

Estudio por Rayos X de bagazo sometido a distintos tratamientos químicos

Parte I. Métodos para calcular la cristalinidad y la anchura integral

R. LÓPEZ PLANES

*Dpto. de Fermentaciones, Centro Nacional de Investigaciones
Científicas, La Habana, Cuba*

Recibido: 20 de septiembre de 1976

ABSTRACT. Two methods were compared to calculate the crystallinity by X Ray Difraction from bagasse treated with sodium hydroxide solutions (2-16%) at 180° in 1 hour. The integral width from examples didn't show change until the sodium hydroxide concentration was higher than 12%, corresponding to a monoclinic structure called native cellulose. For treatments with higher concentration than 12% the monoclinic structure corresponded to alkali-cellulose I. An almost lineal relation between sodium hydroxide concentration and crystallinity was observed in the conditions of 4 to 16%.

RESUMEN. Se comparan dos métodos para calcular la cristalinidad mediante difracción de Rayos X a bagazo tratado alcalinamente con sosa del 2 al 16% a temperaturas de 180°C en la estufa durante 1 hora. La anchura integral de las muestras no experimenta variación hasta que la concentración de sosa no sobrepasa el 12%, en este rango la estructura cristalina es monoclínica correspondiente a la celulosa nativa. Para tratamientos de mayor concentración de 12% la estructura cristalina monoclínica corresponde a la alkali-cellulosa I. En el rango de 4 al 16% de sosa se ha observado una relación casi lineal entre la cristalinidad y la concentración de sosa.

INTRODUCCION

Desde hace años es conocido que el tratamiento alcalino de los materiales celulósicos aumenta su digestibilidad por parte del ganado,¹ lo

cual puede relacionarse con la disolución de la lignina,² parte de las hemi-celulosas^{3,4} y la disminución de la cristalinidad de la celulosa.^{5,6}

El efecto del aumento de la concentración de los álkalies puede dividirse en 3 etapas: hasta 12% de concentración de sosa hay penetración de NaOH y agua en las zonas amorfas, esta absorción del álcali provoca el hinchamiento de la fibra, el cual es proporcional a la concentración de álcali. En estas condiciones el patrón de Rayos X corresponde a la llamada celulosa I al igual que para la celulosa nativa sin tratamiento. Al aumentar la concentración de 12-20% de sosa, el NaOH se introduce en las zonas cristalinas con poca absorción de agua, formándose celulosa Mercerizada y apareciendo la llamada álcali-celulosa en el difractograma. Sobre 20% de sosa, tanto el agua como el NaOH son absorbidos en la zona cristalina.⁵

La caracterización de los polímeros es uno de los aspectos más críticos en los estudios de Rayos X y no es posible en el estado actual señalar una técnica particular como la más apropiada. Frecuentemente se usa fuente de cobre, pues su longitud de onda de 1.54 Å provee buena dispersión en la difracción de Rayos X por los polímeros.^{7,8}

La mayoría de las propiedades más importantes de los polímeros se pueden correlacionar con la llamada cristalinidad, aunque los valores obtenidos por distintas técnicas como densidad,⁹ iodometría,¹⁰ hidrolisis,¹¹ infrarrojo,⁵ retención de vapor de agua¹² son distintos. Es conveniente observar que estos métodos se basan en el diferente grado de adsorción o de reactividad del material amorfó con respecto al cristalino y como puede entenderse fácilmente, aún dentro del material amorfó se tienen distintos tipos de hemicelulosas (A y B)^{13,14} e inclusive dos tipos de lignina de acuerdo con su carácter reactivo,^{15,16} por lo que cabe diferencias de comportamiento por los distintos métodos. A nuestro entender el método idóneo para determinar la cristalinidad es la difracción de Rayos X pues verdaderamente determina las estructuras cristalinas, aunque en el momento actual no existe una forma bien definida de determinar la parte constituida por el material amorfó y el material cristalino.⁷

MATERIALES Y METODOS

Para determinar la cristalinidad hemos hecho uso de dos métodos fundamentalmente.

Método de Segal y cols.¹⁷

En este método se comparan la altura o intensidad del pico de difracción y la intensidad o altura del fondo, ambos referidos a la línea base, definiéndose la cristalinidad mediante

$$C_I = \% \text{ de Cristalinidad} = \frac{I_{\text{pico}} - I_{\text{fondo}}}{I_{\text{pico}}} \times 100$$

Los planos de la celulosa corresponden a los valores de índice de Miller 101, 101 y 002 para la celulosa I y la álkalicelulosa como veremos en este propio trabajo.

La intensidad del pico (I_{pico}) corresponde al plano 002 que en el caso de la celulosa I aparece a los 11.3° y la intensidad del fondo (I_{fondo}) corresponde a la parte amorfa que se presenta a los 9.2°.

Método de Comparación de las áreas relativas de pico y fondo

En este método se requiere estimar las áreas del pico o los picos de difracción con respecto al fondo atribuible al material amorfo.

La estimación del fondo en polímeros de este tipo es un poco arbitraria, pues no se puede separar el efecto del "halo amorfo" del material cristalino.⁷

Una variante de este método ha sido aplicada por nosotros adaptando un método elaborado por Szabó,¹⁸ consistente en determinar las llamadas intensidades integrales del pico y del fondo total, dividiendo el intervalo angular de medición en dos partes, una correspondiente al área del pico con una longitud de "L" grados cuya área se determina mediante la suma aproximada de Rieman.

$$I_1 = \frac{L}{n_1} \sum_{i=1}^{n_1} Y_{1i}$$

donde:

Y_{1i} = representa la medida de la intensidad o altura de un punto i del difractograma bajo el pico con respecto a la línea base.

n_1 = números de puntos experimentales medidos en el difractograma bajo el pico en la longitud de "L" grados.

En nuestro caso se tomó $L = 2^\circ$ y se efectuó una lectura de altura cada 0.1° por lo que $n_1 = 21$.

La otra área corresponde a dos porciones simétricas tomada adyacentes a ambos lados del pico, en la zona que se estima correspondiente al fondo, con una longitud total de nuevo de "L" grados y cuya área se determina mediante:

$$I_2 = \frac{L}{n_2} \sum_{i=1}^{n_2} Y_{2i}$$

donde:

Y_{2i} = intensidad o altura del difractograma en el punto i en la zona adyacente al pico, o sea la zona correspondiente al material amorfo.

n_2 = números de puntos medidos que en nuestro caso fueron 22.

Con los valores de I_1 e I_2 se calcula la *intensidad integral de difracción sin efectos de fondo*.

$$I = I_1 - I_2$$

Este proceso representa en realidad una interpolación del área correspondiente al fondo I_2 en la zona debajo del pico.

El error en la medición de las intensidades I_1 e I_2 se puede calcular mediante:

$$K_1^2 = \frac{L}{n_1} [I_1 + \sqrt{I_1 - I_2}]$$

$$K_2^2 = \frac{L}{n_2} [I_2 + \sqrt{I_1 - I_2}]$$

$$P = \frac{100K}{I} = \% \text{ de error}$$

Y para calcular la cristalinidad hemos definido:

$$C_{II} = \frac{I}{I_1} \times 100$$

Finalmente es conveniente señalar que ninguno de estos dos índices de cristalinidad C_I o C_{II} implican una media absoluta de la cristalinidad

de la celulosa propiamente dicha, si no del material en su conjunto, pues la celulosa no será aislada, pero nuestro interés es obtener un índice que nos señale la efectividad de un tipo de tratamiento químico o biológico y su relación con la estructura cristalina.

Con anterioridad se han calculado las dimensiones de las llamadas "mícelas" que corresponden con las regiones cristalinas, mediante la determinación de la altura de los patrones de difracción obteniéndose valores entre 50 y 90 A°.

El cálculo de las intensidades integrales de difracción permite también calcular las llamadas "anchuras integrales" "B"

$$B = \frac{I}{h_d}$$

donde:

$$h_d = \text{altura de difracción} = h_m - h_2$$

$$h_2 = \text{altura del pico de difracción}$$

$$h_2 = \frac{\sum Y_{2i}}{n_2}$$

Como es conocido, es posible correlacionar esta anchura integral con parámetros del "cristalito", por ejemplo, con el llamado tamaño del cristalito "E", mediante la fórmula de Scherrer.^{19,20}

$$E = \frac{\lambda}{B \cos \theta_B}$$

donde:

$$\lambda = \text{longitud de onda de la fuente usada.}$$

$$\theta_B = \text{ángulo de Brag.}$$

La celulosa cristaliza en el sistema monoclínico y realmente no se ha determinado la posibilidad de usar este concepto de "tamaño de cristalito" E para definirlo, como sí se ha hecho en los cristales cúbicos, pero como el alejamiento del cristal cúbico de este sistema monoclínico no es grande, haremos uso del concepto como simple criterio comparativo del efecto del tratamiento químico.

En nuestros estudios se utilizó un difractómetro soviético URS-50 con radiación $K\alpha$ Cu, 30 Kv, 10 mA, una velocidad de scanning del brazo goniométrico de 0.5 grados/minuto, constante de tiempo 4 segundos y contador Geiger.

El error de este tipo de equipo es de 3 a 5%.

Se probaron muestras de los distintos tratamientos químicos efectuados, en polvo y en pastillas, con diferente peso en un mismo volumen, obtenidas por compresión en un pastillador elaborado de acuerdo con las indicaciones de Dunlap⁶ y otro pastillador que se encontraba a nuestra disposición. La presión de prensado fue de 8 000 lbs/pulg².

Las muestras de bagazo molido y tamizado fueron tratadas previamente en frío con una solución de sosa de concentración determinada durante 20-30 minutos con agitación, se filtra la solución de sosa de forma que el sólido quede humedecido y se introduce colocada en una malla de acero dentro de una estufa con tiro de aire inducido a la temperatura de $180^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora.

RESULTADOS

Los difractogramas mostraron dos picos anchos, uno que se presenta a los 11.2 a 11.3° y otro a los 7.8 a 8.2° con un fondo entre 9 y 9.2° para las muestras tratadas con menos de 12° de Sosa (Difractogramas 1 y 2).

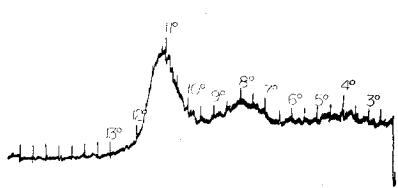


Fig. 1

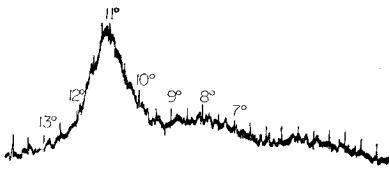


Fig. 2

Difractograma 1. Muestra tratada con sosa al 1.92% a 180°C.

Difractograma 2. Muestra tratada con sosa al 10% a 180°C.

Las muestras tratadas con 15 y 16% de Sosa a 180°C presentan un solo pico ancho de los 10 a los 10.8° y el fondo a los 9° (Difractogramas 3 y 4).



Fig. 3



Fig. 4

Diffractograma 3. Muestra tratada con sosa al 15% a 180°C.

Diffractograma 4. Muestra tratada con sosa al 16.6% a 180°C.

Lamentablemente no disponíamos de las cartas difractométricas de la celulosa nativa o celulosa I y la llamada ál kali-celulosa I pero como según Meyer y Misch²¹ la celulosa nativa es monoclinica, con los parámetros de la red dados por:

$$a = 8.35\text{ \AA}^\circ; \quad b = 10.3\text{ \AA}^\circ; \quad c = 7.9\text{ \AA}^\circ$$

$$\beta = 84^\circ$$

procedimos a determinar los valores de "d" de la ecuación de Brag¹⁹ para cristales monoclinicos y con el valor de "D" se determinó θ_B = ángulo de difracción de Bragg de las tablas usuales.²²

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$$

donde (h, k, l) son los índices de Miller del plano de la red para los cuales se asumen valores enteros y sencillos, obteniéndose:

Celulosa Nativa o Celulosa tratada con sosa menor del 12% de concentración.

Plano	d calculado	θ calculado	θ experimental
002	3.9284	11.32°	11.3°
101	5.69	7.78°	7.8°
101	5.73	7.72°	7.8°

Como se observa es posible explicar el pico que aparece a los 11.3° y el pico ancho cercano a los 8° asumiendo que la red se mantiene como la de la celulosa nativa hasta tratamientos con concentraciones de sosa de 10%. Por encima de esta concentración debe aparecer la ál kali-celulosa I, también monoclínica con los parámetros $a = 12.8\text{A}^\circ$; $c = 13.2\text{A}^\circ$; $\beta = 40^\circ$

Plano	d calculado	θ calculado	θ experimental
002	4.242	10.5°	$10.0 - 10.7^\circ$
$10\bar{1}$	4.445	9.99°	$10.0 - 10.7^\circ$
101	12.2	3.62°	no se apre- cia debido al fondo.

Como se aprecia la correspondencia es extremadamente buena y se puede aceptar el planteamiento de la existencia de celulosa I hasta 10% de sosa y de ál kali-celulosa I para 15 y 16% de sosa.

La determinación de las cristalinidades entre las muestras con distinto peso para el tratamiento de 10% y 180°C no han mostrado diferencias significativas con más de un 95% de confianza (Tabla I) y aunque se observó diferencia no significativa entre las muestras en polvo y en pastillas con tratamiento al 16% a 180°C (Tabla II), se prefirió seguir trabajando con pastillas por las ventajas de su manipulación, preparación de la superficie y conservación.

En ambas Tablas I y II se ha calculado la anchura integral B y el tamaño del cristalito E en A° . En los dos casos se han calculado los promedios y las desviaciones standards.

De estas Tablas se aprecia que en la mayoría de los casos C_1 da mayor que C_{11} y que la cristalinidad de las muestras tratadas al 16% es menor aunque la anchura integral "B" es mayor y el tamaño del cristalito menor. Esto está en perfecta concordancia con el hecho ya señalado de que para tratamientos del 12% y superiores se cambia hacia la estructura cristalina de ál kali-celulosa I cambiando no sólo el ángulo del máximo de difracción como ya se vio si no, como ahora vemos, el tamaño del cristalito E y la anchura B.

TABLA I

Muestra	tratamiento	C _I	C _{II}	B (grados)	E A°
6 pastillas 0.234 g.	10% 180°C	57	44.55	1.1	81.6
7 pastillas 0.210 g.	„	58.8	43.51	1.105	81.1
8 pastillas 0.275 g.	„	53.7	41.89	1.117	80.25
9 pastillas 0.293 g.	„	60.7	43.6	1.173	76.4
10 pastillas 0.3975 g.	„	55.4	42.97	1.164	77
11 pastillas 0.27 g.	„	54.5	46.5	1.171	76.5
12 pastillas 0.27 g.	„	52.0	43.35	1.19	75.4
13 pastillas 0.45 g.	„	58.67	44.3	1.053	84.8
14 pastillas 0.45 g.	„	58.11	44.8	1.00	89.6
15 pastillas 0.45 g.	„	56.0	44.4	1.06	84.3
Promedio		56.5±2.66	44.0±1.24	1.11±0.061	80.7±4.55

Las varianzas del cálculo de C_I y C_{II} comparadas por el test de Fisher para las muestras tratadas al 16% no dieron significativamente distintas con un 95% de confianza, pero en las muestras al 10% la varianza de C_{II} dio menor que la de C_I con un 95% de confianza.

En la Tabla III se presentan los valores de cristalinidad, anchura integral y tamaño del cristalito para distintas concentraciones de sosa en el tratamiento alcalino. De nuevo se observa que C_{II} da menor que C_I con un 95% de confianza señalando esto que ambos métodos dan valores de cristalinidad distintos. De nuevo se observa que el método C_{II} presenta una varianza menor aunque al ser comparada con la varianza de C_I por

el test de Fisher en ningún caso dieron distintas con más de un 95% de confianza.

TABLA II

Muestra	tratamiento	C_I	C_{II}	B (grados)	E A°
1 polvo	16.6% 180°C	37.8	33.2	1.46	61.4
2 polvo	„	41.0	37.2	1.53	58.5
3 polvo	„	43.5	36.9	1.33	67.2
4 polvo	„	42.2	27.2	1.36	65.8
Promedio		41.1	33.5	1.42	63.2
5 pastillas 0.29 g.		46.0	43.2	1.44	62.2
Promedio		42.1 ± 3.2	35.5 ± 3.5	1.43 ± 0.08	63.0 ± 3.4

En la Fig. 1 se han graficado las cristalinidades C_I y C_{II} y la anchura integral "B" contra las concentraciones de sosa usadas en el tratamiento, donde puede observarse que las cristalinidades C_I y la C_{II} manifiestan un comportamiento semejante, que no es sencillo, aunque en la zona entre 4 y 12% es casi lineal.

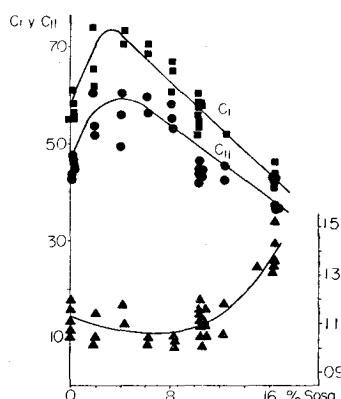


Fig. 1. Efecto de la concentración de sosa en la cristalinidad y la anchura integral.

TABLA III

Tratamiento	C _I	C _{II}	B	E (A°)
ninguno	61.04	47.1	1.12	79.9
	56.25	46.5	1.18	75.8
	55.0	43.6	1.21	74.0
	58.7	46.5	1.09	82
	56.72	45.2	1.09	82
Promedio	57.5±2.36	45.8±1.4	1.14±0.055	78.7±3.67
1.92% 180°C 1 hora	73.9	60.5	1.06	84.3
	61.3	54	1.16	77
	65.1	52	1.03	87
Promedio	66.8±6.45	55.5±3.9	1.08	82.8
4.22% 180°C 1 hora	72.7	60.7	1.19	75.4
	70.7	56.7	1.11	81
Promedio	71.7	58.7	1.15	78.2
6.24% 180°C 1 hora	68.64	56.15	1.03	87
	70.7	59.7	1.06	84.3
Promedio	69.7	57.9	1.045	85.6
8.24% 180°C 1 hora	67.5	58.4	1.07	83.7
	60.4	53.2	1.02	87.8
	65.1	55.6	1.04	86.0
Promedio	64.3±3.6	55.7±2.6	1.04	85.8
12.48% 180°C 1 hora	51.85	43.2	1.06	84.5
		41.7	1.16	77
Promedio		42.5	1.13	80.7
15.04% 180°C 1 hora*	54.3	47	1.34	66.9

* Valor poco confiable.

Se puede señalar que las curvas de C_I y C_{II} en la parte casi lineal tienen pendientes semejantes por lo que una u otra cristalinidad pueden servir de criterio relativo para comparar diferentes tratamientos alcalinos o químicos. Se puede notar claramente la gran dispersión que muestran los datos como consecuencia de las distintas causas de error experimental en la realización de las pastillas, falta de uniformidad en la superficie de la pastilla, diferencias en el tratamiento alcalino debido a errores de temperatura y tiempo en el calentamiento en la estufa, y errores en la obtención del difractograma y medición de las cristalinidades. Una medida general de todos estos errores se puede obtener del cálculo de la varianza para las muestras tratadas al 10%, 180°C durante 1 hora, cuyo valor promedio fue de $C_I = 56.5$ y la desviación standard de ± 2.66 y de $C_{II} = 43.99 \pm 1.24$.

En el primer caso esto corresponde a un coeficiente de variabilidad de 4.72% y en el segundo caso de 2.82%, valores que son realmente pequeños si se comparan con los de las muestras al 16% que dio 7.6% obtenido con cinco muestras, o del 9.65% obtenido con sólo tres muestras para las condiciones de 1.92% de sosa.

En la zona entre ningún tratamiento y 1.92% de sosa aparece una curvatura notable pero es necesario aclarar que la muestra sin tratamiento representa el bagazo original y una muestra tratada al 1.92% ha sido, primero tratada en frío con la solución de sosa de esa concentración, escurrida para eliminar el exceso de sosa y luego tratada en la estufa a 180°C durante 1 hora por lo tanto en este proceso tenemos un tratamiento inicial donde pueden disolverse las hemicelulosas más reactivas y parte de la lignina que son materiales amorfos y como consecuencia puede aumentar la cristalinidad y en el tratamiento en la estufa ocurre un secado y oxidación donde se disuelve y destruyen otra parte de las hemicelulosas y la lignina y se oxida la celulosa, en este segundo proceso es donde se disminuye la cristalinidad de la celulosa, pero como realmente se mide la cristalinidad de toda la muestra en estas condiciones de baja concentración de sosa, aumenta como promedio la cristalinidad al ser más importante el efecto de la disolución de los materiales amorfos.

La curvatura en realidad parece alcanzar el máximo en las condiciones de 4.22% de sosa y de aquí disminuye de forma casi lineal hasta 16% de sosa para la cristalinidad C_I , pero con algunas irregularidades aunque casi lineal también para la cristalinidad C_{II} .

La muestra tratada al 15% de sosa no se graficó pues su cristalinidad fue calculada con un solo punto y como consecuencia de los errores ya mencionados se ha alejado notablemente de la curva, aunque su valor de B y E dan lógicos. Una posible explicación de este hecho puede ser que en el cálculo de B se eliminan todos los efectos del fondo del equipo y del material amorfos al calcular I, pero en el cálculo de C_I y C_{II} el efecto del fondo del equipo puede afectar los resultados, pues pese a que se ha tratado de mantener las condiciones durante la obtención del difractograma no siempre es posible eliminar pequeñas variaciones.

Se comparó mediante el test de Student los valores de B para el material sin tratar y material tratado al 8% observándose que no eran diferentes con un 95% de confianza pues el $t_{calculado} = 2.22$ y el valor crítico para 6 grados de libertad es de 2.447. En la zona entre material inicial sin tratar y tratado al 12% no se aprecian diferencias significativas entre los valores de B comprobando esto el hecho de que nos encontramos en presencia de celulosa nativa o celulosa I, sin que el tratamiento haya afectado apreciablemente el tamaño del cristalito E dentro del error experimental.

Para concentraciones de sosa de 15 y 16% los valores de B obtenidos son con más de un 99% de confianza distintos de los correspondientes a la zona de concentración menor del 12% pues el $t_{calculado}$ es 7.2 y 8.35 respectivamente.

CONCLUSIONES

Se han aplicado dos métodos difractométricos para calcular la cristalinidad de los materiales celulósicos sin tratar y tratados químicamente.

La cristalinidad obtenida por el método de Segal y Creely nos ha dado siempre significativamente mayor que la obtenida por la adaptación del método de Szabó, aunque en la mayoría de los casos este último posee una variabilidad menor.

El cambio de las cristalinidades con la concentración de sosa, no es sencillo pasando por un máximo en la zona entre 1.92 y 4.2% de sosa, y a partir de aquí disminuyen casi linealmente con la concentración.

Esto se puede explicar mediante la disolución preferente de las hemicelulosas y la lignina, materiales amorfos y la poca disminución de la cristalinidad verdadera de la celulosa en los tratamientos con baja con-

centración de sosa. Para altas concentraciones de sosa la disminución de la cristalinidad verdadera o intrínseca de la celulosa es mayor que el efecto de la disolución de los materiales amorfos y la cristalinidad de la muestra como un todo disminuye.

Se ha corroborado que para tratamientos con menor concentración del 12% de sosa no cambia significativamente la anchura integral B y el tamaño del cristalito E. Además que el valor del ángulo de difracción de Bragg θ_B experimental coincide con los de la estructura monoclinica de la celulosa nativa o celulosa I. Para concentraciones superiores al 12%, cambia la anchura integral B, el tamaño del cristalito E y el ángulo de difracción de Bragg θ_B experimental coincide con el correspondiente a la estructura monoclinica de la llamada álcali-celulosa I.

Finalmente, se ha visto la posibilidad de determinar la variación de la cristalinidad con el tratamiento químico mediante técnicas difractométricas lo que usaremos como técnica analítica para determinar la eficiencia de un tratamiento químico para disminuir la cristalinidad y aumentar su biodegradabilidad, o sea, su posible degradación posterior por enzimas o bacterias celulolíticas.

RECONOCIMIENTOS

Deseamos reconocer, en primer lugar, la gran cooperación brindada por los compañeros M. Sc. Ileana Vila, M. Sc. Inés Milia, M. Sc. Carmen Haces y Ramón González, del Departamento de Rayos X del CNIC, en la realización de los difractogramas y en la asesoría que al respecto nos brindaron. Así como al compañero alumno de la Escuela de Ingeniería Química Mario Canales y a la compañera Técnico Medio Lucía Román en la elaboración de las pastillas.

REFERENCIAS

1. WAESFIRG P. AND GIERISCH W. Z. *Physiology. Chem.* 107, 213, 1919, C. A. 14, 2365, 1920.
2. MELLES A. *Paper Trade J.* 121, 133, 1945.
3. BRAY M. W. *Paper Trade J.* 87, 64, 1928. C. A. 23, 974, 1929.
4. BOOKER E. AND SCHUERSCH C. *TAPPI*. 41, 650, 1958.
5. HÄGLUND E. *Chemistry of Wood*. Academic. Press. Inc. N. Y. 1951.

6. DUNLAP C.H. E. PH. D. Dissertation Louisiana. State University. Jan., 1969.
7. KAEUBLE E. F. Handbook of X-Rays. Mc. Graw-Hill. Book Company 21-5 a 21-11. 1967.
8. HERMANS P. H. AND WEIDINGER A. *Text. Research J.* 31, 558, 1961.
9. HERMANS P. H. AND WEIDINGER A. *J. Am. Chem. Soc.* 68, 1138, 1946.
10. ASSAF A. G., HASS R. H. AND PUNVES C. B. *J. Am. Chem. Soc.* 66, 59, 1944.
11. NICKERSON R. F. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 13, 423, 1941.
12. HERMANS P. H.; WEIDINGER A. J. *Polimer Science* 4, 135, 1949.
13. LÓPEZ PLANES R. Estudio Cinético de la Prehidrólisis del Meollo, 1ra. Parte, 7ma. Conferencia de Química de Oriente. Dic. 1974. Univ. de Oriente, Cuba.
14. GUHA S. R. D.; PANT P. C. *Indian Pulp. and Paper.* 19, 327, 1964.
15. BAMBANASTE R. Sobre los Derivados. *ICIDCA* 8, 51, 1974.
16. WILDER H.; HAHN S. T. *TAPPI* 45, 1, 1962.
17. SEGAL L.; CREELY J. J.; MARTÍN A. E.; CONVAD C. M. *Text. Research J.* 29, 786, 1959.
18. SZABÓ P. Precisión y Tiempos óptimos de Medidas de Intensidad de Difracción. Actas del Inst. Central de Investigaciones Físicas. Budapest. Hungría. Referido por: SZABÓ P. *Rev. CENIC. Ciencias Físicas* 3, 129, 1971.
19. CULLITY B. D. Elements of X-Ray Dif. 96-102. Ed. Revolucionaria, tomada de la Edición de 1967.
20. NUFFIELD E. W. X-Ray Diff. Methods. John Wiley. 1966.
21. MEYER K. H.; MISCH L. *Her. Chem. Acta* 20, 232, 1937.
22. Y. L. GILLER. Tabliti. Mechp. Rasstoianii. Tom. II Isdat. "Niedra" Moscú, 1966.