capas de recubrimiento fue la resina fenólica, seguido de la resina alquídica, EPS reciclado y de último la resina acrílica. Esto se debió a diferentes factores como fueron la naturaleza química del recubrimiento, a la interacción del recubrimiento con el sustrato (absorción vs deposición física), a la capacidad del sistema polimérico de formar un sistema continuo libre de poros y al espesor del recubrimiento aplicado.

El sistema EPSr/LMNO por ejemplo, impartió las propiedades mecánicas más sobresalientes. Sin embargo, la baja volatilidad del solvente llevó a la formación de pequeñas burbujas en el recubrimiento durante el proceso de

secado, que ocasionó la formación de una película ligeramente porosa. De aquí que este material compuesto presente una mayor capacidad de absorción de agua en comparación con las resinas alquídica y fenólica.



**Figura 3.16:** Capacidad de absorción de agua del papel Kraft a 120 segundos de exposición y capacidad de absorción de agua del papel Kraft tratado con diferentes sistemas poliméricos a 20 horas de exposición en agua.

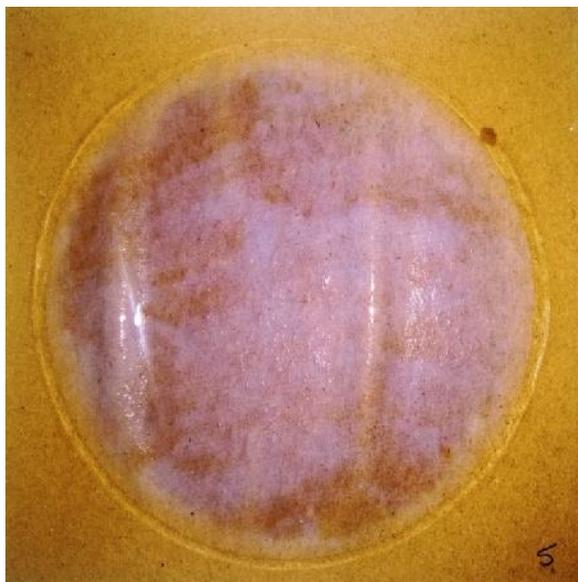
Por otra parte, la hidrofobicidad impartida por los sistemas poliméricos al papel, no depende solamente de la naturaleza sintética e hidrofóbica de las resinas, sino de su capacidad para formar un sistema continuo y uniforme libre de poros. Múltiples capas de recubrimiento también mejoran las propiedades de resistencia al agua u otras propiedades de barrera, debido a un incremento en el espesor del recubrimiento y a una reducción en el número de poros en la superficie protegida [159].

El material compuesto obtenido con la resina acrílica fue el que presentó la

resistencia más baja a la absorción de agua, independientemente de las capas de recubrimiento aplicado. Algunos autores han encontrado que la película polimérica proveniente de un recubrimiento base agua, al aplicarse sobre un sustrato poroso no forma una capa continua, pues se desarrollan poros y grietas durante la consolidación de la película, en consecuencia, el agua encuentra fácil acceso al material lignocelulósico altamente hidrofílico [160].

En la *Figura 3.17* se observa el aspecto que presentaron las muestras obtenidas con dos aplicaciones de la resina acrílica como recubrimiento después de las pruebas de absorción de agua.

El emblanquecimiento de la muestra en la zona que ha estado en contacto con el agua es ocasionada por el hinchamiento del sustrato y su separación de la película de recubrimiento al estar la muestra sumergida en agua por un periodo de 20 horas. El recubrimiento en forma de película llegó a desprenderse del sustrato en algunas muestras. En vista de que uno de los mecanismos que define la adhesión de un recubrimiento sobre un sustrato lignocelulósico considera la existencia de interacciones moleculares por medio de fuerzas polares (fuerzas de Van der Waals), podría sugerirse que el sistema polimérico se desprende del sustrato debido a la ruptura de estas interacciones fisicoquímicas en la interfaz fibra-resina y que son sustituidas por enlaces de fibra-agua



**Figura 3.17:** Aspecto de una muestra de papel Kraft tratado con el látex acrílico, a dos capas; posterior al ensayo de absorción de agua.

Ante el visible detrimento de la estabilidad de las muestras (cuando son expuestas al agua) de aquellos materiales compuestos donde el recubrimiento se deposita en forma de película, se considera que la forma de interacción más adecuada en los sistemas de recubrimiento es aquel en la cual el sistema polimérico logra penetrar en la estructura del sustrato.

Esta forma de interacción, observada en el papel tratado con resina fenólica y resina alquídica, involucra una mayor protección y estabilización de la estructura interfibrilar, evitando el hinchamiento de las fibras y la consecuente ruptura de los enlaces en presencia de humedad. Además, como se ha discutido anteriormente, esta penetración del sistema de recubrimiento también logra impartir propiedades de rigidez.

### **3.8 EFECTO DE LAS RESINAS EN LA RESISTENCIA A DEGRADACIÓN BIOLÓGICA POR ATAQUE DE TERMITAS DE LA ESPECIE *Nasutitermes corniger* DE LOS MATERIALES COMPUESTOS**

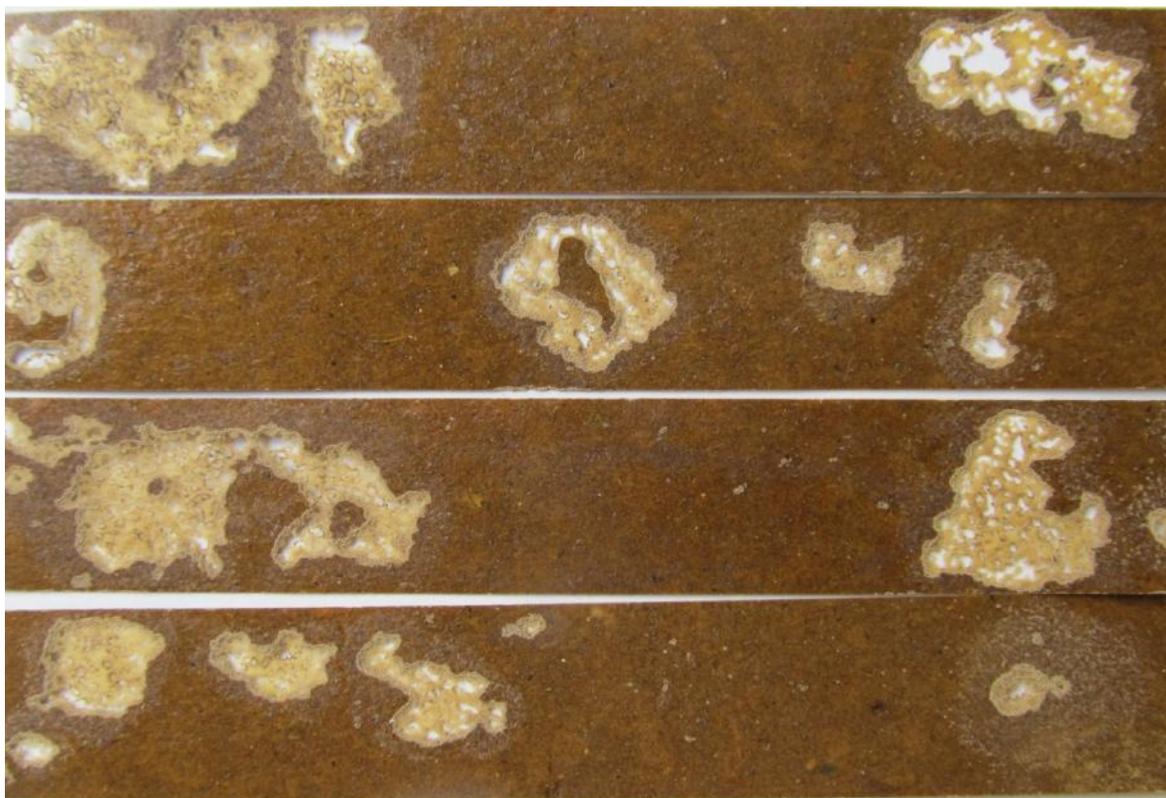
La evaluación del ensayo de degradación se realizó de acuerdo a la norma ASTM D 3345. En la **Tabla 3.3** se muestran los resultados de pérdida de masa, mortalidad de los insectos y escala de resistencia que presentaron los diferentes materiales compuestos sometidos a la degradación por ataque de termitas de la especie *Nasutitermes corniger*.

El sistema donde se realizó el ensayo de degradación se examinó posterior a una semana de estancia de los insectos y se registró la sobrevivencia completa de estos, tomándose como un indicador de la selección adecuada de los especímenes más fuertes. En este mismo lapso se observó la acumulación de partículas de material orgánico como resultado del metabolismo de los insectos, considerándose como un indicador de la degradación activa del material compuesto por parte de los insectos.

El proceso de degradación por parte de las termitas ocurrió en la parte inferior de las muestras, como se muestra en la **Figura 3.18**; este comportamiento es una manifestación del carácter lucífugo de las termitas, es decir, las termitas tienden a esconderse y evitar la luz. La norma ASTM D3345 señala que para las termitas subterráneas, este comportamiento podría indicar la repelencia por el recubrimiento o bien, por algún fungicida presente en la formulación del recubrimiento.

Otra de las observaciones registradas fue la mortalidad de los insectos, el cual

fue alta en un periodo de 30 días, en el sistema donde se tenía el papel Kraft sin tratamiento. Se registró una completa mortalidad de los insectos a un periodo de 20 días, en los sistemas donde se ensayaron los materiales compuestos. La validez del ensayo se definió, de acuerdo a la norma, con la sobrevivencia completa de los insectos durante la primera semana del experimento.



**Figura 3.18:** Vista de la superficie inferior de muestras de papel Kraft tratado con dos aplicaciones de resina alquídica y expuestas al ataque de termitas *Nasutitermes corniger* por un periodo de 20 días.

La muerte de los insectos puede atribuirse a diferentes factores, uno de ellos es que los insectos se encontraban fuera de su hábitat natural y por lo tanto,

sometidos a estrés para su adaptación al ambiente del sistema. Otro factor fue la presencia de ácaros de la especie *Rhizoglyphus sp.* que se observaron adheridos al cuerpo de los insectos; se encuentra reportado que algunos ácaros impiden la alimentación normal de los insectos. Esta especie de ácaro fue identificado junto con la especie de termitas aquí utilizadas [145]; en la literatura se muestran como parásitos de algunos escarabajos y causa de mortalidad de pupas de la mosca doméstica [161]. Como tercer factor se considera la ingesta de material polimérico, que si bien no son tóxicos, estos insectos no lo pueden digerir [162].

El resultado del ensayo de degradación mostró un ataque agresivo por parte de los insectos sin importar el tipo de recubrimiento. Sin embargo, el proceso degradativo presentó algunas diferencias en el porcentaje de degradación y en la ruta que siguieron los insectos para acceder a la fuente de alimento.

Los diferentes porcentajes en pérdidas de masa en los diferentes materiales compuestos y entre las muestras de un mismo material compuesto, sugieren que la alimentación de las termitas depende de ciertos factores, como pueden ser las propiedades físicas y mecánicas del papel tratado, tipo de recubrimiento y la disponibilidad del material celulósico en el material compuesto.

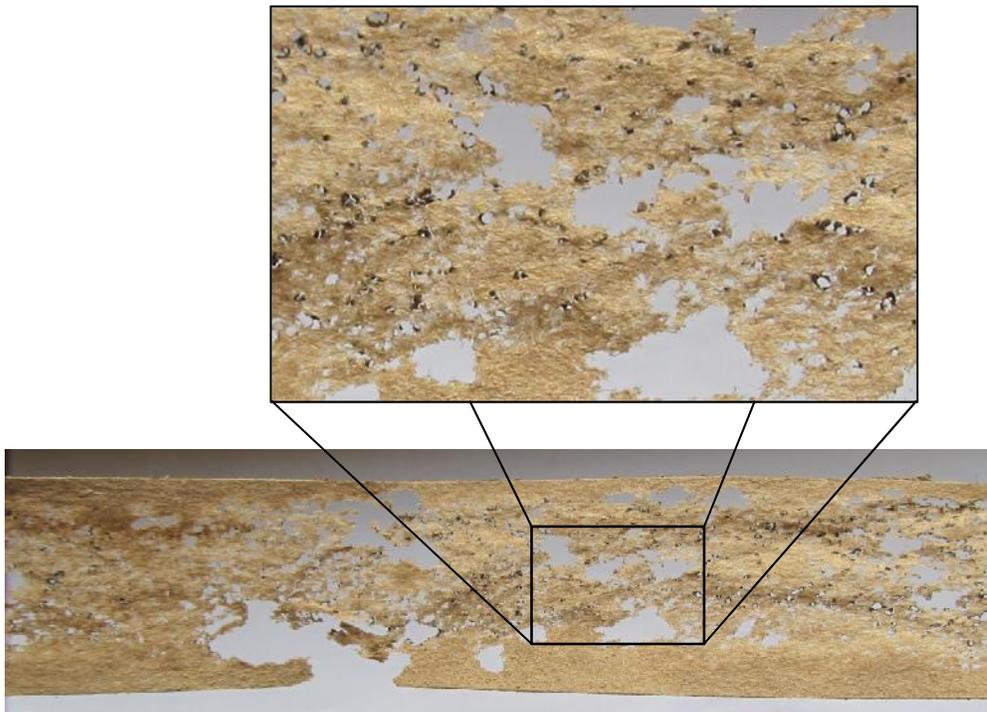
La disponibilidad del material celulósico como fuente de alimento para los insectos se vio delimitada por la forma en como interactuaron los diferentes recubrimientos con el sustrato, que como se ha mencionado en las secciones anteriores fue una absorción física y una deposición en forma de película.

**Tabla 3.3:** Pérdida de masa, mortalidad y escala de resistencia de los materiales compuestos expuestos al ataque de termitas de la especie *Nasutitermes corniger*

	Mortalidad de los especímenes	Escala de resistencia al ataque de termitas	Pérdida de masa a 15 días (%)
PK	Grave	No resistente	46.26
PK+HI-0500 2AP	Completa	Moderadamente resistente	12.66
PK+HI-0900 2AP	Completa	Moderadamente resistente	8.36
PK+EPSr/LMNO-2AP	Completa	Moderadamente resistente	13.17

En la **Figura 3.19** se presenta una muestra de papel Kraft sin tratamiento sometido al ataque de termitas a un período de 30 días, se observó que la degradación del papel Kraft sin tratamiento ocurrió de una manera uniforme en toda la estructura de la muestra, debido a la facilidad que tuvieron los insectos para acceder al material celulósico disponible como fuente de alimento.

La norma ASTM D3345 considera la resistencia de un material ante el ataque de termitas en base al porcentaje de pérdida de masa por degradación con respecto a la masa del material antes del proceso de degradación. Los resultados aquí obtenidos mostraron que se compromete la integridad estructural de la muestra con relativa facilidad cuando se encuentran expuestos a este factor de degradación y por lo tanto el papel Kraft se clasifica como no resistente. La mortalidad de las termitas fue de alrededor de un 75 % para este periodo, con respecto a la población introducida en el sistema originalmente.

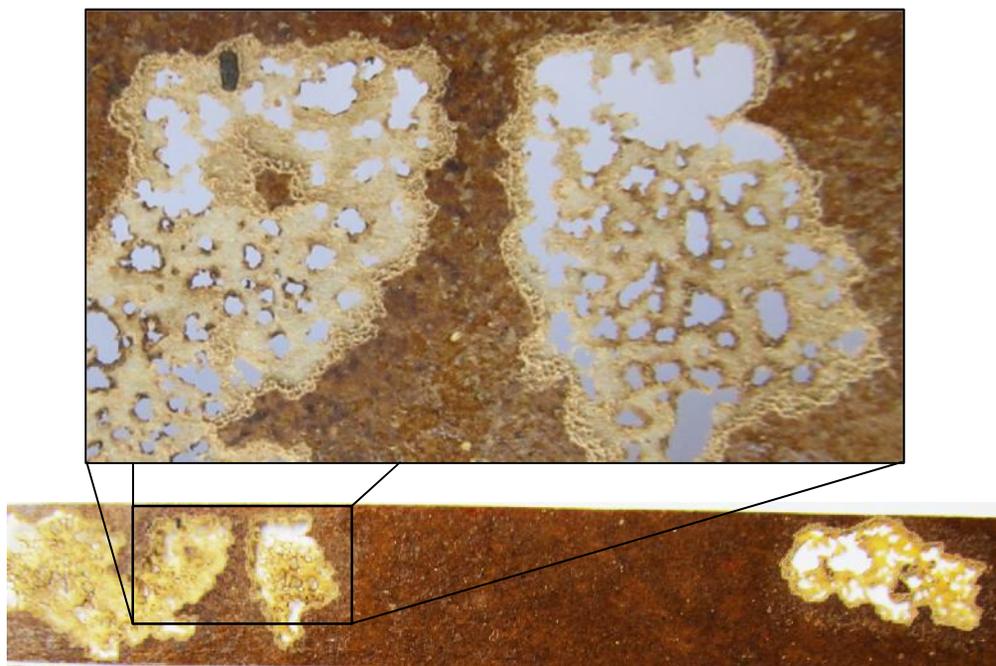


**Figura 3.19:** Perfil de la muestra de papel Kraft después de la exposición al ataque de termitas de especie *Nasutitermes corniger*.

En la **Figura 3.20** se presenta el perfil de una muestra de papel Kraft tratado con resina alquídica HI-0500, a dos capas de recubrimiento, que fue sometida a un proceso de degradación biológica por ataque de termitas de la especie *Nasutitermes corniger* por un periodo de 15 días.

La degradación del material compuesto debido al ataque de las termitas ocurrió de una manera puntual en la parte inferior y central en la estructura de las muestras, este comportamiento se debió principalmente a la mayor dificultad que se presenta para las termitas de acceder al material lignocelulósico como fuente de alimento disponible. La degradación en demarcaciones selectivas por parte de los insectos se debió a la estructura

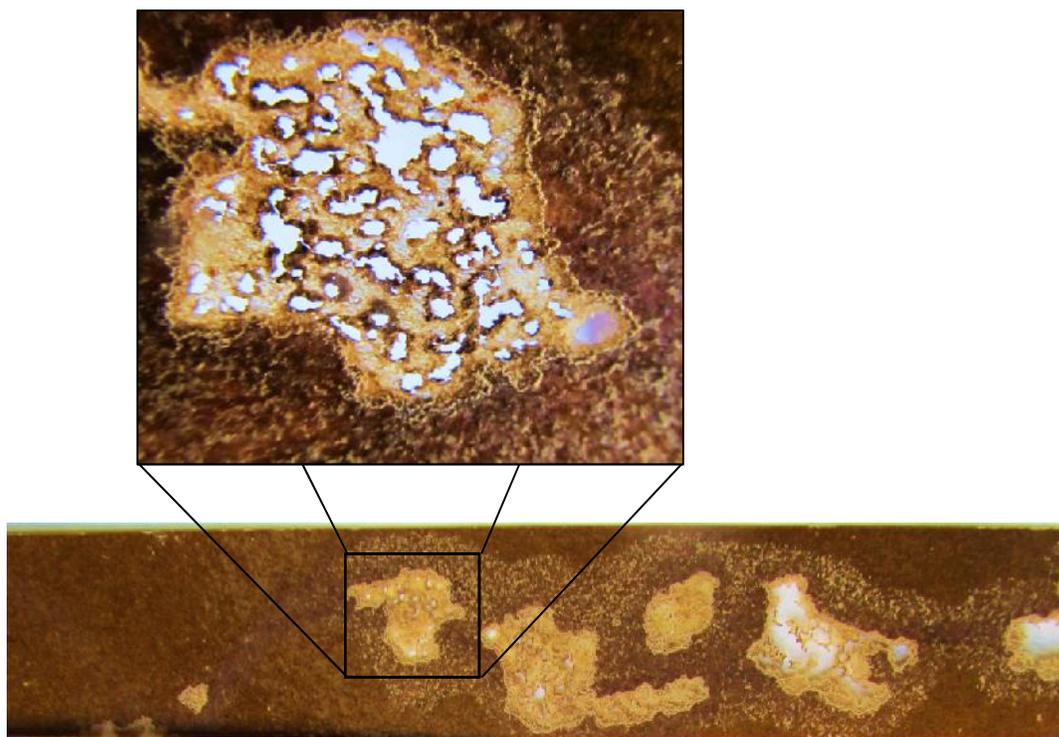
estabilizada y protegida del conglomerado fibroso, característica impartida por el sistema de recubrimiento.



**Figura 3.20:** Vista inferior de una muestra de papel Kraft tratado con dos capas de resina alquídica HI-0500, expuesta al ataque de termitas *Nasutitermes corniger* por un período de 15 días.

El tratamiento con la resina alquídica impartió una cierta resistencia al papel Kraft contra el ataque de estos insectos que se vio reflejado en un menor porcentaje de pérdida de masa del material compuesto, pero la integridad de la estructura siguió comprometida de forma importante, por ello, los resultados obtenidos llevan a clasificar el papel tratado con esta resina como no resistente. Sin embargo, de acuerdo a la escala de resistencia que considera el porcentaje de pérdida de masa, el material se clasifica como - moderadamente resistente.

En la **Figura 3.21** se presenta el perfil de una muestra del material compuesto obtenido con resina fenólica HI-0900, a dos capas de recubrimiento, y que ha sido expuesta a un proceso de degradación por ataque de termitas de la especie *Nasutitermes corniger* por un periodo de 15 días. La resina fenólica, al igual que la resina alquídica, experimentó un proceso de absorción en el sustrato lignocelulósico, el cual impartió una mayor estabilidad al conglomerado fibroso, funcionando como una red protectora contra el ataque de termitas, este cambio en la disponibilidad del material celulósico como fuente de alimento ocasionó que la degradación del material compuesto ocurriera de una manera selectiva en el centro de las muestras y la posterior penetración en la estructura de las mismas.



**Figura 3.21:** Perfil superficial de una muestra de papel Kraft tratado con resina fenólica HI-0900 expuesto al ataque de termitas *Nasutitermes corniger* por un período de 15 días.

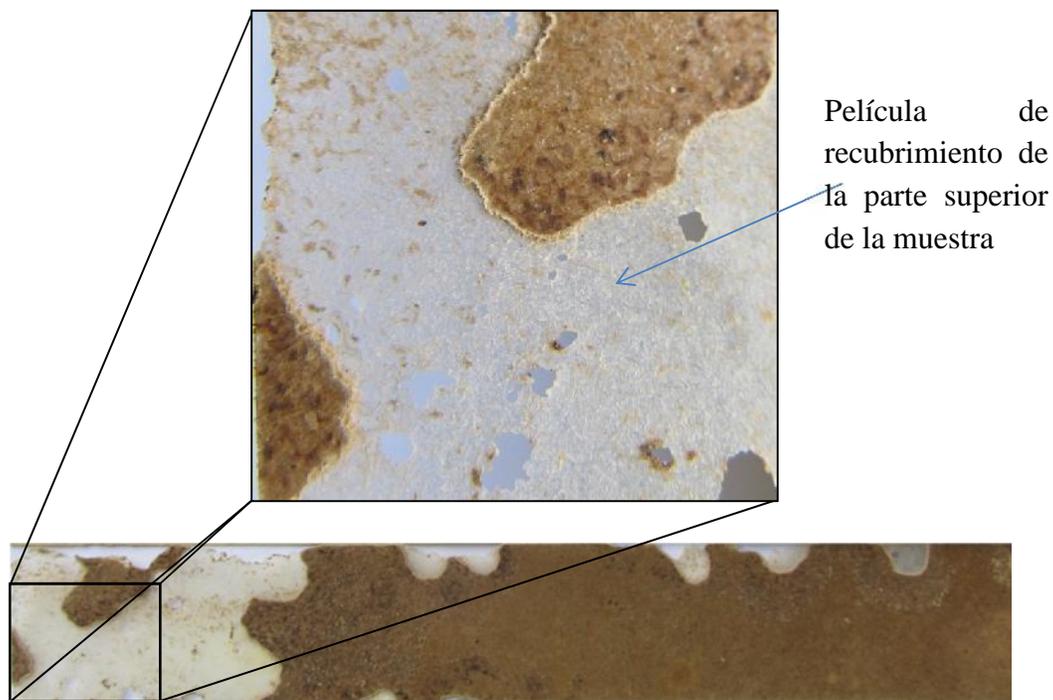
El tratamiento con la resina fenólica permitió incrementar ligeramente la resistencia del papel al ataque de las termitas, como se muestra en los resultados de pérdida de masa en la **Tabla 3.3**. Sin embargo, los resultados obtenidos también mostraron que la integridad de las estructuras se ve gravemente comprometida. Aunque la escala de resistencia propuesta en la literatura, donde se considera los resultados de pérdida de masa del material compuesto durante el ensayo, clasificarían a este material como moderadamente resistente, es visible que el material no es resistente ante este factor de degradación.

En la **Figura 3.22** se presenta una muestra de papel Kraft tratado con el sistema EPSr/LMNO, a dos capas de recubrimiento, y que ha sido expuesta al ataque de termitas de la especie *Nasutitermes corniger* por un periodo de 15 días. Se observó que la degradación de este material compuesto también se presentó de una manera selectiva, pero en este caso, las muestras fueron atacadas por los bordes, este comportamiento de los insectos sugiere que en el proceso de degradación se ve condicionado por la disponibilidad del alimento de estos insectos. El hecho de que la degradación empezara en los bordes de las muestras, se debió a la clara diferencia de la fase polimérica con respecto al sustrato, donde los insectos empezarían la degradación de la muestra en la región que presentara mayor facilidad de acceso a su fuente de alimento.

La sección de la muestra observada en la ampliación de la **Figura 3.22** corresponde con la vista inferior de la muestra, la película que se observa es la capa de recubrimiento de la parte superior de la muestra. Faltando así, la del material celulósico y la zona del recubrimiento de la capa inferior que fue degradada por los insectos para acceder al material celulósico.

El tratamiento con el sistema de EPSr/LMNO permitió restringir el ataque de las termitas al material lignocelulósico, sin embargo, la mayor pérdida de masa con respecto a los otros materiales compuestos se debió a que la protección del sistema polimérico es puramente superficial, a diferencia de las resinas alquídica y fenólica que impartieron una protección en todo el volumen del conglomerado fibroso.

El grado de protección impartida por el recubrimiento ante la absorción de agua y ataque de termitas, está estrechamente vinculado con la naturaleza química del sistema polimérico y la forma en como interactuó el recubrimiento con el sustrato.



**Figura 3.22:** Perfil superficial del papel Kraft tratado con poliestireno reciclado expuestos a 0 y 15 días al ataque de termitas *Nasutitermes corniger*

La integridad estructural de las muestra del material compuesto PK+EPSr/LMNO se vio afectada dentro el periodo de prueba de 15 días, lo cual indica que el material no presenta resistencia ante este factor de degradación. Sin embargo, como se ha venido mencionando, las escalas de resistencia que consideran el porcentaje de pérdida de masa durante el ensayo, clasificarían a este material como moderadamente resistente.

Diferentes estudios se han realizado para evaluar la degradación ante el ataque de termitas de otros materiales compuestos, que presentan en su composición algún tipo de material lignocelulósico [139, 130, 131, 132, 133, 134, 150, 162]. Los resultados obtenidos han llevado a concluir que es irrealista asumir que el tratamiento o formulación de materiales lignocelulósicos con resinas sintéticas, hará a un material completamente resistente contra el ataque de estos insectos, ya que siempre se presentarán daños tanto estéticos como estructurales en el material compuesto, a mayor o menor grado.

## CONCLUSIONES

Se obtuvieron diferentes materiales compuestos a partir de la aplicación de un recubrimiento a un papel Kraft con tres sistemas poliméricos hallados a nivel comercial como recubrimientos para materiales lignocelulósicos, y un cuarto sistema polimérico a base de EPS reciclado, propuesto como un recubrimiento alternativo.

Se emplearon tres técnicas de aplicación de recubrimientos, pero solamente dos permitieron el depósito adecuado de las resinas sobre el sustrato. El método de aplicación para cada sistema de polimérico se vio definido por la viscosidad del recubrimiento y el tiempo de secado del polímero.

El método de aplicación por inmersión presentó desventajas para ser utilizado en el recubrimiento del papel Kraft a nivel laboratorio, pues no se contó con un dispositivo para eliminar o nivelar el exceso de resina depositada en el sustrato.

El método de aplicación por atomización resultó ser más efectivo para aplicar las resinas alquídica y fenólica, estas resinas comerciales de base aceite se caracterizan por presentar una baja viscosidad y un tiempo de secado de 24 hrs.

La aplicación del látex acrílico por la técnica de atomización permitió la aplicación adecuada del sistema polimérico, pero los gramajes depositados no fueron suficientes para brindar buena protección al sustrato.

El método de aplicación con brocha fue más efectivo para aplicar la solución de EPSr/LMNO ya que el empleo de esta técnica permite la aplicación de

sistemas de recubrimientos altamente viscosos. Esta técnica también permitió la aplicación adecuada del látex acrílico, ya que esta técnica no presenta pérdidas al momento de aplicación y asegura el depósito de una mayor cantidad de resina sobre el sustrato.

El tratamiento del papel Kraft con dos capas de recubrimiento, ya fuera de naturaleza alquídica (HI-0500) o fenólica (HI-0900), incrementó las propiedades de rigidez a tensión y resistencia a compresión del papel Kraft en un 20 % y 100 % respectivamente, sin aumentar excesivamente el espesor del material compuesto, lo cual es muy importante en las propiedades de resistencia de los papeles con recubrimiento.

La adhesión de estos sistemas poliméricos en el sustrato estuvo dominado por la penetración de la resina en el sustrato, lo cual estabilizó los enlaces interfibrilares en el papel impartándole una mayor resistencia a la absorción de agua, en comparación con las otras resinas. Esta forma de interacción resultó ser más efectiva para impartir propiedades mecánicas de rigidez a tensión y resistencia a compresión en el papel.

El tratamiento del papel Kraft con el sistema EPSr/LMNO incrementó la rigidez a tensión del papel en un 150 % y la resistencia a compresión en un 350 %, presentando el material compuesto a dos capas de recubrimiento las propiedades mecánicas más sobresalientes en comparación con los materiales compuestos obtenidos con las resinas comerciales evaluadas.

La adhesión de este sistema polimérico en el sustrato fue de carácter físico, debido a la falta de afinidad química del recubrimiento con el sustrato. La impartición de propiedades mecánicas en el material compuesto depende

mayormente de las propiedades mecánicas del sistema polimérico, cuando no se da una buena interacción entre el recubrimiento y el sustrato.

La resistencia contra la absorción de agua impartida por el sistema polimérico EPSr/LMNO no fue la mejor, aunque tampoco la más baja; el desempeño del material compuesto PK+EPSr/LMNO se debió a que la película de la resina presentó cierta porosidad que afectó negativamente la capacidad de absorción de agua.

El látex acrílico (HI-0800) no modificó las propiedades de rigidez a tensión y resistencia a compresión del papel Kraft, sin embargo incrementó la flexibilidad del papel tratado, esta característica es muy importante cuando se requieren materiales con capacidades extras de elongación.

La interacción de la resina acrílica con el sustrato se sugiere que fue de tipo físicoquímico y el hecho de que no se logró incrementar las propiedades mecánicas del papel está más relacionado con las propiedades mecánicas de la película polimérica.

El material compuesto obtenido con el recubrimiento de látex acrílico presentó la menor resistencia a la absorción de agua, en comparación con los otros materiales compuestos. Estos sistemas dispersos de tipo termoplástico se encuentran en el mercado como una innovación en la industria de recubrimientos, pero aún presentan un desempeño muy pobre en comparación con los sistemas base solvente.

Los resultados del ensayo a rasgado de los diferentes materiales compuestos permitieron explicar el tipo de interacción de las resinas con el papel. Aun cuando los sistemas poliméricos evaluados no presentaron reactividad química

con el sustrato, debido a la naturaleza química de los mismos y al proceso de secado que experimentan; interactuaron con el sustrato de manera diferente. Los sistemas termoplásticos (látex acrílico y EPSr/LMNO), presentaron un proceso de deposición en forma de película, mientras que los sistemas no convertibles (HI-0500 y HI-0900), experimentaron un proceso de penetración en la estructura del conglomerado fibroso.

Las termitas mayores de la especie *Nasutitermes corniger* mostraron una gran vigorosidad en la degradación de los materiales compuestos, como se observó en la degradación de la parte polimérica, incluso cuando el hábito alimenticio de estos insectos no involucra materiales sintéticos, este comportamiento nos da una idea de la importancia económica que presentan estos insectos como factores de degradación en zonas urbanas, donde se pretende aplicar el material compuesto desarrollado.

La selectividad del ataque de las termitas en las muestras de los materiales compuestos evaluados permite concluir que el proceso de penetración que experimentaron las resinas alquídica y fenólica restringe el mecanismo de degradación de las termitas, debido a la protección y estabilización de la estructura fibrosa del sustrato lignocelulósico.

La resistencia contra el ataque de termitas de los materiales compuestos obtenidos con las resinas comerciales y el sistema de recubrimiento propuesto no parece ser prometedora para elaborar un material resistente contra estos insectos. Sin embargo, el sistema de recubrimiento de EPSr/LMNO podría ser formulado con biocidas para mejorar el desempeño del material compuesto ante estos factores de degradación.

## **PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES**

Evaluar el grado de interacción del recubrimiento EPSr/LMNO mediante pruebas normalizadas de adhesión.

Inspección de la microestructura en la interface resina-sustrato en micrografías obtenidas con Microscopía Electrónica de Barrido para observar el grado de interacción entre el sustrato y el sistema polimérico.

Evaluar la durabilidad del material compuesto a base de papel Kraft y resina de poliestireno por medio de ensayos de fatiga, o bien, mediante otros ensayos de degradación que sean representativos de las condiciones de servicio del material compuesto.

Manufactura de un núcleo tipo panel de abeja con papel Kraft tratado con el sistema EPSr/LMNO a dos capas, para evaluar la potencial aplicación de este material compuesto en la manufactura de paneles estructurales tipo sándwich.

Adicionar modificadores reológicos en la formulación de la solución de EPSr/LMNO para hacer posible su aplicación por la técnica de atomización.

Es necesario complementar el estudio del ataque por termitas del material compuesto con experimentos en condiciones de campo.

Una opción alternativa para modificar la fluidez de la solución de poliestireno de tal manera que se facilite una mayor interacción interfacial, podría ser el uso de una dispersión bimodal de poliestireno en la formulación del recubrimiento. El uso de agentes compatibilizantes también debería considerarse si se pretende mejorar el grado de adhesión entre sustrato y recubrimiento.

## BIBLIOGRAFÍA

1. “Cardboard cathedral built in New Zealand”, *Advanced Materials and Processes* 172 (7), 5, 2014.
2. E. van Dooren; F. Verheijen en “Cardboard in Architecture”, M. Eekhout; F. Verheijen; R. Visser (Eds.); Research in Architectural Engineering Series, IOS Press, Netherlands, 2008; 7, 21-47.
3. Y. Fuquiang; Z. Linhang & W. Li, “Analysis of the structural performance and stretching process of the honeycomb paper core”, *Journal of Advanced Manufacturing Systems*. 7 (1), 187-192, 2008.
4. D.-M. Wang & Z.-W. Wang, Experimental Investigation into the Cushioning Properties of Honeycomb Paperboard, *Packaging Technology and Science*, Wiley-Interscience. DOI: 10.1002, 2008
5. Z.-W. Wang; Y.-P. E, “Energy absorption properties of multi-layered corrugated paperboard in various ambient humidities”, *Materials and Design*. 32, 3476-3485, 2011.
6. A. Boersma; M.F. Sailer, European Patent, 2 106 485 B1, “Honeycomb structure based on lignocellulosic materials and process for producing the same”, 2013.
7. J. Fowle; M.K. Kirwan en **Handbook of Paper and Paperboard Packaging Technology**, M.J. Kirwan Ed.; John Wiley & Sons, Ltd., Oxford, 2013, 91–123.
8. R.J. Seidl, Paper-honeycomb cores for structural sandwich panel, en Forest Products Laboratory Report No. 1918. Wisconsin, 1956, 1-35.
9. M.A. Khan; M.M. Rahman; M.K. Gosh; T.A. Chowdhury, Mechanical properties study of photocured paperboard surface treated with aliphatic epoxy diacrylate, *Journal of Applied Polymer Science* 87, 1774-1780, 2003.
10. F. Habib; M. Bajpai, UV curable heat resistant epoxy acrylate coatings. *Chemistry & Chemical Technology* 4(3), 2010.

11. M.B.H. Otham; K.S. Kua; N.K. Ibrahim; H.M. Akil & Z. Ahmad, Thermal and compression properties of Kraft paper honeycomb core structure coated by polyimide. *Malaysian Polymer Journal*, 7(2), 56-61, 2012
12. T.A. Evans en **Biology of Termites: A Modern Synthesis**, D.E. Bignell; Y. Roisin & N. Lo (Eds.); *Springer Science + Business Media B.V.*, New York. 2011, Pp. 519–562.
13. E. Canello & T. Myles, Biodiversidad Taxonómica y Biogeográfica de Artrópodos de México: Hacia una síntesis de su conocimiento, J. Llorente; B.E. González & N. Pavadero (Eds.); UNAM, CONABIO, ECOSUR y BAYER, México, 2004.
14. R.H. Scheffrahn; J. K e ek; J.A. Chase & N.-Y. Su, *Cryptotermes abruptus*, a new drywood termite (Isóptera: Kalotermitidae) from southeastern Mexico, *Florida Entomologist* 81 (2), 1998.
15. P. Bajpai (Ed.) en **Biotechnology for Pulp and Paper Processing**. *Springer Science + Business Media*, New York, 2012, 7 – 13.
16. J.C.F. Walker (Ed.) & J.M. Uprichard en **Primary Wood Processing: Principles and Practice**. *Springer Science + Business Media*, Netherlands. 2006, 477-534
17. R.M. Rowell; R. Pettersen; J.S. Han; J.S. Rowell & M.A. Tshabalala, en **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**, R.M. Rowell (Ed); *CRC Press, Taylor and Francis Group*. United States of America. 2005, 43-82
18. G. Marques-Silva, Valorización de diferentes cultivos lignocelulósicos para la fabricación de pasta de papel: Caracterización química, modificación estructural de sus constituyentes orgánicos durante los procesos de cocción y blanqueo y aplicaciones biotecnológicas. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla, España, 2010
19. N.M. Bikales & L. Segal en *Cellulose and cellulose derivatives*, Wiley Interscience, New York, 1971

20. J.S. Han, Properties of Nonwood Fibers. Proceedings of the Korean Society of Wood Science and Technology Annual Meeting. 1998, ISSN 1225–6611
21. R.A. Young en Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology, J.A. Kent (Ed.); Springer Science + Business Media, LLC., New York, 2007, 1234-1293.
22. K. Lyytikäinen; E. Saukkonen; I. Kajanto & J. Käyhjö, The effect of hemicellulose extraction on fiber charge properties and retention behavior of kraft pulp fibers. Bioresources 6(1), 219-231, 2011
23. K.V. Sarkanen & C.H. Ludwig en Lignins – Occurrence, Formation, Structure and Reactions. John Wiley and Sons, Inc., 1971
24. ISO 302, Pulps – Determination of Kappa number, International Organization for Standardization, 2013.
25. E. Sjöström (Ed.), Wood Chemistry. Academic Press, Inc., San Diego, 1981, 12-13, 73-84.
26. TAPPI 410, Grammage of paper and paperboard (weight per unit area). Technical Association of Pulp and Paper Industry, 2008.
27. G.M. Scott en **Handbook of Physical Testing of Paper**, R.E. Mark; C.C. Habeger Jr.; H. Borch; M.B. Lyne (Eds.); *Marcel Dekker Inc*, New York, 2001, 2, 29
28. TAPPI 411, Thickness (caliper) of paper, paperboard, and combined board, Technical Association of Pulp and Paper Industry, 2005.
29. ISO 534, Paper and board – Determination of thickness, density and specific volume, International Organization for Standardization, 2011.
30. Standards and measurements, SAPPI Technical Brochure [Consulta: Mayo, 2015], Recuperado de: <http://www.sappi.com/regions/sa/SupportAndSponsorships/Knowledge%20bank/Technical%20brochures/Paper%20-%20Standards%20and%20Measurements/20070709PaperStandardsMeasurementsfinalversionENG.pdf>

31. TAPPI 412, Moisture in pulp, paper and paperboard, Technical Association of Pulp and Paper Industry, 2006.
32. A. Gregorova; J. Lahti; R. Schennach & F. Stelzer, Humidity response of Kraft papers determined by dynamic mechanical analysis, *Thermochimica Acta* 13, 2013
33. Z.-W. Wang; Y.-P. E, Energy absorption properties of multi-layered corrugated paperboard in various ambient humidities. *Materials and Design* 32, 3476-3485, 2011.
34. N. Navaranjan; A. Dycson; J. Paltakari; K. Ilmonen, Humidity effect on compressive deformation and failure of recycled and virgin layered corrugated paperboard structures, *Composites: Part B* 45, 965-971, 2013.
35. TAPPI 441, Water absorptiveness of sized (nonbibulous) paper, paperboard, and corrugated fiberboard (Cobb test), Technical Association of Pulp and Paper Industry, 2004.
36. ASTM D3285, Water absorptiveness of nonbibulous paper and paperboard (Cobb test), American Society for Testing and Materials, 1999.
37. TAPPI 494, Tensile properties of paper and paperboard (using constant elongation apparatus). Technical Association of Pulp and Paper Industry.
38. ISO 1924-2: Paper and board – Determination of tensile properties, Part 2: Constant rate of elongation method (20 mm/min). International Organization for Standardization, 2008.
39. ASTM D828-97, Standard Test Method for Tensile Properties of Paper and Paperboard Using Constant-Rate-of-Elongation Apparatus, American Society for Testing and Materials, 1997
40. NMX-N-047, Industria de celulosa y papel: Determinación de las propiedades de tensión de papel y cartón (usando un aparato de velocidad constante de elongación) – método de prueba. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial – Norma Mexicana, 2006.

41. GB/T 12914, Paper and board – Determination of Tensile Properties, Chinese Standard – Chinese Press Standards, Beijing, 2008.
42. C.J. Bierman en **Handbook of Pulping and Papermaking**. Elsevier Science and Technology Books, 1996, 182 – 213.
43. C.E. Brandon en **Pulp and Paper, Chemistry and Chemical Technology**, J.P. Casey (Ed.); *John Wiley & Sons Ltd.*, New York, 1981, 3, 1884.
44. TAPPI 818, Ring Crush of Paperboard (Flexible beam method). Technical Association of Pulp and Paper Industry, 2007.
45. TAPPI 822, Ring crush of paperboard (rigid support method). Technical Association of Pulp and Paper Industry, 2007
46. TAPPI 824, Fluted edge crush of corrugating medium (flexible beam method), Technical Association of Pulp and Paper Industry, 2002.
47. TAPPI 826, Short Span Compressive Strength of Containerboard. Technical Association of Pulp and Paper Industry, 2004.
48. TAPPI 843, Fluted edge crush of corrugating medium (rigid support method), Technical Association of Pulp and Paper Industry, 2002.
49. ISO 12192, Paper and board - Determination of compressive strength - Ring crush method, International Organization for Standardization, 2011.
50. SCAN-P 42, Corrugated Crush Test. Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, 1981.
51. NMX-N-104, Determinación de la resistencia del papel a la compresión de canto por el método del anillo con soporte rígido (Ring Crush Test). Secretaría de Comercio y Fomento Industrial – Norma Mexicana, 2009.
52. R. Steadman en **Handbook of Physical Testing of Paper**, R.E. Mark; C.C. Habeger Jr.; H. Borch; M.B. Lyne, Eds.; *Marcel Dekker Inc.*, New York, 2001, 1, 598.
53. H. Markstöm en Testing Methods and Instruments for Corrugated Board – A Handbook, Lorentzen & Wettre, Stockholm, 1992, 77
54. C. Fellers en **Pulp and Paper Chemistry and Technology**, M. Ek; G. Gellerstedt; G. Henriksson, Eds.; *Walter de Gruyter GmbH & Co. KG*.

- Berlin, 2009, 4, 01-66.
55. TAPPI 825, Flat crush test of corrugated board (rigid support method), Technical Association of Pulp and Paper Industry, 2003.
  56. TAPPI 838, Edge Crush Test using neckdown, Technical Association of Pulp and Paperboard, 2007.
  57. TAPPI 839, Edgewise compressive strength of corrugated fiberboard using the clamp method (short column test), Technical Association of Pulp and Paper Industry, 2008.
  58. TAPPI T841, Edgewise compressive strength of corrugated fiberboard using the Morris method (short column test), Technical Association of corrugated fiberboard.
  59. S. Rose, Cardboard box and carton testing, SATRA Tecnology Centre, 2011 [www.satra.co.uk]
  60. ASTM D689, Standard Test Method for Internal Tearing Resistance of Paper. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2012, www.astm.org
  61. TAPPI 414, Internal tearing resistance of paper (Elmendorf-type method). Technical Association of Pulp and Paper Industry, 2004.
  62. BS EN 1974, Paper – Determination of tearing resistance, Elmendorf Method. British Standards, 2012.
  63. ISO 1974, Paper – Determination of tearing resistance – Elmendorf method. International Organization for Standardization, 2012.
  64. GB/T 455, Paper and board – Determination of tearing resistance. Chinese Standard - Standards Press of China, Beijing, 2003.
  65. JIS P8116, Testing method for tearing strength of paper and paperboard. Japanese Standards Association, Japan, 1973.
  66. NMX-EE-108, Envase y embalaje: Papel y cartón – Determinación de la resistencia al rasgado. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial – Norma Mexicana, México, 1981.
  67. T. Yamauchi; A. Tanaka, Tearing test for paper using a tensile tester. Journal of Wood Science 48, 532-535, 2002.
  68. C.A. Bronkhorst & K.A. Bennett en **Handbook of Physical Testing of Paper**, R.E. Mark; C.C. Habeger Jr.; H. Borch; M.B. Lyne (Eds.);

- Marcel Dekker Inc.*, New York. 1983, 1, 391.
69. R. Bates; P. Beiger & B. Podd en **Papermaking Science and Technology**; L. Neimo (Ed.); *Technical Association of Pulp and Paper Industry Pr*, 1999, 4, 288-301
70. E.D. Cohen & E.B. Gutoff en Coatings methods, Survey; **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, H.F. Mark (Ed.); *John Wiley & Sons, Inc.*, 2005, 1,635-670.
71. D. Chamberlain & M.J. Kirwan en **Handbook of Paper and Paperboard Packaging Technology**, M.J. Kirwan, Ed.; *John Wiley & Sons, Ltd.*, Oxford, 2013, 15.
72. Impregnation syrups for laminated paper, LPL, HPL.; CHIMAR HELLAS S.A., 2015, <http://www.chimarhellas.com/>
73. T. Archaviboonyobul; T. Jinkarn; S. Sane; S. Chariyachotilert & S. Kongcharoenkiat, Water resistance and barrier properties improvement of paperboard by poly(lactic acid) electrospraying, *Packaging Technology and Science*, 1-12, 2013.
74. K. Khwaldia; A.H. Basta; H. Aloui; H. El-Saied, Chitosan-caseinate bilayer coatings for paper packaging materials, *Carbohydrate Polymers*, 2013.
75. A. Christian; T. Lindström en **Biopolymers: New Materials for Sustainable Films and Coatings**. David Plackett (Ed.); *John Wiley & Sons, Ltd.*, United Kingdom, 2011, 255 – 276.
76. J. Calvo-Carbonell en **Pinturas y recubrimientos – Introducción a su tecnología**, *Ediciones Díaz de Santos S.A.*, Madrid, 2009, 287.
77. M. Soucek; M.K.G. Johansson, Alkyds for the 21<sup>st</sup> century, *Progress in Organic Coatings*, 73, 273, 2012.
78. Z.W. Wicks Jr. en Alkyd Resins, **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, H.F. Mark, Ed.; *John Wiley & Sons, Inc.*, 2005, 1, 318-340.
79. G. Wypych en **Handbook of polymers**, ChemTech Publishing, Toronto, 2002, 11
80. Protectolack Transparente Brillante - HI-0500, Material Safety Data Sheet, Sayer Lack Mexicana S.A. de C.V., KM 13.7 Carretera Libre

Querétaro – Celaya, Col. San Isidro del Llanito, Apaseo el Alto, Guanajuato CP 38511, México

81. K. Wutticharoenwong; J. Dzikowski; M.D. Soucek, Tung based reactive diluents for alkyd systems: film properties. *Progress in Organic Coatings* 73: 283-290, 2012.
82. S.H.U.I. De Silva; A.D.U.S. Amarasinghe; B.A.J.K. Premachandra; M.A.B. Prashantha, Effect of karawila (*Momordica charantia*) seed oil on synthesizing the alkyd resins based on soya bean (*Glycine max*) oil. *Progress in Organic Coatings* 74, 228-232, 2012.
83. C.A. Giudice & A.M. Pereyra en **Tecnología de pinturas y recubrimientos: componentes, formulación, manufactura y calidad**. edUTecNE, Buenos Aires, 2009, 80.
84. Protectolack Barniz Marino Transparente Brillante – HI-0900, Material Safety Data Sheet, Sayer Lack Mexicana S.A. de C.V.; KM 13.7 Carretera Libre Querétaro – Celaya, Col. San Isidro del Llanito, Apaseo el Alto, Guanajuato CP 38511, México
85. P.W. Kopf en Phenolic Resins, **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, H.F. Mark (Ed.); *John Wiley & Sons, Inc.*, 2005, 7, 312-336.
86. M. Liu; X. Mao; H. Zhu; A. Lin & D. Wang, Water and corrosion resistance of epoxy-acrylic-amine waterborne coatings: effects of resin molecular weight, polar group and hydrophobic segment, *Corrosion Science*, 75, 106-113, 2013.
87. M.C. Grady en Latex Technology, **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, H.F. Mark (Ed.); *John Wiley & Sons, Inc.*, 2005, 10, 312-336.
88. Hidrolack Transparente Brillante - HI-0800, Material Safety Data Sheet, Sayer Lack Mexicana S.A. de C.V.; KM 13.7 Carretera Libre Querétaro – Celaya, Col. San Isidro del Llanito, Apaseo el Alto, Guanajuato CP 38511, México
89. J. Calvo-Carbonell en Pinturas y barnices – Tecnología básica. Ediciones Díaz de Santos S.A., Madrid, España, 2014, 267
90. EPS Cold Chain Solutions, EPS Industry Alliance Packaging, Brochure

- [Fecha de consulta - Mayo 2015] Recuperado de:  
[http://www.epspackaging.org/images/stories/EPS\\_Cold\\_Chain\\_Solutions\\_8.5x11.pdf](http://www.epspackaging.org/images/stories/EPS_Cold_Chain_Solutions_8.5x11.pdf)
91. EPS Recycling Rate Report, EPS Industry Alliance [Fecha de consulta - Mayo 2015] Recuperado de:  
<http://www.epsindustry.org/sites/default/files/EPS%20Recycling%20brochure%20PRINT%20no%20bleed.pdf>
  92. E. González, “Dart - pionero en reciclaje de unigel”, Mundo Plástico, 59, 56-60, 2013.
  93. G. Pedra, “Unigel: Alternativa sustentable para Industria de la construcción”, Mundo Plástico, 37, 2014.
  94. “Mérida a la altura de grandes ciudades en el reciclaje de unigel”, Solid Waste Recycling, [Mayo, 2015] Recuperado de  
<http://solidwasterecycling.com.mx/>
  95. Dart Container Corporation, Dart de México, 2015.  
<http://www.reciclaunigel.com.mx/>
  96. IMPROREC, Impermeabilizantes y productos ecológicos [Av. Santa Ana No. 44 Local “C”, Col. San Francisco, Culhuacán, Del. Coyoacán, C.P. 04420] México D.F. [<http://www.improrec.com>]
  97. K.W. Suh & A.N. Paquet en Modern Styrenic Polymers: Polystyrenes and styrenic copolymers, J. Cheirs & D.B. Priddy (Eds.), John Wiley & Sons Ltd, England, 2003, 203
  98. Limonene: Priority Existing Chemical Assesment Report No. 22, National Industrial Chemicals Notification and Assessment Scheme, Australia, 2002.
  99. F.E. Castellanos; A. Perea-Villamil; C. Ortíz-López, Obtención de alcohol perílico por biotransformación del limoneno, Scientia Et Technica, 13(33), 137-140, 2007.
  100. M. Firdaus; M.A.R. Meier, Renewable polyamides and polyurethanes derived from limonene, Green Chemistry, 15, 370-380, 2013
  101. A.F. Thomas; Y. Bessière, Limonene, Natural Product Reports, 1989, 6, 291-309.

102. L. Lazenby, U.S. Oil Sands' biosolvent extraction patent approved, *Mining Weekly*, 22 April 2014.
103. R. Ciriminna; M. Lomeli-Rodriguez; P. Demma-Carà; J.A. López-Sánchez; M. Pagliaro, Limonene: a versatile chemical of the bioeconomy. *Chemical Communications*, 50 (97), 15273 – 15466, 2014.
104. E. Nielsen; O. Ladefoged; I. Søborg, Evaluation of health hazards by exposure to d-Limonene and proposal of a health-based quality criterion for ambient air. Danish Environmental Protection Agency, Denmark, 2013.
105. The Clean Air Act, United States Environmental Protection Agency, 2004, Recuperado de: <http://www.epw.senate.gov/envlaws/cleanair.pdf>
106. M. Meijer; K. Thurich & H. Militz H., Comparative study on penetration characteristics of modern wood coatings. *Wood Science and Technology* 32:347-365, 1998
107. J. Kudéla & E. Liptáková E., Adhesion of coating materials to wood. *Journal of Adhesion Science and Technology* 20 (8):875-895, 2012
108. A.P. Singh & B.S.W. Dawson, Confocal Microscope—A Valuable Tool For Examining Wood-Coating Interface, *Journal of Coatings Technology and Research*, 1(3), 235-237, 2004
109. A.P. Singh; B.-D. Park; A. Nuryawan & M. Kazayawoko, Advances in probing wood-coating interface by microscopy: a review, *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 3, 49-54, 2013
110. A.P. Singh & B.S.W. Dawson, Microscopic Assessment of the Effect of Saw-Textured *Pinus radiata* Plywood Surface on the Distribution of a Film-Forming Acrylic Stain, *Journal of Coatings Technology and Research*, 3(3), 193-201, 2006
111. K.W. Allen, A review of contemporary views of theories of adhesion, *Journal of Adhesion* 21, 261-277, 1987
112. A. Pizzi, Non-mathematical review of adhesion theories as

- regards their applicability to wood, *Holzforschung Holzverwertung* 44, 62-67, 1992
113. A.N. Gent & G.R. Hamed en Adhesion, **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, H.F. Mark (Ed.); *John Wiley & Sons, Inc.*, 2005, 1, 218-256.
  114. J. Cruz de León, “Manual para la protección contra el deterioro de la madera”. Gerencia de Desarrollo y Transferencia de Tecnología de la Comisión Nacional Forestal & Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 2010.
  115. J. Korb & K. Hartfelder, Life history and development – a framework for understanding developmental plasticity in lower termites. *Biological Reviews* 83: 295-313, 2008
  116. Y. Roisin & J. Korb en **Biology of Termites: A Modern Synthesis**, D.E. Bignell, Y. Roisin & N. Lo (Eds.); Springer Science + Business Media B.V., New York. 2011, 133 – 164
  117. R.J. Woodrow; JK. Grace & J.R. Yates, Hawaii’s Termites – And Identification Guide. College of Tropical Agriculture & Human Resources, University of Hawaii at Manoa, 1999
  118. H.I.J. Black & M.J.N. Okwakol, Agricultural intensification, soil biodiversity and agroecosystem function in the tropics: the role of termites. *Applied Soil Ecology* 6, 37-53, 1997.
  119. E.J. López-Naranjo; L.M. Alzate-Gaviria; G. Hernández-Zárate; J. Reyes-Trujeque; C.V. Cupul-Manzano & R.H. Cruz-Estrada, Effect of biological degradation by termites on the flexural properties of pinewood residue/recycled High Density Polyethylene Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, DOI: 10.1002/APP.38212
  120. J.T. Méndez-Montiel; A. Equihua-Martínez, Diversidad y manejo de los termes de México (*Hexapoda, Isoptera*), *Acta Zoológica Mexicana*, 1, 173-187, 2001
  121. N. Lo & P. Eggleton en *Biology of Termites: A Modern Synthesis*, D.E. Bignell; Y. Roisin & N. Lo (Eds.); Springer Science + Business Media B.V., New York, 2011, 51–67.

122. M.A. Seid; R.H. Scheffrahn; J.E. Niven, The rapid mandible strike of a termite soldier, *Current Biology* 18 (22), R1049-R1050, 2008
123. A. Sethi; J.M. Slack; E.S. Kovaleva; G.W. Buchman; M.E. Scharf, Lignin-associated metagene expression in a lignocellulose-digesting termite. *Insect Biochemistry and Molecular Biology* 43, 91-101, 2013.
124. ASTM D3345, Standard Test Method for Laboratory Evaluation of Wood and Other Cellulosic Materials for Resistance to Termites. American Society for Testing and Materials, 2008
125. AWPA S E1-13, Standard Method for Laboratory Evaluation to Determine Resistance to Subterranean Termites, American Wood Protection Association Book Standards, Alabama, USA, 2015, 416-424
126. IS EN – 118, 2013. Wood preservatives – determination of preventive action against reticulitermes species (European termites) (Laboratory method). Irish Standards.
127. JWPA TW - S. 1 – 1992. Laboratory Test Method for Determining the Effectiveness of Termiticides Applied Superficially to Wood and Performance Requirements. Japan Wood Protection Association, Tokyo, Japan.
128. R.M.C. Williams, Evaluation of field and laboratory methods for testing termite resistance of timber and building material in Ghana, with relevant biological studies. Centre for Overseas Pest Research, Tropical Pest Bulletin 3. Londres, 1973
129. E.J. López-Naranjo; L.M. Alzate-Gaviria; G. Hernández-Zárate; J. Reyes-Trujeque & R.H. Cruz-Estrada, Effect of accelerated weathering and termite attack on the tensile properties and aesthetics of recycled HDPE-pine wood composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 27(6), 1-14, 2014
130. F.A. Syamani; B. Subiyanto; M.Y. Massijaya, Termite resistant properties of sisal fiberboards, *Insects* 2, 462-468, 2011
131. S.N. Kartal; S. Aysal; E. Terzi; N. Yilgör; T. Yoshimura; K. Tsunoda, Wood and bamboo-PP composites: Fungal and termite resistance, water absorption, and FT-IR analyses, *BioResources* 8(1),

- 1222-1244, 2013
132. C. Tascioglu; T. Yoshimura; K. Tsunoda, Biological performance of wood-plastic composites containing zing borate: Laboratory and 3 year field test results. *Composites Part B: Engineering*, 51, 185-190, 2013
  133. R.E. Ibach; M. Gnatowski; G. Sun, Field laboratory Decay Evaluations of Wood-Plastic Composites, *Forest Products Journal*, 63 (3/4), 76-87, 2013.
  134. A. Kositchaiyong; V. Rosarpitak; N. Sombatsompop, Antifungal properties and material characteristics of PVC and wood/PVC composites doped with carbamate-based fungicides, *Polymer Engineering and Science*, 54(6), 1248-1259, 2014.
  135. JWPA S. 17 – 1992. Laboratory Test Method for Determining the Protective Effectiveness of Termiticide-treated Non-woody Materials and Performance Requirements. Japan Wood Protection Association, Tokyo, Japan.
  136. G. Rosenblat & K. Tsunoda, Laboratory evaluation of the termite resistance of plastic tubes. Proceedings of the 3rd Conference of the Pacific Rim Termite Research Group, Guangzhou, P.R. China, 2006, 89 – 90.
  137. G. Rosenblat; W.J. Hwang & K. Tsunoda, Laboratory evaluation of the termite resistance of polyamide. Proceedings of the 2nd Conference of the Pacific Rim Termite Research Group, Bangkok, Thailand, 2005, 61 – 64.
  138. J.A.L. Watson; Z.R. Dai & R.A. Barrett, Comparative studies on the resistance of materials to species of *Coptotermes* (Isoptera: Rhinotermitidae). I – The Susceptibilities of various plastics to *Coptotermes aciniformis* (Froggatt) from Australia and *Coptotermes formosanus* Shiraki from China, *Bulletin of Entomological Research* 74, 495 – 503, 1984.
  139. Papel tipo Kraft – 200 g, Hoja de especificaciones técnicas, MAYANTube, Calle 47, No. 450, x 50 y 52; Col. Centro, Mérida, Yucatán, México

140. D-Limoneno, Hoja de datos de seguridad MSDS, Quimicompuestos S.A. de C.V.
141. J.J. Camaal-Canché, Nuevo material compuesto a base de cartón/poliestireno expandido reciclado, Tesis de Licenciatura, Instituto Tecnológico Superior del Sur del Estado de Yucatán, Yucatán, 2015.
142. F. Bautista; S. Díaz; M. Castillo & A. J. Zinck, Soil heterogeneity in karst zone: Mayan Nomenclature, WRB, multivariate analysis and geostatistics, *Eurasian Soil Science* 38, 80–87, 2005
143. J. Márquez-Luna, Técnicas de colecta y preservación de insectos, Boletín Sociedad Entomológica Aragonesa, 2005, 37, 385-408.
144. Imágenes © 2014 Google INEGI,  
<https://www.google.com.mx/maps/place/CICY/@21.0291578,-89.6387588,171m/data=!3m1!1e3!4m2!3m1!1s0x0:0x3038a4a84a9ecb94>
145. Determinación taxonómica: *Nasutitermes corniger*, D157 – Estereoscopio + Claves taxonómicas, Orden de servicio 65345-2014, Laboratorio de Diagnóstico Fitosanitario, Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria - SENASICA, SAGARPA, Guillermo Pérez Valenzuela No. 127, Col. El Carmen Coyoacán, C.P. 04100, México D.F.
146. S. Vignote-Peña & I. Martínez-Rojas en: Tecnología de la madera, Mundi-Prensa México S.A. de C.V.; D.F., México, 2006, 447 – 472
147. TAPPI 402, Standard conditioning and testing atmospheres for paper, board, pulp handsheets, and related products. Technical Association of Pulp and Paper Industry, 2003
148. TAPPI 220, Physical testing of pulp handsheets. Technical Association of Pulp and Paper Industry, 2006.
149. TAPPI 496, Specimen preparation for cross directional internal tearing resistance for paper, paperboard and related materials. Technical Association of Pulp and Paper Industry, 2008.
150. K. Tsunoda; G. Rosenblat & K. Dohi, Laboratory evaluation of the resistance of plastics to the subterranean termite *Coptotermes*

- formosanus (Blattodea: Rhinotermitidae). *International Biodeterioration & Biodegradation* 64: 232 – 237, 2010
151. Z.W. Wicks Jr. en Coatings, **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, H.F. Mark, Ed.; *John Wiley & Sons, Inc.*, 2005, 1, 670-739.
152. J. Bessières; V. Maurin; B. George; S. Molina; E. Masson & A. Merlin, Wood-coating layer studies by X-ray imaging. *Wood Science and Technology* 47:853-867, 2013
153. C. Fellers & B. Norman, *Paper Technology*, Stockholm, Sweden, 1998.
154. G. Rødsrud & J.E. Sutcliffe, Alkyd emulsions – properties and applications. Results from comparative investigations of penetration and ageing of alkyds, alkyd emulsions and acrylic dispersions. Presentation held at the 14th Congress of the Federation of Scandinavian Paint & Varnish Technologies – Copenhagen, 1993
155. C. Kugge & B. Johnson, Improved barrier properties of double dispersion coated liner, *Progress in Organic Coatings* 62:430 – 435, 2008.
156. R.S. Seth, Optimizing reinforcement pulps by fracture toughness. *TAPPI Journal*, 79(1), 170-178, 1996
157. D.H. Page & J.M. MacLeod, Fiber strength and its impact on tear strength. *Tappi Journal*, 1992, 75(1), 172-174.
158. Y. Yu, The effect of fiber raw material on some toughness properties of paper. Doctoral thesis, Helsinki University of Technology, Finland, 2001
159. T.-A. Nguyen; Ø.W. Gregersen; F. Männle; P. Brachet, Effects of hydrophobic polyhedral oligomeric silsesquioxane coating on water vapour barrier and water resistance properties of paperboard, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 69, 237-249, 2014
160. P. Samyn; G. Schoukens; D. Stanssens; L. Vonck & H.V. den Abbeele, Hydrophobic waterborne coating for cellulose containing hybrid organic nanoparticle pigments with vegetable oils, *Cellulose*, 20, 2625-2646, 2013.

161. G.A. Aguilera-Arango, Evaluación de la presencia de *Rhizoglyphus sp.* (Acaridae: Acari) sobre *Spalangia cameroni* P. (Pteromalidae: Hymenoptera) en condiciones de laboratorio. Boletín del Museo de Entomología de la Universidad del Valle 9(1), 69-72, 2008.
162. R. Dungani, M.N. Islam; H.P.S.A. Khalil; S. Hartati; C.K. Abdullah; M. Dewi; A. Hadiyane, Termite resistance study of oil palm trunk lumber (OPTL) impregnated with oil palm shell meal and phenol-formaldehyde resin, BioResources 8(4), 4937-4950, 2013