

Propiedades retardantes de flama del hidróxido de magnesio en compuestos basados en residuo de celulosa.

Claudia A. Hernández-Escobar^{a*}, Claudia I. Piñón-Balderrama^a, Anayansi Estrada-Monje^b, E. Armando Zaragoza-Contreras^a.

^{a)} Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Miguel de Cervantes No. 120, Complejo industrial Chihuahua, CP 31136, Chihuahua, Chih., México; ^{b)} Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas. Omega 201, Fracc. Delta, León, Gto., CP 37545, México. *Corresponding author: Claudia A. Hernández-Escobar. Tel.+52 614 439 1105. E-mail: claudia.hernandez@cimav.edu.mx

Resumen:

Este estudio investiga el desarrollo de materiales compuestos utilizando lodo de papelera, un subproducto rico en fibras de celulosa, combinado con hidróxido de magnesio, un retardante de fuego conocido. Se emplearon yeso y cal hidratada como agentes aglutinantes con el objetivo de mejorar las propiedades retardantes de fuego del hidróxido de magnesio a través de sus estructuras hidratadas. La investigación reveló que el hidróxido de magnesio y el yeso protegieron eficazmente a la celulosa de la degradación térmica, mientras que la cal hidratada no proporcionó el mismo nivel de protección. Sin embargo, tanto la combinación de hidróxido de magnesio con yeso como la combinación de hidróxido de magnesio con cal hidratada fueron exitosas en proteger la celulosa de la degradación térmica. El estudio también incluyó la preparación de formulaciones compuestas que incorporan todos los componentes (lodo de celulosa, hidróxido de magnesio, yeso y cal hidratada), seguidas de una evaluación de sus propiedades físicas, incluyendo la conductividad térmica y la densidad.

Introducción.

Los lignocelulósicos representan una de las fuentes renovables más importantes de materias primas en la naturaleza. Anualmente, se producen grandes cantidades de estos materiales como desechos. Los residuos de madera y papel constituyen alrededor del 40% de los residuos sólidos residuales de fuentes residenciales, comerciales, industriales e institucionales [1]. El reciclaje de residuos lignocelulósicos es una estrategia viable para evitar la contaminación, que se está convirtiendo en un problema grave en varios países en desarrollo debido a su disposición en los ecosistemas. Los requisitos de la población moderna y la demanda de espacios ecológicamente amigables han motivado el desarrollo de una nueva generación de materiales para la industria de la construcción. El uso de residuos lignocelulósicos en materiales de construcción ha sido estudiado previamente y ha generado resultados valiosos. Por ejemplo, Bilba [2]., reportaron el efecto de incorporar bagazo de caña de azúcar en el cemento Portland convencional. Encontraron que el bagazo retrasa el tiempo de fraguado y

disminuye la temperatura máxima de hidratación al fraguado. Además, informaron que los azúcares, la hemicelulosa y la lignina afectan negativamente el fraguado. También, Pehanich [3]. Estudiaron los efectos de diferentes tratamientos sobre papel prensa y fibras Kraft no blanqueadas en las propiedades mecánicas de los compuestos de cemento y fibra de madera. Ultimaron que ciertos tratamientos y combinaciones de cemento-fibra de madera mejoraban las propiedades mecánicas del compuesto. Sus resultados indicaron que algunos tratamientos reaccionaban mejor con los diversos tipos de fibras, mejorando las propiedades mecánicas. Turgut [4]. Experimentó combinaciones de polvo de piedra caliza y aserrín de madera de diferentes tamaños para producir materiales compuestos para la construcción. Hallaron que los compuestos cumplían con los requisitos técnicos para materiales de construcción. Además, estos materiales eran aproximadamente un 65% más livianos que los ladrillos de concreto convencionales. Debido a que los lignocelulósicos tienen una estructura de hidrocarburo, la degradación térmica y la combustión de estos materiales

son propiedades intrínsecas. Por lo tanto, la protección contra incendios es altamente deseable en aplicaciones estructurales institucionales y comerciales. Es bien sabido que los agentes ignífugos se aplican en los lignocelulósicos como protección contra incendios [5]. En particular los compuestos a base de fósforo son los retardantes de fuego más utilizados en materiales lignocelulósicos como el algodón o la madera [6,7,8]. En esta investigación, se utilizó hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$) como supresor de combustión en compuestos a base de fibra de celulosa para su aplicación en la industria de la construcción. El hidróxido de magnesio, a diferencia de los retardantes de fuego a base de halógenos, que son fuente de humo corrosivo y tóxico durante la combustión, se considera un aditivo retardante de fuego no tóxico y respetuoso con el medio ambiente [9]. Estos compuestos eran ideales para la aplicación de hidróxido de magnesio, ya que las formulaciones se prepararon utilizando compuestos inorgánicos como yeso y cal hidratada como agentes aglutinantes. Se utilizó lodo producido por una empresa papelerera como fuente de fibra de celulosa. El lodo contiene fibra de celulosa y una serie de compuestos inorgánicos como caolín, dióxido de titanio y carbonato de calcio [10]. La fibra de celulosa en el lodo está extremadamente degradada; por lo tanto, es inútil para su reciclaje y debe ser desechada. Sin embargo, debido a la gran cantidad de lodo producido y a los nuevos requisitos ambientales, es importante desarrollar aplicaciones para este material [11]. El lodo ha sido estudiado como material para compostaje debido a su composición química [12], y los productos de calcinación se han aplicado en materiales cementantes. El bioetanol ha sido obtenido de un lodo similar a través de métodos biológicos [13,14] y se han reportado otras aplicaciones prometedoras [15,16,17].

Parte experimental.

Materiales. El hidróxido de magnesio (proveído por Peñoles), yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$, sulfato de calcio dihidratado) y cal hidratada ($Ca(OH)_2$, hidróxido de calcio) fueron adquiridos a proveedores locales y utilizados tal como se recibieron. El lodo (16 % en peso

de fibra de celulosa, 4 % en peso de compuestos inorgánicos y 8 % en peso de agua) fue recolectado directamente de un relleno sanitario (Figura 1). Adecuadamente los materiales y métodos experimentales.



Figura 1. Relleno Sanitario Chihuahua

Instrumentación.

Análisis termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico del lodo seco, hidróxido de magnesio, yeso y cal hidratada se realizó utilizando un analizador termogravimétrico (SDTQ60, TA Instruments) en una atmósfera de aire y con una tasa de calentamiento de $1^\circ C/min$.

Procedimiento de elaboración de las muestras.

Para estudiar el rendimiento del hidróxido de magnesio y sus combinaciones con yeso o cal hidratada como agente retardante de fuego, se preparó una serie de formulaciones con el lodo (Tabla 1). Para la preparación de las muestras, se utilizó un molde de 5 cm (lado) x 5 cm (lado) x 5 cm (profundidad). Todas las composiciones fueron diseñadas para obtener especímenes de aproximadamente 15 g una vez que las muestras se secaron. Los compuestos fueron fabricados manualmente integrando cuidadosamente los polvos en el lodo y sin agregar más agua de la que contenía inicialmente el lodo. Las pastas obtenidas se depositaron en el molde y se compactaron con una pieza de madera, que se ajustaba a las dimensiones del molde, con solo la presión de la mano.

Tabla 1. CRETIB (características que definen a un residuo como peligroso).

Propiedad	Resultado	Límite RM	REG.
Toxicidad	No tóxico	<10 mg/kg	Si
Corrosividad	No corrosivo	pH: 6 a 8	Si
Reactividad	No reactiva	Clasificación no reactiva	Si
Explosividad	No explosivo	<5% de concentración de gases	Si

RM = Regulación Mexicana

REG. = Reglamentado

Evaluación de retardancia de Flama.

Se utilizó el procedimiento con base a la Norma ASTM D777-97 debido a que no existe un método de evaluación específico para este tipo de compuestos. Este método permite la evaluación de la inflamabilidad para papel y cartón tratado. Las dimensiones de las muestras y la inclinación de las muestras durante la prueba de llama fueron las principales adaptaciones del método. En una prueba típica, la fuente de la llama fue gas butano suministrado a través de un mechero Bunsen. Los especímenes se fijaron con una abrazadera metálica a un ángulo de 45°, como se muestra en la Figura 2. Se aplicó una llama ajustada aproximadamente 40mm directamente sobre el espécimen durante 12 s. Posteriormente, se retiró la llama y se registró el tiempo de combustión. También se registraron algunos detalles como las características del humo y los residuos. Todas las evaluaciones se realizaron en una campana de extracción con el extractor apagado y la ventana cerrada.



Figura 2. Prueba retardancia de flama

Resultados y discusión.

El lodo fue recolectado directamente del relleno sanitario de la ciudad de Chihuahua, México. Se estima que se descargan entre 10 y 15 toneladas métricas semanalmente. Se realizó una caracterización química para determinar la composición del lodo de acuerdo con las normativas mexicanas. La Tabla 1. especifica los resultados de toxicidad, corrosividad, reactividad y explosividad. Como se observa, el lodo no representa un riesgo para los seres humanos, ya que sus componentes están en cantidades por debajo de los límites estipulados por las normativas mexicanas. Además, el lodo no es corrosivo ni explosivo, y según la evaluación de las sustancias, se considera un material seguro para trabajar. La Figura 3 muestra los trazos de TGA de los componentes utilizados en la fabricación de los compuestos. En el caso del lodo, la primera transición, observada a 100 °C, corresponde a la evaporación de una pequeña cantidad de agua que permaneció en el lodo a pesar de haber sido secado durante 24 horas a 110 °C. A 250 °C, aparece una segunda transición de degradación, atribuida a la degradación de la celulosa. La tercera pérdida de peso, a 350 °C, está relacionada con los aditivos del papel y los aglutinantes orgánicos, lo cual concuerda con la literatura [14]. El termograma indica un contenido del 80 % en peso de materiales orgánicos y un 20 % en peso de materiales inorgánicos. El agua presente en el lodo también fue importante para determinar las cantidades de los componentes en las formulaciones. Por ello, se tomaron ocho muestras de lodo para calcular el contenido de agua. El contenido de agua en las muestras varió de 78.68 % a 80.9 %, con un valor promedio de 79.6 %. Por lo tanto, el lodo contenía un 16 % en peso de fibra de celulosa y otros orgánicos, un 4 % en peso de compuestos inorgánicos y un 80 % en peso de agua. En cuanto al hidróxido de magnesio (MH), fue térmicamente estable hasta los 350 °C, temperatura a la que comienza la deshidratación térmica. Bajo esta condición, el MH se descompone en óxido de magnesio (MgO) y agua de cristalización. Este comportamiento coincide con lo reportado en la literatura [12,23]. En el caso del yeso (Gy), presenta una única transición a 110 °C, que corresponde a su reducción a yeso de París

($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$). Durante esta reacción, se expulsa el agua químicamente combinada [2]. La literatura informa que la deshidratación completa ocurre a 250 °C; sin embargo, en el termograma, esta segunda transición no está claramente definida. La cal hidratada (HL) muestra una transición a 450 °C, relacionada con su descomposición térmica en óxido de calcio (CaO) y agua. Esta observación también concuerda con la literatura [11]. Las dos transiciones por encima de 600 °C corresponden a la deshidratación completa de la cal hidratada.

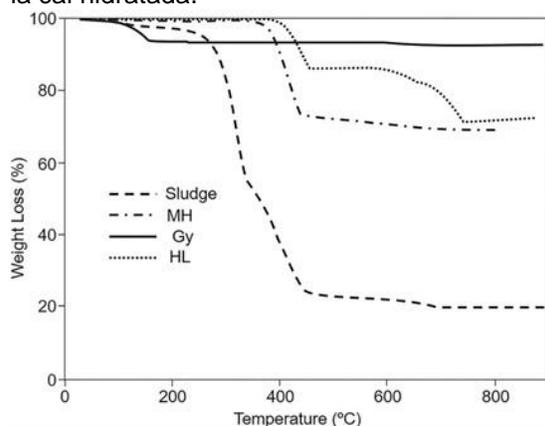


Figura 3. Estabilidad térmica

Retardancia de flama de los compuestos.

Primero, se evaluaron las muestras hechas únicamente de lodo (Figura 4). Se observó que el material se inflamó inmediatamente al contacto con la llama, liberando una gran cantidad de humo blanco y denso. El tiempo de combustión de estas muestras estuvo entre 3 y 4 minutos. Después de que la llama se extinguió, la degradación térmica de la muestra continuó hasta alcanzar aproximadamente el 75% de su volumen, quedando una cantidad significativa de cenizas como producto de la combustión. Por supuesto, esto era esperado debido a la naturaleza del lodo, ya que es un derivado de la madera. El hidróxido de magnesio (MH) se utiliza comúnmente como laxante y antiácido en medicina (leche de magnesia); sin embargo, este compuesto también puede aplicarse exitosamente como retardante de fuego en formulaciones poliméricas [8,9]. Este compuesto ofrece varias ventajas en comparación con los retardantes de flama orgánicos halogenados, cuyas emanaciones

son altamente tóxicas y corrosivas. La degradación térmica del MH genera óxido de magnesio y agua como emanación volátil [20,23]. Los cuales no representan un peligro para los seres humanos. Las muestras formuladas con MH no evidenciaron combustión durante los 12 segundos de aplicación de la llama; sin embargo, se observó una ligera emanación de volátiles durante 15 a 40 segundos, con una aparente reducción de este tiempo al aumentar el contenido de MH.

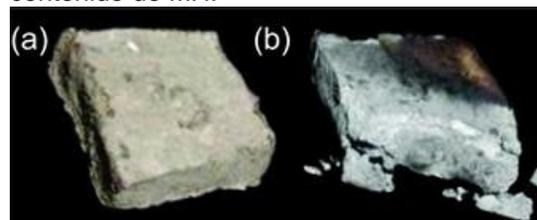


Figura 4. Retardancia de flama.

En cuanto a la degradación térmica, se observaron solo ligeros signos de daño en el área expuesta a la llama (Figura 5 (a, b)). Este resultado fue destacable, ya que la deshidratación del MH (350 °C) ocurre dentro del rango de temperatura de la segunda etapa de degradación térmica observada en el lodo (350 a 450 °C) (Figura 3). Por lo tanto, la fibra de celulosa fue el material consumido durante la exposición a la flama.

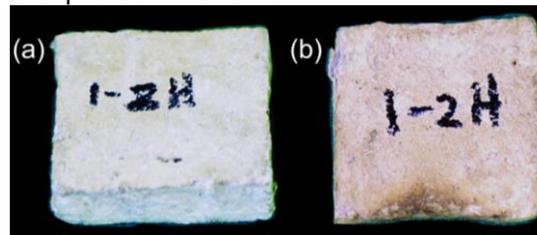


Figura 5. Compuestos con Hidróxido de Magnesio.

Los compuestos formulados con yeso (Gy) mostraron un comportamiento similar al de MH (Figura 6 (a)), ya que no se observó combustión durante la exposición a la flama y el tiempo de emisión de humo también estuvo entre 15 y 40 segundos. Las propiedades retardantes de flama de estas formulaciones se atribuyen a la deshidratación endotérmica del Gy, que ocurre, como se mencionó antes (Figura 3), a 110 °C. A esta temperatura de deshidratación, el agua expulsada enfrió la superficie del compuesto y mitigó la

combustión. Para los compuestos formulados con cal hidratada (HL) (Figura 6 (b)), hubo una degradación térmica evidente; es decir, las muestras se encendieron durante unos pocos segundos (2 a 5 s). Aunque este período fue corto, fue suficiente para inducir la combustión de la muestra sin llama durante 2 a 3 minutos, mostrando un comportamiento similar al de las muestras de fibra sola. Se concluye que la degradación térmica de la HL, aunque produce vapor de agua, ocurre a una temperatura lo suficientemente alta (450 °C) como para permitir la degradación térmica de la fibra (250 - 450 °C).

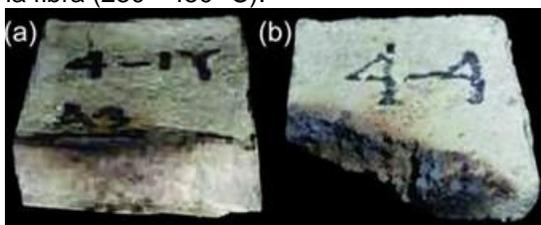


Figura 6. Compuestos formulados con yeso.

En los compuestos que usaron combinaciones de lodo-MH/Gy y lodo-MH/HL, la mezcla de lodo-MH (12.2:1, peso: peso) se consideró como un solo componente. Se utilizó la formulación con el contenido más bajo de MH, ya que todas las formulaciones mostraron un comportamiento equivalente durante la evaluación de retardancia al fuego, y porque el MH es el componente más costoso. El Gy y la HL se variaron según la formulación. Las formulaciones de lodo-MH/Gy no produjeron llama durante la evaluación, y se observó una ligera emanación de humo (10 - 20 s). De manera similar, las formulaciones de lodo-MH/HL tampoco presentaron llama durante las evaluaciones. Además, estos compuestos mostraron alta estabilidad térmica. El comportamiento de ambas formulaciones fue similar al observado en los compuestos formulados solo con MH. Se concluye a partir de las evaluaciones de retardancia al fuego que el MH, ya sea solo o combinado con Gy y/o HL, proporciona una protección adecuada contra el fuego a los compuestos.

Conclusiones.

El hidróxido de magnesio y sus combinaciones con yeso y cal hidratada fueron efectivos para otorgar retardancia a la flama y a los compuestos a base de lodo de celulosa. Los resultados apoyaron la producción de compuestos para su uso en la industria de la construcción, con bajas propiedades de combustión, baja densidad y menor conductividad térmica en comparación con algunos materiales convencionales, como bloques de concreto o ladrillos rojos. Las propiedades mecánicas aún están en evaluación; sin embargo, se esperan resistencias mecánicas moderadas. No obstante, algunas aplicaciones no requieren un alto rendimiento mecánico, como las estructuras aparentes y ornamentales típicamente hechas de yeso o espuma de poliestireno, o paredes y divisiones comúnmente hechas de paneles de yeso. El uso de lodo como parte de un nuevo producto es una contribución importante, ya que el reciclaje del lodo de celulosa extiende su vida útil, reduciendo así su descarga al medio ambiente y mitiga un problema que afecta a la sociedad y daña al medio ambiente y la salud humana.

Agradecimientos.

Agradezco a la empresa ECOTEC, a todos mis compañeros en laboratorio de química de polímeros, a los técnicos académicos responsables de los diferentes laboratorios donde realice caracterizaciones y pruebas, a mis compañeros técnicos de procesamiento de polímeros, a los Doctores en el grupo de polímeros.

Referencias.

1. Bilba, K.; Arsene, M.; Ouensanga, A. Sugar Cane Bagasse Fibre Reinforced Cement Composites. Part I. Influence of the Botanical Components of Bagasse on the Setting of Bagasse/Cement Composite. *Cement Concr. Compos.* **2003**, 25 (1), 91–96.
2. Cramer, S. M.; Friday, O. M.; White, R. H.; Sriprutkiat, G. Mechanical Properties of Gypsum Board at Elevated Temperatures. *Fire Mater.* **2003**, 8th.
3. Cross, M. S.; Cusack, P. A.; Hornsby, P. R. Effects of Tin Additives on the Flammability and Smoke Emission Characteristics of

Halogen-Free Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, 79 (2), 309–318.

4. Falk, B. B. Opportunities for the Woodwaste Resource. *Forest Prod. J.* **1994**, 47(6), 17–22.

5. Frías, M.; García, R.; Vigil, R.; Ferreira, S. Calcination of Art Paper Sludge Waste for the Use as a Supplementary Cementing Material. *Appl. Clay Sci.* **2008**, 42 (1–2), 189–193.

6. Gaan, S.; Sun, G. Effect of Phosphorus Flame Retardants on Thermo-Oxidative Decomposition of Cotton. *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, 92 (6), 968–974.

7. Gea, T.; Artola, A.; Sánchez, A. Composting of De-Inking Sludge from the Recycled Paper Manufacturing Industry. *Bioresour. Technol.* **2005**, 96 (10), 1161–1167.

8. Genovese, A.; Shanks, R. A. Structural and Thermal Interpretation of the Synergy and Interactions Between the Fire Retardants Magnesium Hydroxide and Zinc Borate. *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, 92 (1), 2–13.

9. Gui, H.; Zhang, X.; Dong, W.; Wang, Q.; Gao, J.; Song, Z.; Lai, J.; Liu, Y.; Huang, F.; Qiao, J. Flame Retardant Synergism of Rubber and Mg(OH)₂ in EVA Composites. *Polymer* **2007**, 48 (9), 2537–2541.

10. Hojamberdiev, M.; Kameshima, Y.; Nakajima, A.; Okada, K.; Kadirova, Z. Preparation and Sorption Properties of Materials from Paper Sludge. *J. Hazard. Mater.* **2008**, 151 (2–3), 710–719.

11. Irabien, A.; Viguri, J. R.; Ortiz, I. Thermal Dehydration of Calcium Hydroxide. I. Kinetic Model and Parameters. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, 29, 1599–1606.

12. Kuang, K. et al. Huang, X.; Liao, G. A Comparison Between Superfine Magnesium Hydroxide Powders and Commercial Dry Powders on Fire Suppression Effectiveness. *Process Saf. Environ. Prot.* **2008**, 86 (3), 182–188.

13. Li, B.; He, J. Investigation of Mechanical Property, Flame Retardancy and Thermal Degradation of LLDPE–Wood-Fibre Composites. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, 83 (2), 241–246.

14. Liu, C. F.; Sun, R. C.; Zhang, A. P.; Ren, J. L.; Geng, Z. C. Structural and Thermal Characterization of Sugarcane Bagasse Cellulose Succinates Prepared in Ionic Liquid.

Polym. Degrad. Stab. **2006**, 91 (12), 3040–3047.

15. Marqués, S.; Santos, J. A. L.; Gírio, F. M.; Roseiro, J. C. Lactic Acid Production from Recycled Paper Sludge by Simultaneous Saccharification and Fermentation. *Biochem. Eng. J.* **2008**, 41 (3), 210–216.

16. Monte, M. C.; Fuente, E.; Blanco, A.; Negro, C. Waste Management from Pulp and Paper Production in the European Union. *Waste Manag. (N.Y.)* **2009**, 29 (1), 293–308.

17. Pacios, M. G.; de la Casa, M. L.; de Bulacio, M. L. A.; López, M. E. Influence of Different Vehicles on the pH of Calcium Hydroxide Pastes. *J. Oral Sci.* **2004**, 46 (2), 107–111.

18. Pehanich, J. L.; Blankenhorn, P. R.; Silsbee, M. R. Wood Fiber Surface Treatment Level Effects on Selected Mechanical Properties of Wood Fiber–Cement Composites. *Cement Concr. Res.* **2004**, 34 (1), 59–65.

19. Princi, E.; Vicini, S.; Marsano, E.; Trefiletti, V. Influence of the Artificial Weathering on Thermal Stability of Paper-Based Materials. *Thermochim. Acta* **2008**, 468 (1–2), 27–34.

20. Rothon, R. N.; Hornsby, P. R. Flame Retardant Effects of Magnesium Hydroxide. *Polym. Degrad. Stab.* **1996**, 54 (2–3), 383–385.

21. Sandí, G.; Khalili, N. R.; Lu, W.; Prakash, J. Electrochemical Performance of Carbon Materials Derived from Paper Mill Sludge. *J. Power Sources* **2003**, 119–121, 34–38.

22. Taramian, A.; Doosthoseini, K.; Mirshokraii, S. A.; Faezipour, M. Particleboard Manufacturing: An Innovative Way to Recycle Paper Sludge. *Waste Manag. (N.Y.)* **2007**, 27 (12), 1739–1746.

23. Titelman, G. I., Gonen, Y., Keidar, Y., & Bron, S. (2002). Discolouration of polypropylene-based compounds containing magnesium hydroxide. *Polymer Degradation and Stability*, 77(2), 345–352.

24. Wang, Q., Li, J., & Winandy, Jerrold E. (2004). Chemical mechanism of fire retardance of boric acid on wood. *Wood Science and Technology*, 38(5), 375–389.

25. Yamashita, Y.; Kurosumi, A.; Sasaki, C.; Nakamura, Y. Ethanol Production from Paper Sludge by Immobilized *Zymomonas mobilis*. *Biochem. Eng. J.* **2008**, 42 (3), 314–319.