

**DESARROLLO DE UN SISTEMA ADHESIVO PROTEÍNICÓ PARA LA FABRICACIÓN  
DE TABLEROS AGLOMERADOS DE DENSIDAD MEDIA**

**ANDRÉS FELIPE CARDONA ARANGO**

**Tesis de grado presentado como requisito parcial  
Para optar por el título de**

**MAGISTER EN INGENIERÍA**

**Director**

**Luis Javier Cruz Riaño, Ph.D**

**Doctor en Materiales No Metálicos**

**Director Grupo de Investigación sobre Nuevos Materiales,  
U.P.B., Medellín**

**Asesores**

**Farideh Khabbaz, Ph.D,**

**Doctora en Química Orgánica**

**Analyscentrum**

**Wood Finishes and Adhesives, Estocolmo, Suecia**

**Sara Khosravi, estudiante Ph.D,**

**Ingeniera Química**

**KTH (Royal Institute of Technology),**

**Wood Finishes and Adhesives, Estocolmo, Suecia**

**GRUPO DE INVESTIGACIÓN SOBRE NUEVOS MATERIALES**

**UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA**

**MEDELLÍN**

**2013**

## RESUMEN

Las amino resinas han sido ampliamente usadas en la producción de tableros aglomerados de partículas, permitiendo su fabricación de una forma económicamente aceptable, aunque con algunos limitantes ambientales. Estudios recientes demostraron que el formaldehído es un potencial carcinógeno, razón que ha dinamizado el estudio de alternativas de reemplazo de las amino resinas como agentes ligantes en la producción de estos tableros.

Las proteínas tienen una gran capacidad para la formación de matrices poliméricas y a través de algunas modificaciones estructurales, mediante el uso de agentes entrecruzantes, es posible obtener polímeros de alta resistencia mecánica y con baja degradación por efectos de la humedad.

En este trabajo se estudiaron tres proteínas, dos de ellas comercialmente disponibles: proteína de soya aislada y gluten de trigo, y una de origen local, derivada de la torta de palmiste, un subproducto de la explotación del aceite de palma, usado en la elaboración de alimentos y de biodiesel para motores de combustión. La extracción de la proteína de la torta de palmiste permitió obtener un producto con un contenido de proteína del 70.94%.

Las proteínas fueron dispersadas en agua con diferentes niveles de pH, ácido, básico y neutro, lo cual tiene una influencia sobre los niveles máximos de proteína a usar, y que se limitan por las viscosidades obtenidas, siendo ésta una variable crítica en la elaboración de los tableros que afecta la humectación de las partículas de madera y la operatividad en planta, como condiciones de bombeo y sistemas para el flujo.

La PAAE fue usada como agente entrecruzante para las diferentes proteínas, encontrándose una sinergia e interacción química entre ambos productos, lo cual lleva a concluir que el uso de estos polímeros favorece la obtención de mejores valores de TS e IB en los tableros.

Se determinó que es necesaria una modificación del proceso de fabricación de los tableros, en comparación con los métodos convencionales, y la cual consta de una etapa de secado de los chips impregnados con proteína antes de iniciar el prensado.

Los resultados permiten concluir que con la SPI se pueden obtener valores de IB, TS y ABS dentro de los estándares observados en el mercado, a diferencia del WG, con el que no se consigue buena resistencia a la humedad, y con la ventaja de ser un producto comercialmente disponible a diferencia de la PKP.

**Palabras claves:** IB, PAAE, proteína, tablero aglomerado, TS

## **AGRADECIMIENTOS**

A todas aquellas personas que han estado a mi lado en todo momento, y que permiten darle a mi vida los diferentes matices que la hacen tranquila y estable.

Un especial agradecimiento a mi esposa Libia Isabel Arango, por su incondicionalidad y afecto sincero, a Luis Eduardo Cuartas, amigo fiel y verdadero hermano, a Diego Alexander Naranjo, aprendiz, camarada y colega, a mi familia y en especial a mis padres, Luz Marina Arango y Ricardo Emilio Cardona, siempre presentes en mi vida y precedentes de mis decisiones.

Gratitud a Interquim S.A., Wood Finishes and Adhesives, AkzoNobel por haberme brindado los recursos para la elaboración de este trabajo y en especial por su compromiso para con mi formación profesional.

A Elin Svensson y Sara Khosravi, Akzo Nobel, Sundsvall, Suecia, por ser mis tutoras, por su compromiso para la elaboración del diseño experimental y el análisis estadístico, y por su paciencia todo el tiempo que duro la elaboración de este estudio. A Xavier de Sequera, PhD, especialista en química de PAAE, AkzoNobel, Barcelona España, por sus aportes técnicos durante el análisis de resultados.

## **ABREVIATURAS**

ECH: Epiclorhidrina

IB: Enlace interno (Internal Bond).

MDP: Tablero de Partículas de densidad media (Medium Density ParticleBoard)

MOE: Módulo de Elasticidad (Modulus of Elasticity)

MOR: Módulo de Ruptura (Modulus of Rupture)

PAA: Poliamidoamina

PAAE: Poli-Amino-Amido-Epiclorhídrida (Poly-Amine-Amide-Epiclorhydrine).

PB: Tablero de Partículas (ParticleBoard)

PKC: Torta de Palmiste (Palm Kernel Cake)

PKP: Proteína de Palmiste (Palm Kernel Protein)

SPI: Proteína Aislada de Soja (Soy Protein Isolate).

TGA: Análisis Termo-Gravimétrico (Thermo-Gravimetric Analysis).

TS: Hinchamiento en espesor (Thickness Swelling)

WG: Gluten de Trigo (Wheat Gluten)

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Extracción de aceite a partir de semillas de <i>Jatropha</i> .....	8
<b>Figura 2.</b> Proceso de fabricación de Urea y formaldehído.....	9
<b>Figura 3.</b> Penetración de proteínas en capilares celulosos y formación de adhesivo entrecruzado.....	20
<b>Figura 4.</b> Los veinte aminoácidos más comunes.....	27
<b>Figura 5.</b> Reactividad de PAAE con grupos amino, grupos carboxílico y agua.....	31
<b>Figura 6.</b> Interacciones de SPI con grupos azetidinio de la PAAE, en diferentes condiciones de pH.....	32
<b>Figura 7.</b> Ácido Cítrico.....	33
<b>Figura 8.</b> Tableros Aglomerados de Partículas con diferentes calibres .....	34
<b>Figura 9.</b> Proceso de elaboración de tableros aglomerados.....	35
<b>Figura 10.</b> Descripción proceso de fabricación de tableros aglomerados de partículas...	36
<b>Figura 11.</b> Maquina Universal .....	39
<b>Figura 12.</b> Proceso de desengrasado de Torta de Palmiste.....	42
<b>Figura 13.</b> Torta de Palmiste desengrasada y proteína de palmiste.....	43
<b>Figura 14.</b> Reacciones para producción de poli-amido-amino .....	49
<b>Figura 15.</b> Reacciones entre PAA y ECH para producción de PAAE .....	50
<b>Figura 16.</b> PAAE con entrecruzamiento parcial.....	50
<b>Figura 17.</b> Espectro $^{13}\text{C}$ – NMR para PAAE.....	53
<b>Figura 18.</b> Sistema de mezclado.....	58
<b>Figura 19.</b> Resumen de Fit Plot para el análisis de IB del diseño experimental global incluyendo las diferentes fuentes de proteínas ( $R=0,78$ $Q=0,67$ ). Análisis numeral 8.1.4.1. ....	70
<b>Figura 20.</b> Diagrama de coeficientes para los resultados en IB obtenidos con el diseño experimental global y considerando las diferentes fuentes de proteínas. Análisis numeral 8.1.4.1. ....	70
<b>Figura 21.</b> Resumen de Fit Plot para el análisis de IB del diseño experimental global sin incluir las diferentes fuentes de proteínas ( $R=0,84$ $Q=0,72$ ). Análisis numeral 8.1.4.2. ....	73
<b>Figura 22.</b> Diagrama de coeficientes para los resultados en IB obtenidos con el diseño experimental global y sin considerar las diferentes fuentes de proteínas, para la segunda componente del análisis del numeral 8.1.4.2. ....	73

<b>Figura 23.</b> Resumen de Fit Plot para el análisis de IB del diseño experimental de SPI como fuente de proteína (R=0,93 Q=0,78). Análisis numeral 8.1.4.3. ....	74
<b>Figura 24.</b> Diagrama de coeficientes para los resultados en IB obtenidos con el diseño experimental de SPI como fuente de proteína. Análisis del numeral 8.1.4.3. ....	74
<b>Figura 25.</b> Resumen de Fit Plot para el análisis de IB del diseño experimental de PKP como fuente de proteína (R=0,92 Q=0,67). Análisis numeral 8.1.4.4. ....	75
<b>Figura 26.</b> Diagrama de coeficientes para los resultados en IB obtenidos con el diseño experimental de PKP como fuente de proteína, para la primera componente del análisis del numeral 8.1.4.4. ....	75
<b>Figura 27.</b> Diagrama de coeficientes para los resultados en IB obtenidos con el diseño experimental de PKP como fuente de proteína, para la segunda componente del análisis del numeral 8.1.4.4. ....	76
<b>Figura 28.</b> Resumen de Fit Plot para el análisis de TS obtenido con el diseño experimental global incluyendo las diferentes fuentes de proteínas (R=0,85 Q=0,72). Análisis numeral 8.1.5.1. ....	77
<b>Figura 29.</b> Diagrama de coeficientes para los resultados en TS obtenidos con el diseño experimental global incluyendo las diferentes fuentes de proteínas, para la primera componente del análisis del numeral 8.1.5.1. ....	77
<b>Figura 30.</b> Diagrama de coeficientes para los resultados en TS obtenidos con el diseño experimental global incluyendo las diferentes fuentes de proteínas, para la segunda componente del análisis del numeral 8.1.5.1. ....	78
<b>Figura 31.</b> Resumen de Fit Plot para el análisis de TS obtenido con el diseño experimental de SPI como fuente de proteína (R=0,96 Q=0,82). Análisis numeral 8.1.5.3. ....	78
<b>Figura 32.</b> Diagrama de coeficientes para los resultados en TS obtenidos con el diseño experimental de SPI como fuente de proteína, para la primera componente del análisis del numeral 8.1.5.3. ....	79
<b>Figura 33.</b> Diagrama de coeficientes para los resultados en TS obtenidos con el diseño experimental de SPI como fuente de proteína, para la primera componente del análisis del numeral 8.1.5.3. ....	79
<b>Figura 34.</b> Resumen de Fit Plot para el análisis de TS obtenido con el diseño experimental de WG como fuente de proteína (R= 0,97 Q=0,92). Análisis numeral 8.1.5.4. ....	80

<b>Figura 35.</b> Diagrama de coeficientes para los resultados en TS obtenidos con el diseño experimental de WG como fuente de proteína, para la primera componente del análisis del numeral 8.1.5.4.....	80
<b>Figura 36.</b> Diagrama de coeficientes para los resultados en TS obtenidos con el diseño experimental de WG como fuente de proteína, para la segunda componente del análisis del numeral 8.1.5.4.....	81
<b>Figura 37.</b> Resumen de Fit Plot para el análisis de ABS del diseño experimental global incluyendo las diferentes fuentes de proteínas (R=0,67 Q=0,56). Análisis numeral 8.1.6.1. ....	82
<b>Figura 38.</b> Diagrama de coeficientes para los resultados en ABS obtenidos con el diseño experimental global y considerando las diferentes fuentes de proteínas. Análisis numeral 8.1.6.1. ....	82
<b>Figura 39.</b> Resumen de Fit Plot para el análisis de ABS del diseño experimental de SPI como fuente de proteína (R=0,73 Q=0,51). Análisis numeral 8.1.6.3.....	83
<b>Figura 40.</b> Diagrama de coeficientes para los resultados en ABS obtenidos con el diseño experimental de SPI como fuente de proteína. Análisis numeral 8.1.6.3.....	83
<b>Figura 41.</b> Resumen de Fit Plot para el análisis de ABS obtenido con el diseño experimental de WG como fuente de proteína (R=0,93 Q=0,79). Análisis numeral 8.1.6.4. ....	84
<b>Figura 42.</b> Diagrama de coeficientes para los resultados en ABS obtenidos con el diseño experimental de WG como fuente de proteína, para la primera componente del análisis del numeral 8.1.6.4.....	84
<b>Figura 43.</b> Diagrama de coeficientes para los resultados en ABS obtenidos con el diseño experimental de WG como fuente de proteína, para la segunda componente del análisis del numeral 8.1.6.4.....	85
<b>Figura 44.</b> Dispersión de SPI en NaOH 0.1M después de 4 semanas de almacenamiento a 25°C .....	86

## LISTADO DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Concentración de las dispersiones .....	11
<b>Tabla 2.</b> Distribución granulométrica de los chips.....	12
<b>Tabla 3.</b> Resumen de la metodología .....	12
<b>Tabla 4.</b> Diseño Experimental.....	13
<b>Tabla 5.</b> Composición nutricional PKC .....	26
<b>Tabla 6.</b> Composición de algunos tipos de harinas y proteínas .....	28
<b>Tabla 7.</b> Propiedades Torta de Palmiste.....	41
<b>Tabla 8.</b> Contenido de proteína y de nitrógeno de las fuentes de proteína a usar .....	43
<b>Tabla 9.</b> pH's de dispersiones preparadas con diferentes fuentes proteínicas.....	44
<b>Tabla 10.</b> Valores de carga iónica a diferentes pH's para SPI .....	54
<b>Tabla 11.</b> Valores de carga iónica a diferentes pH's para WG.....	55
<b>Tabla 12.</b> Valores de carga iónica a diferentes pH's para PKP.....	56
<b>Tabla 13.</b> Ciclo de prensado para tableros .....	59
<b>Tabla 14.</b> Resultados experimentales obtenidos con SPI.....	64
<b>Tabla 15.</b> Resultados experimentales obtenidos con WG.....	66
<b>Tabla 16.</b> Resultados experimentales obtenidos con PKP.....	68

## TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1.....	1
1. PRELIMINARES .....	2
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	2
1.2. ESTADO DEL ARTE.....	3
1.3. JUSTIFICACIÓN.....	8
1.4. OBJETIVOS .....	10
1.4.1. Objetivo General .....	10
1.4.2. Objetivos específicos .....	10
1.5. METODOLOGÍA.....	10
1.6. RECURSOS.....	14
1.6.1. Equipos .....	14
1.6.2. Materiales.....	14
1.6.3. Normas .....	15
1.6.4. Recursos Humanos .....	15
CAPÍTULO 2.....	16
2. MARCO TEÓRICO.....	17
2.1. ADHESIVOS Y ADHESIÓN.....	17
2.2. PROCESOS DE ENDURECIMIENTO .....	20
2.2.1. Secado físico .....	20
2.2.2. Curado químico.....	20
2.2.3. Fundido en caliente .....	21
2.3. REOLOGÍA.....	21
2.4. ADHESIVOS BASADOS EN FUENTES RENOVABLES .....	22
2.4.1. Proteínas como adhesivos .....	22
2.4.1.1. Proteína de Soya: SPI (Kumar et al., 2002).....	22
2.4.1.2. Proteína de Gluten de Trigo: WG .....	24
2.4.1.3. Proteínas derivadas de la Torta de Palmiste: PKP .....	25
2.4.2. Diferencias en composición de aminoácidos para algunas proteínas .....	26
2.5. MODIFICACIÓN DE PROTEÍNAS.....	28
2.5.1. Desnaturalización de proteínas .....	28
2.5.2. Entrecruzamiento de proteínas .....	29
2.5.2.1. Formaldehído .....	29
2.5.2.2. PAAE.....	30
2.5.2.3. Ácido Cítrico .....	33
2.6. MEDIOS DISPERSANTES EMPLEADOS EN LA FORMULACIÓN DE ADHESIVOS A BASE DE PROTEÍNAS.....	33

2.7.	<b>MÉTODOS DE FABRICACIÓN DE TABLEROS AGLOMERADOS DE PARTÍCULAS</b>	34
<b>CAPÍTULO 3</b>		<b>37</b>
3.	<b>MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN</b>	<b>38</b>
3.1.	<b>ANÁLISIS DE PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LAS DISPERSIONES</b>	38
3.1.1.	Viscosidad	38
3.1.2.	Contenido de no volátiles	38
3.2.	<b>ANÁLISIS MECÁNICO DE TABLEROS</b>	38
3.2.1.	IB: Norma SS – EN 319	38
3.3.	<b>PRUEBAS DE RESISTENCIA A LA HUMEDAD EN TABLEROS</b>	39
3.3.1.	TS: Norma SS – EN 317	39
<b>CAPÍTULO 4</b>		<b>40</b>
4.	<b>CARACTERIZACIÓN Y OBTENCIÓN DE FUENTES PROTEÍNICAS VEGETALES COMERCIALMENTE DISPONIBLES.</b>	<b>41</b>
4.1.	<b>FUENTES DE PROTEÍNA DE ORIGEN LOCAL</b>	41
4.1.1.	Torta de palmiste: Subproducto de la producción de aceite de palma y palmiste.	41
4.2.	<b>CARACTERIZACIÓN DE FUENTES PROTEÍNICAS DISPONIBLES</b>	43
4.2.1.	Puntos Isoeléctricos de las proteínas	43
4.3.	<b>IDENTIFICACIÓN DE PROVEEDORES DE PROTEÍNA A ESCALA INDUSTRIAL</b>	44
<b>CAPÍTULO 5</b>		<b>45</b>
5.	<b>ESTUDIO DE LOS FACTORES DE DISPERSIÓN DE PROTEÍNAS EN MEDIO ACUOSO.</b>	<b>46</b>
5.1.	<b>AGENTES DISPERSANTES.</b>	46
5.2.	<b>PRESERVATIVOS</b>	46
5.3.	<b>SISTEMAS Y PARÁMETROS DE DISPERSIÓN</b>	46
5.3.1.	Velocidades de agitación	46
5.3.2.	Configuración geométrica de recipientes y agitadores.	46
5.3.3.	Tiempo	47
5.3.4.	Temperatura	47
<b>CAPÍTULO 6</b>		<b>48</b>
6.	<b>AGENTES DE ENTRECruzAMIENTO PARA LA RETICULACIÓN DE LAS PROTEÍNAS DISPERSADAS</b>	<b>49</b>
6.1.	<b>POLI-AMINO-AMIDO-EPICLORHIDRINA: PAAE</b>	49
6.2.	<b>INTERACCIONES ENTRE PAAE Y PROTEÍNAS</b>	50
6.2.1.	SPI	54

6.2.2.	WG .....	55
6.2.3.	PKP .....	56
<b>CAPÍTULO 7 .....</b>		<b>57</b>
<b>7.</b>	<b>ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS DE PRODUCCIÓN DE PB MEDIANTE DISPERSIONES PROTEÍNICAS.....</b>	<b>58</b>
7.1.	<i>TIEMPOS DE MEZCLADO Y ENCOLADO .....</i>	<i>58</i>
7.2.	<i>FACTORES DE Prensado.....</i>	<i>59</i>
7.2.1.	Temperatura .....	59
7.2.2.	Ciclos de presión vs. Tiempo .....	59
<b>CAPÍTULO 8 .....</b>		<b>60</b>
<b>8.</b>	<b>RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS .....</b>	<b>61</b>
8.1.	<i>ANÁLISIS ESTADÍSTICO.....</i>	<i>62</i>
8.1.1.	SPI.....	64
8.1.2.	WG .....	66
8.1.3.	PKP .....	68
8.1.4.	Resultados resistencia a la tracción: IB.....	70
8.1.4.1.	Análisis de IB incluyendo los diferentes factores que relacionan las fuentes de proteínas .....	70
8.1.4.2.	Análisis de IB sin incluir los diferentes factores que relacionan las fuentes de proteínas .....	72
8.1.4.3.	Análisis de IB para SPI como fuente de proteína.....	73
8.1.4.4.	Análisis de IB con PKP como fuente de proteína .....	73
8.1.5.	Análisis de resultados de hinchamiento en espesor: TS .....	76
8.1.5.1.	Análisis de TS incluyendo los diferentes factores que relacionan las fuentes de proteínas .....	76
8.1.5.2.	Análisis de TS sin incluir los diferentes factores que relacionan las fuentes de proteínas .....	78
8.1.5.3.	Análisis de TS con SPI como fuente de proteína .....	78
8.1.5.4.	Análisis de TS con WG como fuente de proteína .....	80
8.1.6.	Análisis de resultados absorción de agua: ABS .....	81
8.1.6.1.	Análisis de ABS incluyendo los diferentes factores que relacionan las fuentes de proteínas .....	81
8.1.6.2.	Análisis de ABS sin incluir los diferentes factores que relacionan las fuentes de proteínas .....	82
8.1.6.3.	Análisis de ABS con SPI como fuente de proteína.....	83
8.1.6.4.	Análisis de ABS con WG como fuente de proteína .....	84
8.1.7.	Análisis de estabilidad de las dispersiones .....	85

<b>CAPÍTULO 9</b> .....	<b>87</b>
<b>9. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b> .....	<b>88</b>
<b>10. BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>91</b>

# **CAPÍTULO 1**

## **PRELIMINARES**

## **1. PRELIMINARES**

### **1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

El uso de bio-polímeros no es reciente, civilizaciones antiguas usaban sangre animal, fuente de proteínas, como adhesivo en varias aplicaciones. Los almidones han sido ampliamente usados en la industria papelera y la caseína derivada de la leche ha servido como agente para mejorar la resistencia a la humedad.

El propósito de este trabajo consiste en encontrar una combinación de un bio-polímero y un medio dispersante, la cual en conjunto con un agente de entrecruzamiento, permita aglomerar paneles de madera del tipo tableros de partículas.

En Colombia existen diversas fuentes vegetales de almidones y proteínas y una de las más explotadas en la actualidad, como fuente de aceite empleado en la producción de Biodiesel, es la Palma Africana. Esta Palma no es solo fuente de aceite (Palma y Palmiste, empleados en la industria alimenticia, en la fabricación de resinas para pinturas y en la industria de los biocombustibles), también es fuente de fibra y proteínas.

Las proteínas pueden ser usadas como agentes ligantes en muchas aplicaciones y mediante la adición de un entrecruzante que pueda interactuar con los grupos ácidos y amino, se puede generar una matriz con resistencia a la humedad y buena resistencia a la tracción.

Con el fin de estudiar diferentes tipos de proteínas, se planteó el estudio de SPI, proteína de soya aislada y WG, Gluten de Trigo, en paralelo con el PKP, Proteína de Palmiste (o Proteína de Torta de Palma), como fuentes de proteína para la formación de matrices poliméricas en la fabricación de materiales reforzados con fibras de madera (Henning, 2009) (Khosravi, Protein-based adhesives for particleboards, 2010)

El agente entrecruzante a ser estudiado será PAAE, Poli-amino-amido-epiclorhidrina, por ser un polímero comercial, que genera buena resistencia a la humedad y además su producción a futuro será a partir de fuentes renovables (la glicerina subproducto del biodiesel está siendo usada como materia prima para sintetizar epiclorhidrina).

El uso de PKP y PAAE, permite plantear una solución alternativa a los polímeros urea – formaldehído, mediante la utilización de subproductos generados en el proceso productivo del Biodiesel, así como del consumo de productos de fuentes renovables.

Este proyecto hace parte de un plan corporativo de la compañía Interquim S.A. con el que se pretende tener alternativas sustentables para este tipo de productos, ante las necesidades futuras de la industria maderera. Además, el proyecto tiene el objetivo de

desarrollar productos con una mirada más holística hacia una integración de los componentes humanos y científicos, en relación con el medio ambiente, generando alternativas que no incluyan el uso de productos tóxicos como el formaldehído y que permitan el uso de materias primas provenientes de fuentes de recursos renovables.

Como puntos de partida del proyecto se formularon las siguientes hipótesis:

- Las proteínas vegetales pueden ser usadas como adhesivos para la aglomeración de paneles de madera en combinación con algunos polímeros sintéticos.
- Existe un medio dispersante óptimo para los sistemas de adhesivos base proteína vegetal, el cual está influenciado en gran medida por el pH, la fuente de acidez o basicidad empleada y el tipo de proteína.
- Los parámetros de producción de paneles de madera deben ser ajustados cuando se emplean sistemas aglomerantes del tipo proteínico.
- Los valores de IB están influenciados por el uso de un agente entrecruzante en los sistemas de dispersiones proteínicas para aglomerar tableros de partículas de densidad media.

Con el fin de presentar algunas opciones para la evaluación de estas hipótesis, es preciso iniciar el estudio de los adhesivos en cuanto a sus propiedades y posteriormente indagar sobre qué tipo de procesos deben ser los empleados en la producción de tableros aglomerados de partículas.

## **1.2. ESTADO DEL ARTE**

En los últimos años, ha habido un incremento en la atención internacional hacia la producción de adhesivos “verdes” para la manufactura y producción de productos de madera reconstituidos. El interés en estos adhesivos bio – basados se ha incrementado debido a un gran número de factores, el más importante está relacionado con los cambios legislativos en el aspecto ambiental, los cuales son cada vez más restrictivos en los valores de emisión de químicos volátiles orgánicos (VOCs), especialmente el formaldehído (Legislación CARB de los Estados Unidos). Este cambio ha sido acompañado por un cambio de conciencia de los usuarios hacia la sostenibilidad del planeta a través de la disminución de la contaminación y búsqueda de procesos y productos más amigables con el medio ambiente.

El uso de materiales naturales renovables como un componente importante de los adhesivos de la madera no es nuevo. Adhesivos con fuentes de proteínas como la sangre, la caseína y las proteínas vegetales como la soya y el trigo se utilizaban ampliamente con anterioridad a la adopción a gran escala de los adhesivos sintéticos, tales como fenol-formaldehído y adhesivos de urea formaldehído, después de la Segunda Guerra Mundial. La definición de los adhesivos de madera renovable es amplia y ha sido

intercambiable con otros términos tales como adhesivos verdes y bio-derivados. En la actualidad el término "adhesivos renovables" se utiliza para adhesivos que contienen una cantidad significativa de un recurso renovable y natural.

Con el fin de analizar el estado del arte se realizó una búsqueda bibliográfica entre patentes, artículos científicos y revisión de productores actuales.

Las principales compañías que han patentado algunos temas relacionados con estas tecnologías son:

- HEARTLAND RESOURCE TECHNOLOGIES LLC
- HERCULES INC
- AKZO NOBEL COATINGS INT BV
- HEXION SPECIALTY CHEM INC
- NAT STARCH & CHEM CO
- ROQUETTE FRERES SA
- DYNEA OY

El análisis de las principales patentes permite inferir varias vertientes, siendo la principal el uso de productos orgánicos como proteínas vegetales en la producción de adhesivos para productos de madera (diferentes a paneles de madera, aunque Akzo Nobel posee una patente de un sistema a base de proteína de arveja), siendo otras fuentes posibles de proteína el gluten de trigo, proteína de maní y sus subproductos modificados. Así, parece que otras fuentes de proteínas, aparte de la soya podrán proporcionar materiales adecuados para su uso como adhesivos para paneles, en un futuro cercano.

En conclusión, la evolución de este campo tecnológico parece indicar un progresivo crecimiento, sin la existencia de líderes consolidados por lo que se puede esperar que continúen las innovaciones y teniendo en cuenta la evolución tecnológica que ha tenido el área se puede esperar que en mediano plazo el mercado exija nuevos desarrollos, lo cual abre el campo a entidades innovadoras como Interquim S.A. para impactar el mercado inicialmente en la región Andina y posteriormente en otros países.

Muchas de estas tecnologías se encuentran aún en la etapa pre-comercial, piloto o fase de demostración a escala de laboratorio. Hay pocas tecnologías que están siendo promocionadas como adecuadas para la plena utilización a escala comercial como por ejemplo la tecnología de Dynea, AsWood, que incorpora una fuente de proteínas con una resina de fenol-formaldehído y la tecnología de Ashland / Hercules Soyad, sistema que es una mezcla modificada por la proteína de soya y un agente de reticulación, tales como la poli-amino-amido-epiclorhídrica (PAAE). Estos dos sistemas han sido presentados en una serie de conferencias internacionales recientes.

Algunas de estas tecnologías todavía parecen ser más costosas que la urea-formaldehído

(UF) y aún tienen el reto de encontrar un espacio dentro del nicho de mercado en las resinas UF. Estos adhesivos renovables han sido tradicionalmente clasificados por su fuente como los provenientes de taninos, de la lignina, de aceites (vegetales modificados), de proteínas vegetales o animales (soya, caseína y otras fuentes), adhesivos a base de enzimas, y policetonas (Carilite).

Específicamente, los trabajos sobre los adhesivos de proteínas a base de fuentes vegetales para madera parecen centrarse en la soya como fuente de proteínas en el pasado y en una medida limitada en la actualidad. Otras fuentes de proteínas han sido considerablemente estudiadas. Se detalla, así, el potencial del trigo como adhesivo y / o para la formación de películas poliméricas. Se ha examinado la adición de sangre y proteínas de maní en resinas PF. También el gluten de trigo modificado con NaOH y urea parcialmente sustituida en una mezcla de pegamento con UF para tableros.

Recientemente, se presentaron los detalles del desempeño de adhesivos de madera obtenidos de gluten de trigo y otras proteínas derivadas de esta materia prima. Con base en estos ejemplos limitados, parece que otras fuentes de proteínas, aparte de la soya, podrán proporcionar materiales adecuados para su uso como adhesivos para paneles, en un futuro cercano. Un factor importante que determina el rendimiento de estos potenciales adhesivos será el contenido de proteína.

Khosravi et al. (2010) han estudiado la elaboración de tableros de partículas mediante el uso de dispersiones de proteínas de soya y gluten de trigo en medio alcalino y han encontrado valores en el IB muy por debajo de los reportados en la literatura para tableros fabricados con resinas UF.

El uso de dispersiones de proteína en conjunto con agentes de curado, ha sido satisfactoriamente usado y en la actualidad existen varias marcas comerciales.

Prasittisopin (2010) estudió el efecto de diferentes relaciones de proteína de soya base chips de madera, al emplear dispersiones de esta proteína en agua como fuente proteínica, PAAE como agente de entrecruzamiento y realizando un proceso de secado antes de agregar el agente de entrecruzamiento y después de impregnar los chips con la dispersión de proteína (estudios realizados en tableros de partículas). Dentro de las principales conclusiones de este trabajo se encuentran:

- Los tableros fabricados con densidades entre 680 y 720 kg/m<sup>3</sup> alcanzan los máximos valores de IB, debido a que se alcanza el contacto íntimo óptimo entre las partículas de madera.
- Mayores cantidades de adhesivo generan mayores valores de IB, sin embargo grandes cantidades pueden generar ampollas en el tablero, debido a excesos de humedad. No obstante lo anterior, existe un valor de humedad óptimo que permite mejorar la

transferencia de calor de afuera hacia adentro del tablero, mejorando la reticulación del adhesivo.

- Cuando se trabajan dispersiones de bajo nivel de sólidos, la proteína sobre-penetra los chips y la formación de una capa de adhesivo, que es la que forma la matriz, es débil, lo cual genera bajos valores de IB. Existe un valor óptimo, para el cual la mayoría de la superficie de los chips está cubierta y se forma una buena matriz, sin embargo, cuando se trabajan dispersiones de alto nivel de sólidos, existe la posibilidad de tener excesos de proteína en las superficies y la formación de reticulación es muy superficial, lo cual genera bajos valores de IB. Las investigaciones mostraron que un nivel del 20% de proteína de soya en las dispersiones, es óptimo cuando se desea trabajar con niveles entre el 10 y 12% de proteína base chips secos, obteniéndose los mejores resultados para un factor de 12 en la capa externa y de 11 en la capa interna.
- Se estimó como tiempo óptimo de prensado un valor de 224 segundos, a una temperatura de 180°C.
- El agente de entrecruzamiento, en este caso PAAE, es vital para el buen funcionamiento del adhesivo, no obstante valores bajos o muy altos generan bajos valores de IB. Valores entre una parte de agente de entrecruzamiento por 7 partes de dispersión y una parte de agente de entrecruzamiento y 5 de dispersión, mostraron los mejores resultados en IB.

Gai, Ku (2010) estudió el efecto de la adición de NaOH al sistema adhesivo, cuando se trabaja una dispersión de proteína de soya con PAAE como agente entrecruzante. Uno de los principales grupos funcionales presentes en la PAAE, son los clorhidrina - (CH(OH)-CH<sub>2</sub>Cl). Una base como el NaOH está en capacidad de activar los grupos clorhidrina para formar un grupo funcional epóxico y desprotonar los grupos funcionales polares, lo cual facilita su reacción con los grupos funcionales polares presentes en la proteína de soya y los sustratos de madera. Debido a lo anterior, el autor encontró que al adicionar NaOH se mejoran los valores de MOR, MOE e IB. Una base fuerte como el NaOH también puede hidrolizar el grupo cloruro de la clorhidrina, lo cual destruye su funcionalidad. Debido a lo anterior un exceso de NaOH puede generar una disminución en la resistencia mecánica de los tableros.

Schwarzkopf (2009) estudió dos sistemas de dispersiones de proteína con diferentes entrecruzantes para la elaboración de OSB (Oriented Strandboard y R-OSB (Randomly-Oriented Strandboard)). El primer sistema está conformado por harina de soya y un agente de curado de nombre comercial CA1000 (PAAE), principalmente. El segundo sistema está conformado por harina de soya, polietilenimina (PEI), anhídrido maleico (AM) y NaOH. Con ambos sistemas se trataron de optimizar la relación de Harina de Soya / CA1000, el tiempo y la temperatura de prensado, con el fin de alcanzar valores de IB, MOR y MOE iguales o superiores a los alcanzados con un tablero comercial comprado en HomeDepot.

Liu et al. (2007), ha investigado el efecto de la modificación de SPI con anhídrido maleico

a través de formación de enlaces amido y éster. Como conclusión importante de su trabajo se desprende el hecho de que el anhídrido maleico reacciona más rápidamente con los grupos amino de la proteína que con los grupos hidroxilo. La adición de PEI (Polietilenimina) a MSPI (SPI modificada con anhídrido maleico) permite alcanzar una mayor resistencia a la cizalla en seco con composites de madera enlazados con este sistema que al usar una resina fenólica tradicional. La misma conclusión no se obtiene cuando la resistencia a la cizalla se analiza en húmedo.

Khosravi et al. (2010) estudió las propiedades de tableros de partículas fabricados con SPI y WG. Dentro de sus estudios se analizaron factores como: medio de dispersión (agua y NaOH 0.1 M), estado físico de las fuentes proteínicas (dispersión líquida y sólido en polvo), tiempo de dispersión y temperatura de dispersión. Sus análisis permiten concluir que las proteínas pueden ser usadas como adhesivos para tableros de partículas y que es más efectivo adicionar la proteína mediante una dispersión líquida y posteriormente secar los chips impregnados, que adicionar una parte de dispersión líquida más un poco de proteína en polvo. Una de las principales conclusiones del trabajo permite indicar que cuando los chips impregnados poseen una humedad entre 12 y 16%, las propiedades mecánicas de los tableros muestran mejores resultados que cuando tienen valores menores. Mayores valores de humedad muestran delaminación.

Khabbaz et al. (2010) estudiaron las diferencias entre las propiedades de adhesión de adhesivos formulados con SPI y WG, encontrando que las propiedades de adhesivos formulados con SPI son mucho más superiores, principalmente en relación con la resistencia a la humedad. La sobre-penetración de los adhesivos en la madera puede ser mejorada al seleccionar un método adecuado de aplicación. Aparentemente no existe una influencia fuerte del pH en valores entre 10 y 13, sobre las propiedades del adhesivo. Tampoco se encontró una influencia del tamaño de partícula al trabajar con WG de diferente granulometría.

Hamarneh et al. (Extraction of *Jatropha curcas* proteins and application in polyketone-based wood adhesives, 2010); (Use of soy proteins in polyketone-based wood adhesives., 2010) estudió el uso de SPI y de proteína extraída de las semillas de *Jatropha*, las cuales también sirven como fuente de aceite para la producción de Biodiesel. Este tipo de proteínas es altamente atractivo, debido a que no compiten con la soya y el gluten de trigo, como fuente de alimento y además su proceso de extracción es simple y económico, el cual se basa en el principio de precipitación isoelectrónica. Estas proteínas fueron usadas con policetonas del tipo termofijas, con el fin de obtener adhesivos para maderas. Se pudo observar que la cantidad de proteína afecta la estabilidad y viscosidad de la dispersión, así como la profundidad de la penetración sobre las lamelas de madera. Se pudo observar que los adhesivos preparados con proteínas de *Jatropha* permiten obtener adhesivos con mejores propiedades mecánicas que los preparados con SPI (La proteína de *Jatropha* posee un mayor grado de hidrofobicidad que la SPI). (Figura 1).

En la patente US 2008/0021187 A1, Wescott y Birkeland, registran el uso de adhesivos para madera obtenidos a partir de proteína de soya desnaturalizada, para lo cual usan urea más una desnaturalización térmica a temperaturas alrededor de 90°C. Con este tipo de adhesivos se estudió el efecto de la adición de PAAE o pMDI (isocianato polimérico) como agentes de entrecruzamiento.

Spraul et al. (2008) han registrado en la patente US 2008/OO50602 el uso de PAAE como agente entrecruzante para adhesivos formulados con proteína de soya. Dentro de los estudios más importantes se encuentran las caracterizaciones de diferentes tipos de PAAE preparadas con diferentes materias primas como ácido adípico, dipropilentiamina, dietilentiamina, etc.



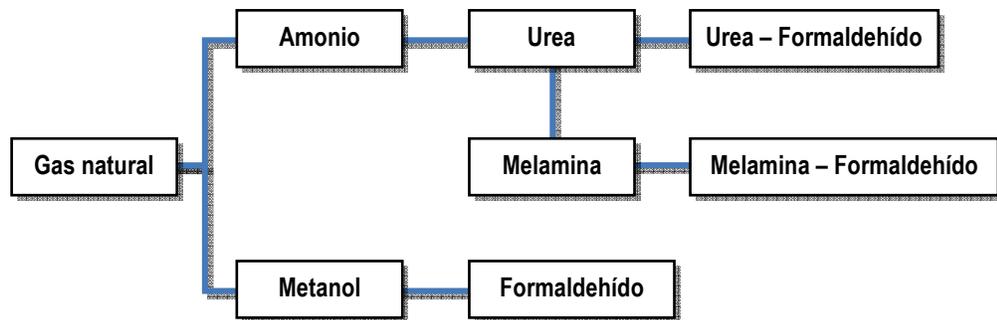
**Figura 1.** Extracción de aceite a partir de semillas de Jatropha

### 1.3. JUSTIFICACIÓN

Actualmente existen una gran cantidad de compañías que producen tableros de partículas de madera para sectores como construcción, muebles, cocinas, entre otros.

En el mercado andino existen alrededor de 6 compañías que producen este tipo de materiales y usan resinas urea formaldehído como agente ligante para la formación del material. Estas matrices son producidas mediante una polimerización por condensación

de la urea y el formaldehído. El formaldehído es producido a partir de una oxidación catalítica del metanol, el cual a su vez se obtiene del gas natural (*figura 2*).



**Figura 2.** Proceso de fabricación de Urea y formaldehído

La alta dependencia de estos polímeros de las reservas de combustibles fósiles y a su vez la variabilidad de sus precios debido a la disminución de las reservas de los mismos, han generado la necesidad de buscar alternativas de fuentes renovables para la producción de este tipo de materiales.

Ligado a las limitantes de los combustibles fósiles, existe un problema relacionado con el uso de formaldehído en este tipo de polímeros, debido principalmente a que está catalogado como cancerígeno para el ser humano.

El formaldehído se encuentra presente en los tableros de partículas debido a la presencia de éste en la formulación de las resinas y la descomposición mediante hidrólisis térmica de los puentes di-metilen éter que conforman la estructura del polímero, así como a la reacción de los grupos metilol con los grupos amino libres de la Urea.

Compañías multinacionales como IKEA, en Europa y otros continentes, han obligado a los productores de tableros a tener bajas emisiones de formaldehído en estos materiales y actualmente regulaciones gubernamentales, como la norma CARB en el estado de California, USA, han obligado a los productores de resinas, a buscar alternativas que permitan alcanzar menores niveles de emisiones, sin incrementos sustanciales en costos. Debido a lo anterior, se ha planteado la búsqueda de adhesivos alternativos que sirvan como matrices para materiales reforzados con madera, específicamente para la fabricación de tableros aglomerados de partículas de densidad media.

En el pasado, estudios semejantes han sido adelantados, no obstante, aún existen algunos problemas técnicos que resolver frente a propiedades del tablero de partículas en relación con su resistencia a la humedad y a los valores en el enlace interno alcanzados. En este trabajo se pretende estudiar algunos sistemas que permitan alcanzar resistencias a la humedad y valores en el enlace interno semejantes a los alcanzados con los polímeros sintéticos (urea – formaldehído) actualmente empleados, para lo cual se

evaluarán diferentes tipos de proteína, incluyendo una derivada de una fuente local, en combinación con un agente entrecruzante.

## **1.4. OBJETIVOS**

### **1.4.1. Objetivo General**

Desarrollar un sistema de una dispersión proteínica a base de SPI, WG o PKP, y un agente entrecruzante del tipo PAAE, que permita obtener tableros aglomerados de partículas de densidad media, con propiedades en IB y TS, iguales y/o mejores que los tableros comercializados actualmente en el mercado Andino.

### **1.4.2. Objetivos específicos**

- Estudiar el efecto de la adición de PAAE como agente entrecruzante para proteínas empleadas en la elaboración de tableros aglomerados de partículas.
- Determinar el mejor medio dispersante, mediante un análisis de IB y TS de tableros fabricados con dispersiones proteínicas de diferentes fuentes vegetales (SPI, WG y PKP).
- Determinar, mediante un análisis de IB y TS, cuál es la mejor fuente de proteínas entre las diferentes materias primas estudiadas (SPI, WG y PKP).
- Definir si la adición de PAAE antes o después del secado de los chips impregnados, tiene o no un efecto sobre los valores de IB de los tableros fabricados con dispersiones de proteína.

## **1.5. METODOLOGÍA**

La selección de las proteínas y los medios dispersantes se realizó con base a los estudios realizados por Khosravi et al. (2010) y Prasittisopin, L. (2010). En especial el estudio del PKP como fuente de proteína se realizó debido al interés de incluir una proteína de origen autóctono y con base a la disponibilidad en el mercado colombiano de este producto como consecuencia de la producción de biodiesel y a las existencias actuales de cultivos de palma en el país y en la región andina.

Los métodos seleccionados para la preparación del tablero fueron determinados de acuerdo a los resultados alcanzados por Khosravi et al. (2011)

Los niveles de entrecruzante fueron propuestos con el fin de tener una relación molar que permitiese una reticulación completa de la proteína en cada experimento, y con base a los

grupos funcionales disponibles para cada tipo de proteína. Lo anterior no garantiza el entrecruzamiento total de las proteínas debido a las condiciones de reacción, las cuales pueden o no ser suficientes para alcanzar esta condición. Posteriores estudios pueden incluir análisis cinéticos y termodinámicos para definir las mejores condiciones de reacción (temperatura, tiempo, pH, etc...). Las condiciones iniciales propuestas incluían el estudio de una relación PAAE por cada 100 partes de dispersión de proteína de 10, al igual que la no adición de PAAE, y el software usado para modelar el diseño experimental, MODDE, sugirió el estudio de un nivel intermedio de 5.

El desarrollo de la investigación consistirá en la preparación de diversas dispersiones de proteínas (SPI, WG y PKP) en tres medios de dispersión (agua, ácido cítrico 0.05M y NaOH 0.1M), para posterior preparación de paneles de madera usando varias proporciones de agente de entrecruzamiento (solución de PAAE al 25% de sólidos aproximadamente) y dos métodos de preparación de tableros (adición de entrecruzante antes y después del secado de los chips impregnados con la dispersión de proteína), lo cual permitirá concluir, basados en un análisis del enlace interno, acerca de la conformación de estos materiales, e indagar algunas propiedades de su desempeño. Las pruebas de enlace interno se realizarán de acuerdo a la norma europea SS – EN 319.

Además, se realizará una prueba de resistencia a la humedad bajo el estándar europeo SS – EN 317, con el fin de evaluar la resistencia de los tableros ante diferentes condiciones climáticas. Para esta prueba se utilizará un tiempo de inmersión en agua fría, 20°C, de 24 horas.

El diseño experimental incluye el análisis de tres proteínas, con tres diferentes medios dispersantes, adición de entrecruzante en tres niveles y dos métodos diferentes para la elaboración de tableros. Mediante algunas pruebas preliminares se encontraron los valores de concentración de cada proteína con los que se trabajará el diseño experimental (*tabla 1*).

<b>Proteína / Agente Dispersante</b>	<b>Ácido Cítrico 0.05 M</b>	<b>NaOH 0.1M</b>	<b>Agua Desionizada</b>
<b>SPI</b>	20%	12%	12%
<b>WG</b>	20%	20%	No es posible
<b>PK</b>	25%	10%	20%

**Tabla 1.** Concentración de las dispersiones

Todos los tableros fueron fabricados empleando una relación de un 10% de proteína base chips secos, lo cual generó diferentes valores de consumo de la dispersión para cada tablero, dependiendo de la fuente de proteína y siendo dependiente de la cantidad de proteína que es posible dispersar con cada agente dispersante.

La distribución granulométrica de los chips se presenta en la tabla 2.

<b>Distribución granulométrica Chips Capa Interna</b>	
<b># de Malla (Tamaño Poro)</b>	<b>% Retenido</b>
20 (850 micrómetros)	94 - 95
30 (660 micrómetros)	1 - 2
40 (425 micrómetros)	1 - 2
50 (300 micrómetros)	0 - 1
70 (212 micrómetros)	0 - 0.5
100 (150 micrómetros)	0.5 - 1.5
140 (106 micrómetros)	0 - 0.5
200 (75 micrómetros)	0 - 0.2
270 (53 micrómetros)	0 - 0.1
Plato	0 - 0.1
<b>Total</b>	<b>100.00</b>

**Tabla 2.** Distribución granulométrica de los chips

La tabla 3 presenta un resumen de la estructura de la metodología a emplear en la investigación.

<b>Actividad</b>	<b>Caracterización</b>
Preparación dispersiones	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Viscosidad Brookfield,</li> <li>• Contenido de no volátiles</li> </ul>
Después de 24 horas de preparar las dispersiones, se realiza la preparación de los tableros	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Humedad de los chips antes de agregar la proteína</li> <li>• Humedad de los chips antes del prensado en caliente</li> </ul>
Prensado de los tableros	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Espesor antes de cortado</li> </ul>
Selección de probetas	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Densidad del tablero</li> <li>• Espesor después del cortado</li> </ul>
Prueba de resistencia a la tracción: Después de una semana de preparados los tableros	IB
Prueba de resistencia a la humedad: Después de que las probetas alcancen peso constante	TS

**Tabla 3.** Resumen de la metodología

A continuación se presenta el diseño experimental, con valores centrados para algunos casos (tabla 4).

Prueba	Nombre Prueba	Fuente de Proteína	Agente Dispersante	Nivel de Entrecruzante	Método de Preparación del Tablero
1	SPI_NaOH_0_B	SPI	NaOH	0	Antes
2	SPI_NaOH_0_A				Después
3	SPI_NaOH_10_B			10	Antes
4	SPI_NaOH_10_A				Después
5	SPI_H2O_0_B		H <sub>2</sub> O	0	Antes
6	SPI_H2O_0_A				Después
7	SPI_H2O_10_B			10	Antes
8	SPI_H2O_10_A				Después
9	SPI_H2O_5_A (1)			5	Después
10	SPI_H2O_5_A (2)				Después
11	SPI_H2O_5_A (3)		Después		
12	SPI_CA_0_B		CA	0	Antes
13	SPI_CA_0_A				Después
14	SPI_CA_10_B			10	Antes
15	SPI_CA_10_A				Después
16	WG_NaOH_0_B	WG	NaOH	0	Antes
17	WG_NaOH_0_A				Después
18	WG_NaOH_10_B			10	Antes
19	WG_NaOH_10_A				Después
20	WG_CA_0_B		CA	0	Antes
21	WG_CA_0_A				Después
22	WG_CA_10_B			10	Antes
23	WG_CA_10_A				Después
24	WG_CA_5_A (1)			5	Después
25	WG_CA_5_A (2)				Después
26	WG_CA_5_A (3)		Después		
27	PK_NaOH_0_B		PK	NaOH	0
28	PK_NaOH_0_A	Después			
29	PK_NaOH_10_B	10			Antes
30	PK_NaOH_10_A				Después
31	PK_H2O_0_B	H <sub>2</sub> O		0	Antes
32	PK_H2O_0_A				Después
33	PK_H2O_10_B			10	Antes
34	PK_H2O_10_A				Después
35	PK_H2O_5_A (1)			5	Después
36	PK_H2O_5_A (2)				Después
37	PK_H2O_5_A (3)	Después			
38	PK_CA_0_B	CA		0	Antes
39	PK_CA_0_A				Después
40	PK_CA_10_B			10	Antes
41	PK_CA_10_A				Después

**Tabla 4.** Diseño Experimental

Previo a la preparación de las dispersiones se deben preparar las soluciones de ácido cítrico 0.05M y NaOH 0.1M.

La extracción de la proteína de palmiste se realizó en los laboratorios de Interquim S.A., pero su metodología, no pertenece a los alcances de este proyecto.

El gluten de trigo, la proteína de soya y la solución de PAAE, se obtuvieron a través de la compañía Interquim S.A.

Debido a la posibilidad de tener una alta variabilidad en los resultados de IB para tableros de tres capas, se decidió trabajar con tableros mono-capa fabricados con chips que posean una distribución de tamaños de partícula típica de los chips usados en la capa interna de un tablero industrial. Los chips a usarse serán obtenidos de un productor actual de tableros.

## **1.6. RECURSOS**

### **1.6.1. Equipos**

- Estufa para determinación de no volátiles
- Estufa para secado de chips
- Mezcladora para impregnación de chips
- Prensa
- Cortadora para madera
- Pie de rey
- Balanza analítica
- Balanza de precisión
- Viscosímetro Brookfield
- Máquina Universal Thwing Albert QC 3A
- Baño termostático para preparación de dispersiones
- Agitador IKA y eje para preparación de dispersiones
- Baño termostático para prueba de resistencia a la humedad

### **1.6.2. Materiales**

- Solución de NaOH 0.1 M
- Solución de Ácido Cítrico 0.05 M
- Agua desionizada
- SoyPro 900, proteína de soya aislada
- Proteína de Palmiste
- Gluten de Trigo
- WS 120, PAAE

- Preservantes, Preventol P840N y BIT 20N
- Chips de madera

### **1.6.3. Normas**

- EN 317
- EN 319

### **1.6.4. Recursos Humanos**

- Director: Luis Javier Cruz Riaño, PhD, Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín
- Asesores: Farideh Khabbaz, PhD, Casco Adhesives, Estocolmo, Suecia. Sara Khosravi, estudiante PhD, Royal Institute of Technology, Casco Adhesives, Sundsvall, Suecia.
- Grupo de Investigación Nuevos Materiales, Universidad Pontificia Bolivariana.
- Grupo de Investigación y Laboratorio Químico, Interquim S.A.
- Grupo de Investigación Board Systems Europe, Casco Adhesives, Sundsvall, Suecia.

## **CAPÍTULO 2**

### **MARCO TEÓRICO**

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. ADHESIVOS Y ADHESIÓN

Un adhesivo está generalmente conformado por dos o más componentes; debe existir un enlazante, el cual contiene las moléculas activas, que interactúan con las superficies que serán unidas. También tiene que existir un solvente o agente dispersante, el cual permite que el adhesivo humecte las superficies. Esto requiere que el adhesivo tenga una menor tensión superficial que el sustrato. Si las superficies no son humectadas suficientemente, no existirá una distancia apropiada entre las moléculas del enlazante y el sustrato, lo cual generara una unión débil. Una distancia de menos de 5 Å es requerida para que se generen fuerzas de enlace químico entre las superficies adheridas y el adhesivo (The institution for Fibre – and Polymer Technology. Introduktion till Polymerteknologi, KTH Royal Institute of Technology, 2002. Capítulo 23). Las fuerzas pueden ser fuertes, como las interacciones covalentes o interacciones débiles como los puentes de hidrógeno o las interacciones polares.

El adhesivo puede también tener algún tipo de agente entrecruzante, el cual puede reaccionar con las moléculas del adhesivo y con las moléculas del sustrato, con el fin de conectarlas.

Aparte de las reacciones e interacciones químicas, se debe considerar la unión física entre el adhesivo y el sustrato. Si el adhesivo hace parte de una solución o de una emulsión con partículas muy pequeñas, puede existir un grado considerable de penetración del adhesivo entre las superficies adheridas, lo cual puede ser un factor muy importante sobre la fortaleza de la unión. Si un material poroso como la madera va a ser usado, se debe revisar que la penetración no vaya muy lejos entre los poros de ésta, dejando poca cantidad de adhesivo entre las dos superficies. La unión debe tener un cierto espesor para volverse fuerte. De cualquier forma, una unión muy delgada puede causar que las tensiones entre la unión se vuelvan demasiado largas, tales que ésta pueda ser fácilmente rota.

Los adhesivos pueden ser divididos en termoplásticos y termo-rígidos, donde los termoplásticos no requieren de una reacción química para ubicarse y fijarse. Estos se fijan cuando el solvente o el agente dispersante se vaporiza o el adhesivo es enfriado. Este fenómeno recibe el nombre de coalescencia. Los termoplásticos pueden ser calentados nuevamente para ser moldeados en nuevas formas.

Cuando se usan termo-fijos, una reacción química toma lugar creando enlaces covalentes. Los termo-fijos son generalmente más fuertes, tienen una mayor estabilidad térmica y una mayor estabilidad química.

Ejemplos de adhesivos termoplásticos son el polivinilacetato, el polivinilalcohol y el poliacrilato. Ejemplos de adhesivos termo-fijos son las resinas Urea-Formaldehído, Fenol-Formaldehído, Resorcinol-Formaldehído y epóxicas.

La teoría de adhesión entre polímeros de proteínas y sustratos de madera está principalmente atribuida a una combinación de tres mecanismos principales, incluyendo enlace mecánico, adsorción física y enlace químico. La importancia de cada mecanismo para un adhesivo proteínico está determinada por la naturaleza del adhesivo y del sustrato.

La teoría de enlace mecánico describe como los adhesivos de proteína se esparcen y humectan la superficie del sustrato, penetrando dentro de las células de las fibras a través de los senderos capilares y luego curan en estos lugares, actuando como un ancla mecánica. El interbloqueo mecánico y la penetración son dos de los principales contribuyentes a la teoría del enlace mecánico. La rugosidad de la madera o de la superficie de la fibra de origen vegetal y el comportamiento del flujo del adhesivo de la proteína sobre la superficie de la fibra, son dos de las principales variables que determinan el grado de interbloqueo mecánico (*figura 3*).

Las macromoléculas de proteína tienen un determinado peso y distribución molecular. Las proteínas con más bajo tamaño molecular pueden fácilmente penetrar entre la estructura de las células de la fibra y curar para formar un complejo continuo con las fibras y los senderos, también como con las moléculas de proteínas más largas que se encuentran en la superficie del sustrato. La estructura de la superficie de la madera, la rugosidad de la superficie, el grado de entrecruzamiento y las entreveraciones entre las moléculas de la proteína, así como el peso y distribución molecular, contribuyen significativamente a la resistencia del enlace. Por ejemplo, la resistencia del enlace con pino es mucho más baja que para madera de nogal, cerezo, arce y álamo. La microestructura de la superficie de pino es más lisa, con una estructura de fibras orientadas, en comparación con la madera de nogal. Si la superficie es demasiado rugosa, ésta causa falla cohesiva en la madera; si la estructura de la superficie es demasiado lisa, ésta causa falla por adhesión. Las moléculas de proteína penetran entre los poros de la superficie de la madera, formando una matriz compleja después del curado. La superficie rugosa bajo presión puede formar micro-efectos aleatorios del tipo “finger joint”, incrementando la resistencia del enlace.

La teoría de adsorción describe algunas atracciones físicas o electrostáticas entre los polímeros de la proteína y las superficies de madera a través de puentes de hidrógeno y fuerzas de van der Waals. La buena humectación debe ser establecida entre el adhesivo de proteína y la superficie de madera para incrementar tal atracción física. La resistencia del enlace de hidrógeno es alcanzada por la atracción entre átomos de hidrógeno positivo y oxígeno negativo o átomos de nitrógeno. Las fuerzas de van der Waals son dipolares o atracciones electrostáticas entre los núcleos de átomos o moléculas y los electrones de

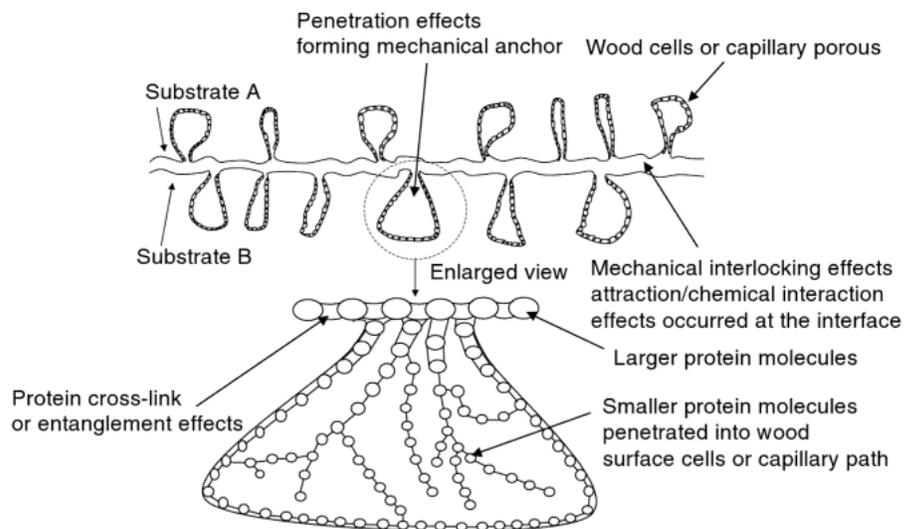
otros átomos o moléculas, o fuerzas intermoleculares causadas por las atracciones entre dipolos inducidos. Tanto los puentes de hidrógeno y las fuerzas de van der Waals requieren una cierta distancia. De acuerdo a la teoría de adsorción, la estructura de la madera, la estructura de la proteína así como su composición, la humectación de la superficie, los ángulos de contacto y la fuerza de presión deben ser los principales factores que influyen la resistencia del adhesivo.

El enlace químico algunas veces ocurre en la interfase entre el adhesivo y el sustrato, aquí se forman enlaces químicos covalentes, los cuales son los más fuertes y los más durables. Ahora bien, el enlace químico entre la proteína y las fibras celulósicas no puede ser fuerte. Las proteínas contienen algunos grupos funcionales que fácilmente interactúan con los grupos hidroxilo y carboxilo de las fibras celulósicas, pero no pueden formar enlaces covalentes sino se dan condiciones de reacción especiales. La modificación de la proteína es algunas veces recomendada para mejorar la conformación estructural de la proteína y las propiedades físicas de la superficie y consecuentemente, mejorar la resistencia del enlace.

Basado en algunos análisis de experimentos, el interbloqueo mecánico, la penetración y las atracciones, son los factores más importantes que contribuyen a la resistencia de los adhesivos de proteínas sobre materiales celulósicos (Cheng, 2004).

La interacción química y la atracción física ayudan a mejorar el desempeño de la adhesión. El grado de entrecruzamiento o entreveramiento entre las moléculas de la proteína puede intensificar la resistencia del complejo de las proteínas formado en la interfase de la conjunción de las fibras celulósicas debido a la penetración. Tal penetración puede ser observada usando espectroscopia óptica. El grado de penetración debe ser óptimo. Demasiada penetración puede causar conexiones más débiles entre las moléculas de la proteína debido a las largas distancias entre las moléculas de las proteínas y menos penetración puede resultar en una pobre formación de una zona de complejo en la interfase entre las moléculas de la proteína y las células de la madera y fibras de madera locales.

La interacción hidrofóbica dentro de las moléculas de la proteína tiene una importante influencia sobre el grado de entrecruzamiento y entreveramiento y consecuentemente, sobre el grado de formación de la zona compleja y la calidad de la adhesión. Las interacciones hidrofóbicas entre segmentos no polares o hidrofóbicos de una proteína desnaturalizada ocurren espontáneamente en un medio polar, tal como agua. De aquí que, las proteínas que contienen un número significativo de aminoácidos hidrofóbicos tienen altas resistencias a la adhesión así como una buena resistencia al agua. Estudios recientes muestran que los componentes básicos de una proteína de soya, tienen más alta resistencia a la humedad que el componente ácido, debido a que el componente básico contiene una más alta proporción de aminoácidos hidrofóbicos.



**Figura 3.** Penetración de proteínas en capilares celulósicos y formación de adhesivo entrecruzado

## 2.2. PROCESOS DE ENDURECIMIENTO

Los procesos de endurecimiento y/o de curado, son aquellos procesos mediante los cuales los adhesivos se convierten en materiales rígidos, con alto peso molecular, pudiendo ser termoplásticos o termo-rígidos y con pesos moleculares variables dependiendo del proceso de endurecimiento y de la naturaleza química y física de los oligómeros y de las partículas en suspensión.

### 2.2.1. Secado físico

El adhesivo puede endurecerse a través de un secado simple, en el que el solvente se evapora, eventualmente resultando en coalescencia de las partículas. Esto puede suceder muy rápidamente o tomar un largo tiempo, pero requiere que al menos uno de los materiales a ser enlazados sea permeable al solvente. El papel del solvente consiste en proporcionar al adhesivo una viscosidad adecuada, con el fin de hacer posible que el adhesivo humecte las superficies.

Ejemplos de adhesivos que actúan mediante secado físico son los polivinilacetatos, el etilvinil-acetato y las dispersiones de caucho de estireno-butadieno.

### 2.2.2. Curado químico

Otra forma de endurecimiento es a través del curado, el cual ocurre cuando una reacción química toma lugar, lo cual causa un enlace entre las moléculas.

El curado puede ocurrir cuando dos componentes son mezclados o cuando un adhesivo de un solo componente es calentado y sus moléculas son enlazadas. Esto puede ocurrir

por un cambio de pH, o cuando el componente se pone en contacto con la luz o la humedad.

La principal desventaja de los adhesivos bi-componentes es que después de que los dos componentes han sido mezclados, el adhesivo debe ser usado en un período de tiempo relativamente corto debido a que la durabilidad es limitada. Adicionalmente, estos sistemas reactivos pueden ser peligrosos.

### **2.2.3. Fundido en caliente**

Algunos adhesivos se endurecen a través de enfriamiento. En este caso el adhesivo debe ser calentado antes o después de su aplicación para unir las superficies. Las superficies son posteriormente prensadas conjuntamente, y el adhesivo se deja enfriar para formar una película. Este tipo de adhesión no incluye ninguna reacción química, y como no incluye el uso de un solvente, es más amigable con el ambiente, así como mucho más flexible. En este tipo de aplicaciones se requiere que el sustrato resista el calor aplicado.

Los adhesivos EVA (Etil Vinil Acetato) son aplicados de esta forma, aunque en general son muy poco comunes.

El proceso de endurecimiento puede ser el resultado de una combinación de fundido, curado químico y secado físico. Un ejemplo es cuando un adhesivo que contiene agua es secado en una primera etapa. Posteriormente un agente de curado se agrega sobre la primera capa y finalmente el sistema completo es calentado, para obtener una unión posterior al enfriamiento y fijado del adhesivo.

## **2.3. REOLOGÍA**

La reología es el estudio de las propiedades mecánicas de un material en estado líquido. Para un material líquido, la viscosidad es la propiedad más estudiada. La viscosidad es definida como la resistencia de un material a la deformación en función del tiempo, la temperatura, una fuerza aplicada y la velocidad.

Para un adhesivo se requiere que la viscosidad sea tal que éste pueda ser rápidamente esparcido sobre las superficies a ser adheridas. Éste no se debe secar o fijar muy rápidamente y se debe contar con un tiempo de ensamblaje adecuado y acorde con el esparcimiento. Una viscosidad entre 5000 y 25.000 cp. es la más adecuada para adhesivos empleados para la elaboración de madera laminada.

El contenido de sólidos, que a la vez afecta la fluidez y el comportamiento reológico de un adhesivo, es muy importante. Esta propiedad tendrá una gran influencia sobre los tiempos de secado y fijado del adhesivo, en un trabajo conjunto con el solvente usado y/o el medio

dispersante. Debido a lo anterior, podría requerirse altas temperaturas para su secado y fijado, o en el lado opuesto, disponerse de un adhesivo con alta viscosidad.

## **2.4. ADHESIVOS BASADOS EN FUENTES RENOVABLES**

Los bio-polímeros derivados de fuentes vegetales, tales como proteínas, carbohidratos, lignina y taninos, son, además de ser ambientalmente amigables, relativamente económicos y de fácil acceso. Lo que hace atractivo estos productos en el campo de los adhesivos es el hecho de que poseen varios grupos activos que posiblemente pueden interactuar con otros polímeros, lípidos, agua y con las superficies lo que significa que pueden formar enlaces el uno al otro, tal como en caso de materiales de madera.

Los carbohidratos en las plantas son de varios tipos, incluyendo los almidones, la celulosa, la hemicelulosa, poli y mono sacáridos. Estos pueden interactuar con solventes y adherirse a las superficies. Para ciertas aplicaciones, tales como muebles para interiores, los adhesivos que contienen carbohidratos trabajan bien, pero su principal problema es su baja resistencia a la humedad.

Una de las desventajas en usar polímeros naturales en vez de polímeros sintéticos es la degradabilidad biológica. Los adhesivos base proteína o almidón necesitan preservantes para alcanzar un tiempo de vida aceptable y para eliminar ataques biológicos después de su uso, especialmente en ambientes húmedos.

### **2.4.1. Proteínas como adhesivos**

En la actualidad existen muchas empresas que explotan comercialmente proteínas de diferentes fuentes vegetales para su uso en aplicaciones como adhesivos, alimentación humana y animal, entre otras.

#### **2.4.1.1. Proteína de Soya: SPI (Kumar et al., 2002)**

Las proteínas de soya son principalmente globulares e hidrofílicas. Su solubilidad en agua es dependiente del pH; en soluciones alcalinas la solubilidad es alta, pero es muy baja en condiciones ácidas. La mínima solubilidad se presenta en el punto isoeléctrico, pI, en un pH entre 4.2 y 4.6. Las diferencias en solubilidad pueden ser usadas para fraccionar las proteínas, usando filtración en gel y electroforesis. En la elaboración de adhesivos de soya, pueden emplearse harina de soya, concentrado de proteína de soya o proteína de soya aislada. Los contenidos de proteína en estos materiales varían, desde 48% en la harina de soya, a 64% en el concentrado de proteína de soya y 92% en la proteína de soya aislada. Los precios se incrementan con el porcentaje de proteína, ya que un material con más alto nivel de proteína requiere un mayor procesamiento.

El calentamiento de proteínas de soya sobre los 60°C con un pH alcalino mayor a 10.5 genera polimerización de las proteínas. La estructura tridimensional que se despliega expone grupos hidrofílicos e hidrofóbicos. En películas de proteína de soya donde las proteínas de soya están unidas a algún tipo de sustrato, son los grupos polares los que se entrecruzan, lo cual lidera la formación de una película con carácter hidrofóbico. (Gennadios, 2002)

Los adhesivos para madera que contienen proteína de soya fueron muy importantes antes de 1960 pero fueron desplazados del mercado por los productos derivados del petróleo, debido a que estos se volvieron más económicos, además de tener una mayor resistencia a la humedad y ser mucho más fuertes. Con el fin de mejorar estas características en los adhesivos base soya, las proteínas de soya se han combinado con diferentes químicos, algunos sintéticos y otros de fuentes naturales, tales como proteínas derivadas de la sangre y la caseína.

Un ejemplo puede encontrarse en la patente EP 0 960 922 A1, en la cual se sugiere un método para la preparación de recubrimientos proteínicos para artículos técnicos como automóviles y bicicletas, así como para materiales como cerámicos, vidrio y madera. Las proteínas usadas pueden obtenerse de alguna fuente natural incluyendo la soya, caseína, colágeno, gluten, queratina, entre otras. Las proteínas se entrecruzan por uno o más agentes de entrecruzamiento, tales como formaldehído, glioxal, diisocianato y muchos más. Las dispersiones pueden lograrse, entonces, a través de un cambio en el pH, adición de plastificantes, surfactantes y otros aditivos. De acuerdo a los inventores, el recubrimiento, el cual puede ser aplicado por pulverización, inmersión o cepillado, etc..., es mecánicamente resistente al rayado, a cualquier condición ambiental, a tratamientos en agua, así como a ácidos y bases diluidas. No obstante, estos recubrimientos pueden ser fácilmente removidos con agua o usando detergentes o enzimas en conjunto con procesos de limpieza y cepillado.

En otro ejemplo, SPI es suspendida en alcohol con el fin de adicionar algunos grupos hidrofóbicos a la proteína a través de esterificaciones. De acuerdo con el artículo este procedimiento incrementa la resistencia en seco y en húmedo para el adhesivo (Wang et al., 2006).

En la patente US 2008/0021187 A1, se describe un método para la elaboración de adhesivos base harina de soya los cuales contienen urea y PAAE. La harina de soya es dispersada en agua y luego calentada hasta la desnaturalización. Posteriormente se adiciona urea para disminuir la viscosidad del producto y para incrementar la resistencia contra el ataque biológico. Finalmente se adiciona PAAE, la cual tiene como función trabajar como agente entrecruzante.

La fortaleza y la resistencia al agua de adhesivos base SPI puede ser mejorada a través

de una adición de anhídrido maleico y luego combinándola con polietilenimina (Liu & Li , 2007).

Un tipo de adhesivo libre de formaldehído puede ser elaborado trabajando con harina de soya, polietilenimina, anhídrido maleico e hidróxido de sodio. Otro tipo puede ser fabricado al emplear harina de soya y un agente de curado, CA 1000 (PAAE) (Schwarzkopf, 2009).

#### **2.4.1.2. Proteína de Gluten de Trigo: WG**

Las proteínas de gluten pueden ser divididas en cuatro diferentes clases; albuminas, globulinas, gliadinas y gluteninas. Las albuminas y globulinas son solubles en agua y en soluciones salinas, respectivamente. Las gliadinas son solubles en alcohol y las gluteninas en ácidos y bases diluidas y ambas contienen una gran cantidad de prolina y glutamina. Debido a su bajo contenido de residuos de aminoácidos cargados, ellas son pobremente ionizadas a través de un amplio rango de pH. Gliadinas y gluteninas corresponden al 85% de la proteína total contenida en el gluten.

En la producción de gluten de trigo se remueven las albuminas y globulinas de tal forma que solo las gliadinas y gluteinas insolubles en agua permanezcan en el producto. El punto isoeléctrico del gluten de trigo se encuentra cercano a un pH de 7.0. Este producto tiene un alto peso molecular y un carácter no polar. A altas temperaturas y con un pH alcalino o ácido, el aminoácido glutamina, que está presente en grandes cantidades en el gluten de trigo, remueve el grupo funcional amida y genera ácido glutámico, lo que permite que el gluten de trigo sea más soluble en agua. Generalmente, para romper los enlaces iónicos y los puentes de hidrógeno, se realiza un cambio de pH. Para romper las interacciones hidrofóbicas se usa alcohol y para romper los enlaces disulfuro son empleadas soluciones alcalinas. El gluten de trigo contiene entre 70 y 80% de proteínas y un 10 a 14% de su contenido está conformado por polisacáridos, pero no por carbohidratos de almidón.

Las propiedades mecánicas de películas y adhesivos base gluten de trigo dependen altamente de los medios de dispersión, agentes de entrecruzamiento y plastificados usados en las formulaciones y en algunos casos de los tratamientos químicos o de condiciones físicas, tales como temperatura y humedad. La resistencia mecánica de películas base gluten de trigo es relativamente alta, así como la resistencia a la humedad. El principal problema está relacionado con una alta permeabilidad al vapor de agua. Esta desventaja, así como la resistencia mecánica de las películas pueden ser mejoradas mediante tratamientos térmicos.

Debido a que el gluten de trigo es un subproducto industrial en la producción de almidón de trigo, existe un gran interés en encontrar una aplicación práctica para este material, relativamente económico y abundante. Hoy en día, el gluten de trigo es usado en conjunto

con lípidos en películas usadas para empacar algunos alimentos, tales como queso, pizza, tortas y pasteles. Las películas combinan la relativamente buena resistencia mecánica del gluten de trigo y la buena resistencia al vapor de agua de los lípidos. No obstante, se debe tener mucho cuidado evitando que la película de gluten de trigo no afecte de alguna manera los alimentos, debido a que muchas personas en el mundo sufren de enfermedad celíaca. Esta enfermedad ha sido identificada como una deficiencia genética que causa una disfunción en el cuerpo para la digestión del gluten de trigo (Gennadios, 2002).

#### **2.4.1.3. Proteínas derivadas de la Torta de Palmiste: PKP**

En la actualidad, las proteínas derivadas de la torta de palmiste no son explotadas a nivel industrial, aunque Malasia puede llegar a producir más de 1.4 millones de toneladas de PKC al año, como subproducto del proceso de extracción de aceite de palma.

El PKC está clasificado como una fuente proteínica de grado medio, debido a que los contenidos de proteína cruda pueden oscilar entre el 14 y el 16% (Chin et al.).

Comercialmente se pueden encontrar dos tipos de PKC, los cuales varían principalmente por los niveles de aceite residual que contengan, a su vez influenciados por el proceso de extracción empleado (prensado o uso de solvente). Este subproducto de la industria del aceite de palma es comercializado para la alimentación de ganado vacuno, porcino, caprino, entre otros, debido a su composición nutricional, sin embargo existen muchísimas otras alternativas en donde puede ser empleado, siendo una de ellas la producción de adhesivos. El contenido nutricional de la PKC puede observarse en la Tabla 5 (Valores promedio para PKC obtenido mediante prensado de las almendras de la palma africana).

La producción mundial de aceite de palma y palmiste alcanzaron las 48 millones de toneladas en el 2008, casi un 30% de la producción mundial de aceites, seguidos por el aceite de soya, en segundo lugar con una producción mundial de 37 millones de toneladas, o sea el 23% de la producción mundial. Los mercados mundiales están controlados por Malasia e Indonesia, quienes tienen aproximadamente el 90% de la producción mundial. En Sur América, Colombia es el productor más grande de esta materia prima, lo cual lo hace un buen jugador en los mercados andinos.

No obstante a lo anterior, el cultivo de palma conlleva a problemas de deforestación, infertilidad de suelos con mínima recuperación y pérdida de biodiversidad, que preocupa a los países de la Unión Europea y potencialmente a pérdida de su valor comercial. Es por esto que el uso de subproductos con el PKC puede complementar la explotación del aceite de palma y palmiste, convirtiéndole en fuente de alto valor agregado, no solo para alimentación humana y animal, sino también como materia prima para usos industriales, dentro de ellos la producción de adhesivos para la industria de la madera.

<b>Composición Nutricional PKC</b>	
Materia seca, %	92
Proteína cruda, %	15
Fibra cruda, %	12
Extracto en éter (contenido de aceite), %	10
Cenizas, %	4
Extracto libre de nitrógeno, %	55
Calcio, %	0.25
Fosforo, %	0.5
Cobre, ppm	18

**Tabla 5.** Composición nutricional PKC

#### **2.4.2. Diferencias en composición de aminoácidos para algunas proteínas**

Las proteínas están conformadas por una mezcla de alrededor de 20 diferentes aminoácidos (*figura 4*). La mayoría de las proteínas contienen entre 100 y 500 residuos de aminoácidos. La composición y la cantidad relativa de los diferentes aminoácidos dan a las proteínas sus características. En la mayoría de las proteínas los aminoácidos hidrofílicos se encuentran en el interior de las proteínas, mientras que los más hidrofóbicos se encuentran en las partes externas de estas. Los aminoácidos son enlazados entre sí a través de enlaces covalentes en una estructura primaria, pero ellos también interactúan a lo largo de las cadenas del polímero a través de puentes de hidrógeno, puentes disulfuro, interacciones electrostáticas y de van der Waals, lo cual lo hacen a través de una estructura cuaternaria.

Los enlaces débiles son aquellos que son afectados en primera instancia, cuando se llevan a cabo tratamientos térmicos, mecánicos o químicos, lo cual genera que las cadenas del polímero se vuelvan más móviles. Cuando se aplica calor, un entrecruzamiento entre la lisina y la cisteína ocurre generalmente. Cuando se remueve el calor o el disolvente es eliminado los residuos de aminoácidos pueden formar nuevos enlaces y posteriormente una nueva estructura secundaria.

Cuando las proteínas son dispersadas en un solvente polar los residuos de aminoácidos del tipo hidrofílico y aquellos que se encuentran cargados se ubican en las afueras de la estructura y pueden reaccionar rápidamente con diferentes superficies. Este es uno de los motivos por lo que las proteínas se hacen interesantes para ser usadas como componentes en la formulación de adhesivos.

	NONPOLAR, HYDROPHOBIC	R GROUPS	POLAR, UNCHARGED	
Alanine Ala A MW = 89	$\begin{array}{c} ^- \text{OOC} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{H} - \text{CH} - \text{COO}^- \\   \\ \text{N} \text{H}_3^+ \end{array}$	Glycine Gly G MW = 75
Valine Val V MW = 117	$\begin{array}{c} ^- \text{OOC} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{CH} \begin{array}{l} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COO}^- \\   \\ \text{N} \text{H}_3^+ \end{array}$	Serine Ser S MW = 105
Leucine Leu L MW = 131	$\begin{array}{c} ^- \text{OOC} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} \begin{array}{l} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{COO}^- \\   \\ \text{N} \text{H}_3^+ \end{array}$	Threonine Thr T MW = 119
Isoleucine Ile I MW = 131	$\begin{array}{c} ^- \text{OOC} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{CH} \begin{array}{l} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{HS} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COO}^- \\   \\ \text{N} \text{H}_3^+ \end{array}$	Cysteine Cys C MW = 121
Phenylalanine Phe F MW = 131	$\begin{array}{c} ^- \text{OOC} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COO}^- \\   \\ \text{N} \text{H}_3^+ \end{array}$	Tyrosine Tyr Y MW = 181
Tryptophan Trp W MW = 204	$\begin{array}{c} ^- \text{OOC} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} / \text{C}_8\text{H}_6\text{N} \\ \backslash \text{H} \end{array} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{C} = \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COO}^- \\   \\ \text{N} \text{H}_3^+ \end{array}$	Asparagine Asn N MW = 132
Methionine Met M MW = 149	$\begin{array}{c} ^- \text{OOC} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_3 \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{C} = \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COO}^- \\   \\ \text{N} \text{H}_3^+ \end{array}$	Glutamine Gln Q MW = 146
Proline Pro P MW = 115	$\begin{array}{c} ^- \text{OOC} \\   \\ \text{CH} - \text{CH}_2 \\   \quad \backslash \\ \text{HN} - \text{CH}_2 \end{array}$		<b>POLAR BASIC</b> $\begin{array}{c} \text{NH}_3^+ - \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH} - \text{COO}^- \\   \\ \text{N} \text{H}_3^+ \end{array}$	Lysine Lys K MW = 146
Aspartic acid Asp D MW = 133	<b>POLAR ACIDIC</b> $\begin{array}{c} ^- \text{OOC} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} / \text{O} \\ \backslash \text{O} \end{array} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{N} \text{H}_2^+ = \text{C} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH} - \text{COO}^- \\   \\ \text{N} \text{H}_3^+ \end{array}$	Arginine Arg R MW = 174
Glutamine acid Glu E MW = 147	$\begin{array}{c} ^- \text{OOC} \\   \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} / \text{O} \\ \backslash \text{O} \end{array} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COO}^- \\   \quad \backslash \\ \text{HN} \quad \text{NH} \end{array}$	Histidine His H MW = 155

Figura 4. Los veinte aminoácidos más comunes

La composición de los aminoácidos en una proteína define características, tales como: polaridad, ionizabilidad y el punto isoeléctrico; pI, para un tipo particular de proteína. La tabla 6 muestra la composición de algunas harinas y proteínas, que son referenciadas en este trabajo. Los datos fueron recopilados de diferentes fuentes, tales como proveedores e información bibliográfica.

Composición de aminoácidos (g AA / 100 g proteína o 16 g de N) (Proteína = N x 6.25)								
Aminoácido	Harina de arveja	Harina de Soja	Harina de Trigo	Gluten de Trigo	Torta de semillas de colza	Harina de Maíz	Zeina	Torta de Palmiste*
Asp	10.5	11.9	4.1	-	6.8	6.0	4.7	3.63
Thr	3.7	5.1	2.7	2.5	2.4	3.7	2.7	2.75
Ser	4.4	5.4	4.7	-	1.4	4.8	5.7	4.11
Glu	16.6	19.7	34.9	36.0	35.5	24.1	20.7	16.80
Pro	5.6	4.8	11.6	11.0	10.0	4.7	11.7	3.31
Gly	4.4	4.4	3.6	-	17.2	2.5	1.7	4.17
Ala	4.5	4.3	3.1	5.5	1.6	8.3	13.4	3.83
½ Cys/Cys	0.3	0.8	2.5	1.9	-	1.7	0.6	1.13
Val	5.2	3.4	4.1	3.0	1.3	4.3	3.8	5.05
Met	0.9	0.8	1.5	3.3	1.3	2.7	0.4	1.75
Ile	3.8	4.9	3.7	6.0	7.0	3.8	3.7	3.22
Leu	6.4	6.8	7.0	(Ile+Leu)	4.0	15.4	19.4	6.07
Tyr	3.1	3.5	2.3	4.2	0.6	4.9	3.3	2.60
Phe	4.5	4.3	4.9	2.0	3.1	6.0	5.5	3.96
Lys	8.6	9.1	2.1	2.1	1.3	1.7	0.2	2.68
His	3.4	3.8	2.1	2.4	5.3	2.0	0.9	1.91
Trp	0.5	0.5	1.1	1.1	1.8	0.5	-	-
Arg	13.8	7.6	3.5	4.3	11.4	3.2	1.0	11.56
<b>Suma</b>	<b>100.2</b>	<b>100.2</b>	<b>99.5</b>	<b>85.3</b>	<b>112.0</b>	<b>100.3</b>	<b>99.4</b>	<b>78.53</b>

\* *Palm Kernel Cake* (Alimon, A. R. *The Nutritive Value of Palm Kernel Cake for Animal Feed*)

**Tabla 6.** Composición de algunos tipos de harinas y proteínas

## 2.5. MODIFICACIÓN DE PROTEÍNAS

Las proteínas pueden ser desdobladas por mecanismos físicos y químicos y pueden tener algunas reacciones químicas que permiten el entrecruzamiento y el crecimiento de las cadenas poliméricas, incluyendo reacciones de condensación.

### 2.5.1. Desnaturalización de proteínas

La desnaturalización es un cambio estructural de las proteínas o ácidos nucleicos, donde pierden su estructura nativa, y de esta forma su óptimo funcionamiento y a veces también cambian sus propiedades físico-químicas. Las proteínas se desnaturalizan cuando pierden su estructura tridimensional (conformación espacial) y así el característico plegamiento de su estructura.

La desnaturalización de las proteínas es necesaria, con el fin de lograr que los grupos activos de las proteínas, ocultos al interior de sus estructuras, se encuentren disponibles

para reaccionar. La mayoría de los grupos hidrofóbicos e hidrofílicos son inalcanzables cuando las proteínas se encuentran en su estado natural. La desnaturalización de las proteínas y el rompimiento de los enlaces disulfuro ayudan a desempacar las proteínas y a exponer los sitios activos de estas, lo cual incrementa la interacción con los puntos activos del sustrato. El rompimiento de los puentes disulfuro también baja la viscosidad de una dispersión o solución que contiene proteínas, como lo hace el uso de sales, lo cual minimiza las interacciones electrostáticas entre las moléculas de las proteínas.

El desenvolvimiento de las estructuras terciarias de las proteínas puede ocurrir a través de sin número de formas. Un ejemplo es por incremento del pH con hidróxido de sodio. Usando un pH ácido también puede ocurrir la desnaturalización de las proteínas. El uso de calor, solventes orgánicos, urea y detergentes tales como dodecil sulfato de sodio (SDS) y dodecil benceno de sodio sulfonado (SDBS), son algunos de los diferentes métodos, también como el tratamiento enzimático y la hidrólisis. Agentes reductores tales como sulfitos, pueden romper los enlaces inter e intramoleculares del tipo disulfuro.

### **2.5.2. Entrecruzamiento de proteínas**

Una de las formas empleadas para incrementar la resistencia al agua para adhesivos a base de proteínas es mediante el uso de agentes entrecruzantes. Aldehídos, tales como el formaldehído, glutaraldehído y el glioxal, promueven el entrecruzamiento inter e intramolecular en las proteínas y aminoácidos. Otros ejemplos de entrecruzantes comunes son el almidón di-aldehído, los isocianatos y las carbodi-imidas.

#### **2.5.2.1. Formaldehído**

El formaldehído o metanal es un compuesto químico, más específicamente un aldehído (el más simple de ellos) es altamente volátil y muy inflamable, de fórmula  $H_2C=O$ . Se obtiene por oxidación catalítica del alcohol metílico. A temperatura normal es un gas (en C.N.P.T.) incoloro de un olor penetrante, muy soluble en agua y en ésteres. Las disoluciones acuosas al  $\approx 40\%$  se conocen con el nombre de formol, que es un líquido incoloro de olor penetrante y sofocante; estas disoluciones pueden contener alcohol metílico como estabilizante. Puede ser comprimido hasta el estado líquido; su punto de ebullición es  $-21\text{ }^\circ\text{C}$ .

El formaldehído es el compuesto químico más comúnmente usado como agente entrecruzante en películas de proteínas. Este reacciona con los grupos amino primarios y con los grupos sulfhidrónicos en las proteínas. La red de proteína se encuentra fortalecida a través de enlaces covalentes, tales como puentes metileno, los cuales mejoran la resistencia a la tracción de la película, así como su tenacidad y elongación. Este también disminuye la solubilidad en agua. Las películas pueden ser tratadas con formaldehído antes de la aplicación, o después mediante inmersión o exposición al vapor.

El problema con el formaldehído radica en su toxicidad y a que puede ser emitido al ambiente cuando es usado en adhesivos empleados para la elaboraci3n de muebles y empaques. Esta es la principal raz3n por la que fabricantes como Casco Adhesives, est3n trabajando para encontrar un entrecruzante amigable con el ambiente que pueda reemplazar el formaldehído en adhesivos y otros productos qu3micos.

#### **2.5.2.2. PAAE**

La poli-amino-amido-epiclorhídrida (PAAE) es un entrecruzante que posee un grupo azetidinio reactivo, el cual puede formar enlaces con los grupos amino y carboxílicos presentes en las proteínas también como con el agua. Su estructura vertebral est3 conformada por poli-amino-amida.

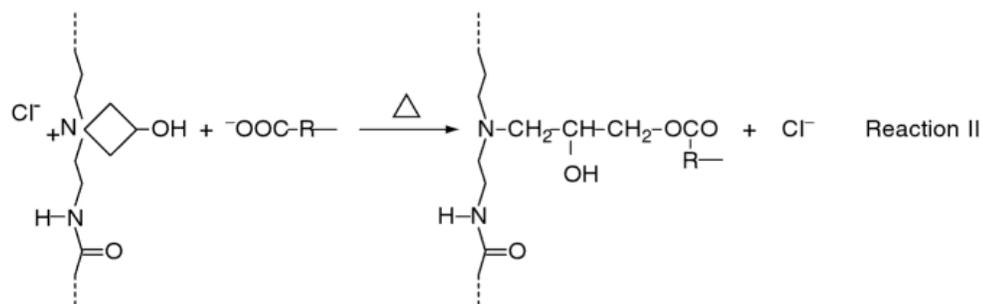
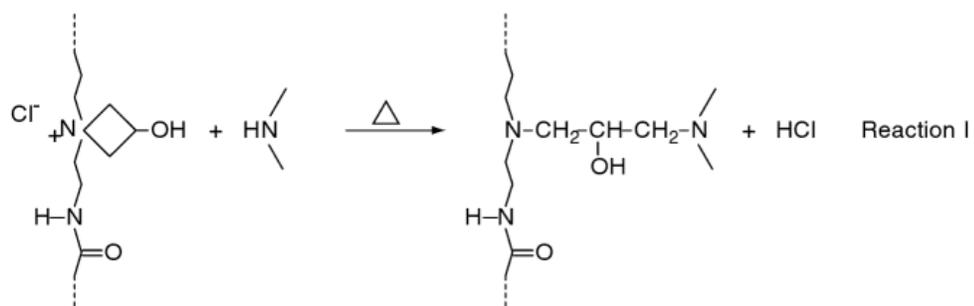
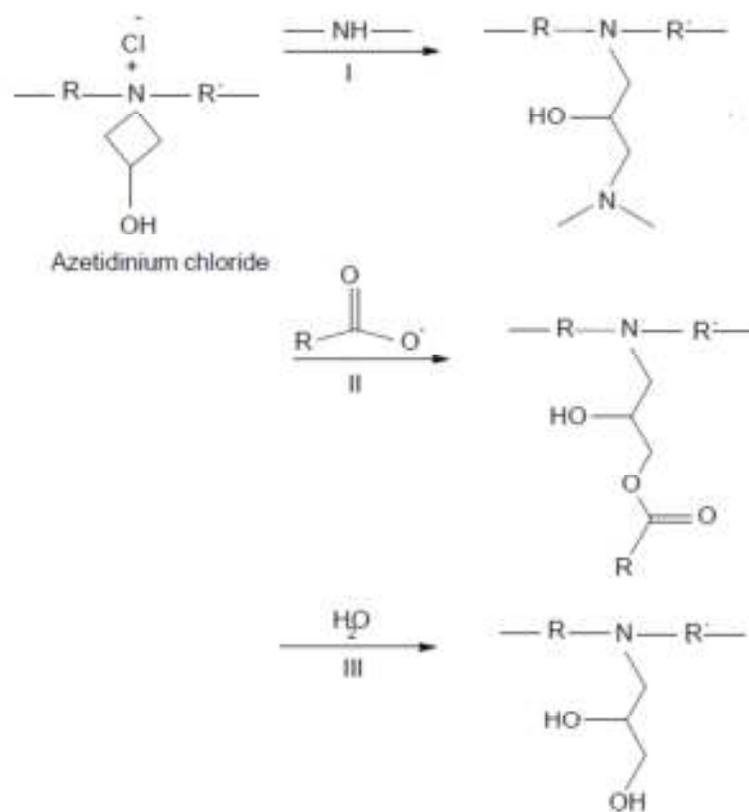
La reactividad de las resinas de PAAE es m3s alta con los grupos amino, seguida por los grupos carboxílicos. Este puede probablemente tambi3n reaccionar con el agua, pero la reacci3n es muy lenta. El esquema de reacci3n se ilustra en la figura 5.

La reactividad de la PAAE con la prote3na se ve influenciada por el pH del medio de reacci3n, aunque para el caso de la prote3na de soya, a valores bajos de pH, la reacci3n de la PAAE con los grupos amino y carboxílicos de las proteínas no se ve muy afectada. Algunas de las interacciones de la PAAE y la SPI se muestran en la figura 6.

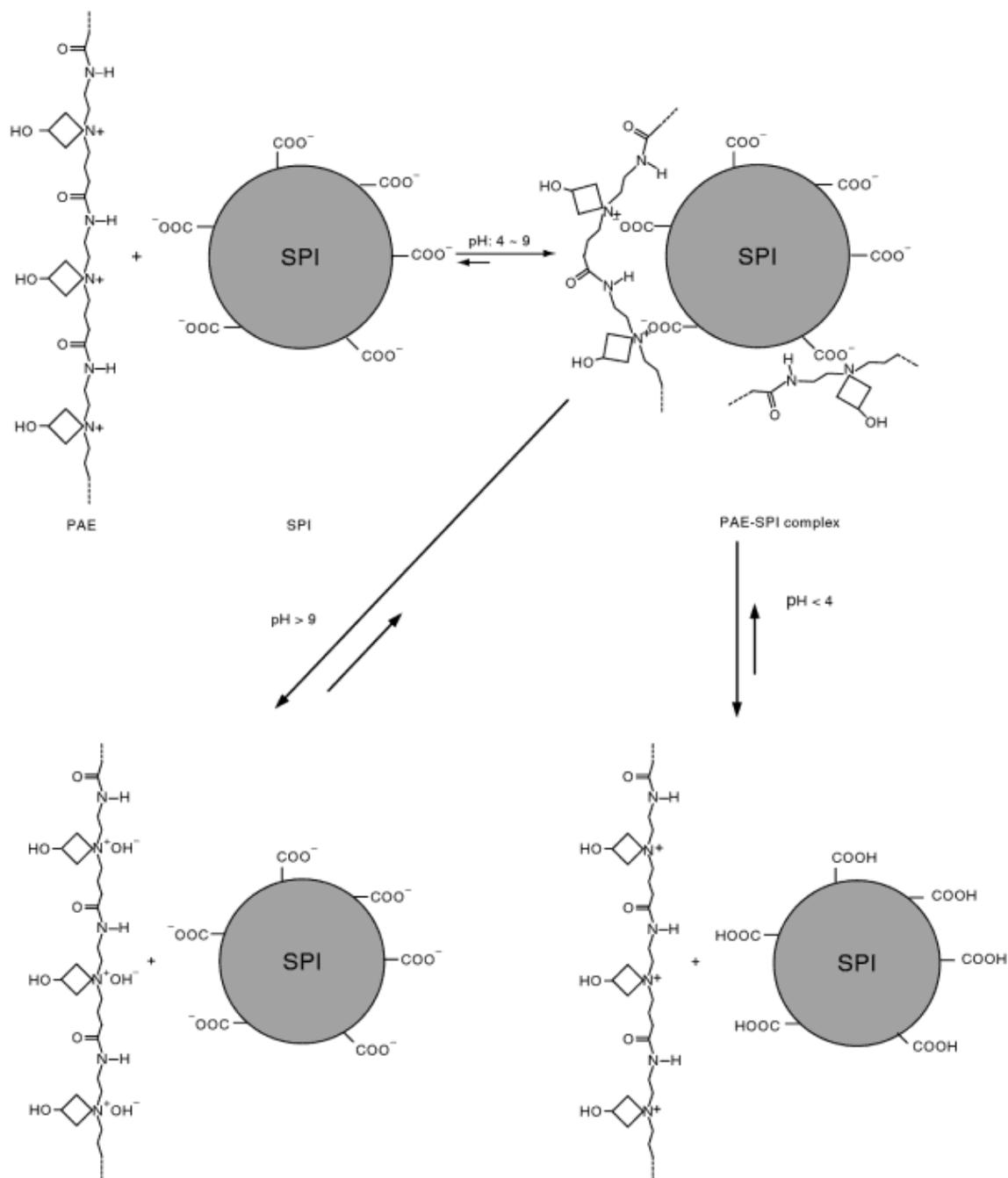
La PAAE no reacciona con los grupos carboxílicos neutros ( $\text{RCOOH}$ ), los grupos amino protonados ( $\text{RNH}_3^+$ ) y los grupos amino ( $\text{R}_2\text{NH}_2^+$ ).

Para el caso de la SPI, cuando el pH disminuye, los grupos amino son protonados, la histidina tiene el m3s bajo punto isoeléctrico,  $\sim 6.5$ , para los amino3cidos cargados positivamente, la cantidad de grupos carboxílicos ani3nicos ( $\text{RCOO}^-$ ) disminuye y, por ende, la eficiencia de la reacci3n qu3mica baja.

Debido a lo anterior, las interacciones de acomplejamiento i3nico son las principales razones para que el pH genere un efecto sobre las propiedades de adhesi3n.



**Figura 5.** Reactividad de PAEE con grupos amino, grupos carboxílico y agua



**Figura 6.** Interacciones de SPI con grupos azetidinio de la PAEE, en diferentes condiciones de pH (Zhong, Z., et al., 2007)

### 2.5.2.3. Ácido Cítrico

El ácido cítrico (figura 7) es un ácido orgánico débil, el cual posee 3 grupos carboxílicos y un grupo alcohol. Debido a su naturaleza ácida, existe una gran probabilidad de reacción entre este ácido y los grupos amino de las proteínas, permitiendo la formación de enlaces, que asociados a su funcionalidad (3 grupos carboxílicos) permite el entrecruzamiento en la etapa de curado químico, necesaria para la generación de un buen adhesivo.

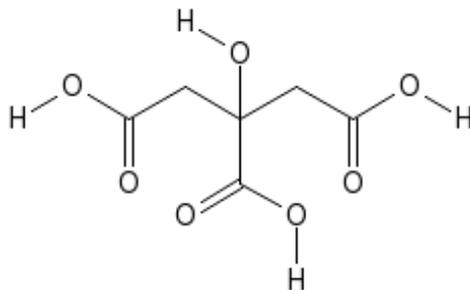


Figura 7. Ácido Cítrico

## 2.6. MEDIOS DISPERSANTES EMPLEADOS EN LA FORMULACIÓN DE ADHESIVOS A BASE DE PROTEÍNAS

Existen un gran número de medios dispersantes empleados en la formulación de adhesivos proteínicos, incluyendo algunas dispersiones en emulsión producidas a partir de poli-vinil-alcohol, ácido acrílico, poli-vinil acetato monómeros vinílicos, acrílicos, entre otros. Algunos estudios con PEAA (polyethylene acrylic acid copolymer) han mostrado excelentes resultados en comparación con otros estudios con ácido acrílico, polivinil acetato y alcohol polivinílico (Henning, 2009).

Debido a la naturaleza de los grupos amino y carboxílicos que constituyen las estructuras primarias de los aminoácidos que conforman las proteínas, se puede hacer uso del valor del punto isoelectrico (punto de neutralización eléctrica en donde la proteína es insoluble) para determinar condiciones de pH en las que pueden dispersarse, así como la selección de algunos agentes de dispersión del tipo ácido o básico, para alejar el estado del medio dispersante del punto isoelectrico en donde se presenta la insolubilidad.

Debido a lo anterior, el uso de soluciones de baja concentración de hidróxido de sodio y ácido cítrico pueden ser empleadas como medios dispersantes, dependiendo del punto isoelectrico de la proteína a estudiar. Es preciso mencionar que el uso de soluciones de ácido cítrico se considera por la posibilidad que tiene este ácido de actuar como agente de entrecruzamiento en la formulación de adhesivos.

De igual forma, el uso de agua desionizada puede ser considerado con proteínas que no tengan problemas de dispersión por sus valores del punto isoelectrico.

## 2.7. MÉTODOS DE FABRICACIÓN DE TABLEROS AGLOMERADOS DE PARTÍCULAS

En forma general, el procedimiento empleado para la elaboración de tableros aglomerados de partículas (*figuras 8, 9 y 10*) a nivel industrial, consiste en:

- Producción de chips o astillas, empleando los troncos de la madera.
- Secado de astillas: La humedad puede variar y alcanza valores superiores al 70% antes de entrar al secador.
- Secado: Hasta alcanzar valores alrededor del 10%.
- Clasificación por tamaños: Uso de cribas y zarandas. Las partículas más finas son usadas en la capa externa y las más gruesas en la capa interna.
- Impregnación de adhesivo: Los chips se impregnan con una resina urea formaldehído, en la mayoría de los casos, en conjunto con catalizadores y aditivos para disminuir tiempos de prensado, aumentar resistencia a la humedad, mejorar el acabado superficial, etc...
- Formación de colchón o mat: las partículas impregnadas de resina se colocan una sobre otra, sobre una banda sin fin, con el fin de darle forma al tablero.
- Prensado: El tablero es ingresado en una prensa en caliente a una temperatura alrededor de los 180°C, y es sometido a un ciclo de prensado (Presión vs. Tiempo).
- Enfriamiento: Después del prensado los tableros son enfriados progresivamente hasta alcanzar temperatura ambiente. Con esta etapa se pretende evitar que los adhesivos se degraden al estar sometidos a altas temperaturas por tiempos prolongados.
- Acabado: Finalmente, los tableros son cortados y lijados hasta alcanzar el espesor deseado, así como una buena apariencia.



**Figura 8.** Tableros Aglomerados de Partículas con diferentes calibres

Para el caso de tableros aglomerados fabricados con dispersiones de proteína, debe considerarse una etapa extra de secado, previa al prensado y posterior a la etapa de impregnación de adhesivo. Esta etapa es necesaria con el fin de evitar formación de ampollas durante el prensado del tablero, generadas por una alta humedad.

Esta etapa extra de secado es generada por la alta humedad que tienen los chips impregnados, como consecuencia de los bajos niveles de sólidos que puede alcanzarse al trabajar con dispersiones de proteínas y considerando los niveles de proteína base chips secos que deben emplearse para alcanzar buenas propiedades mecánicas.

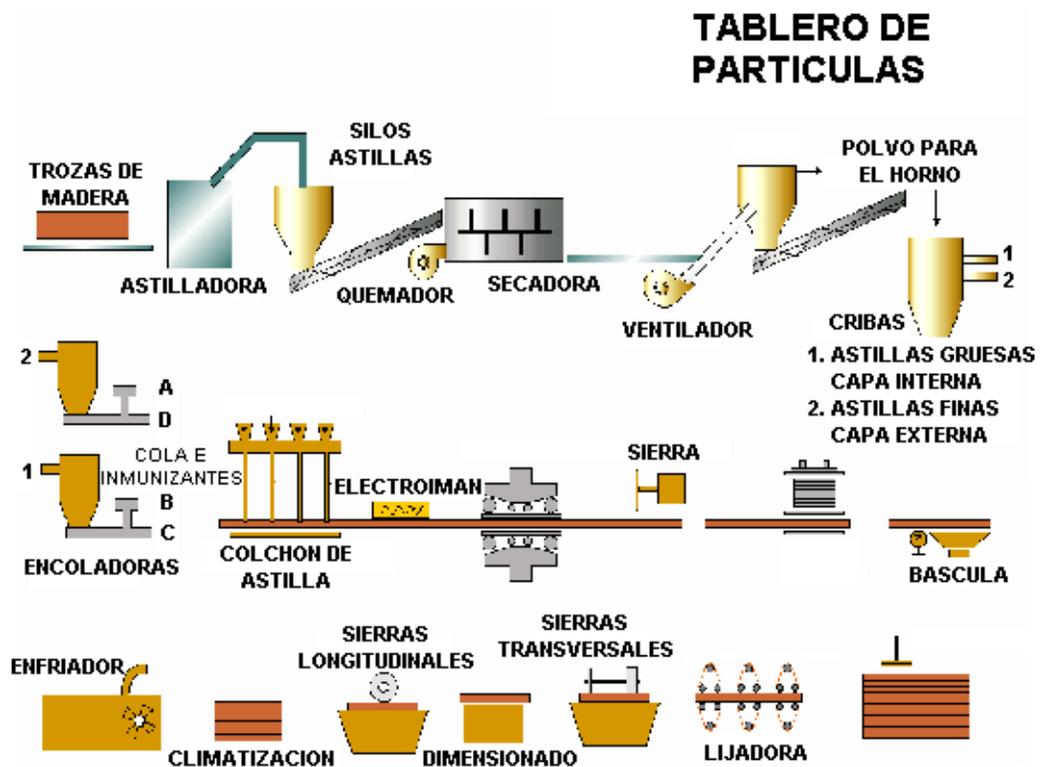
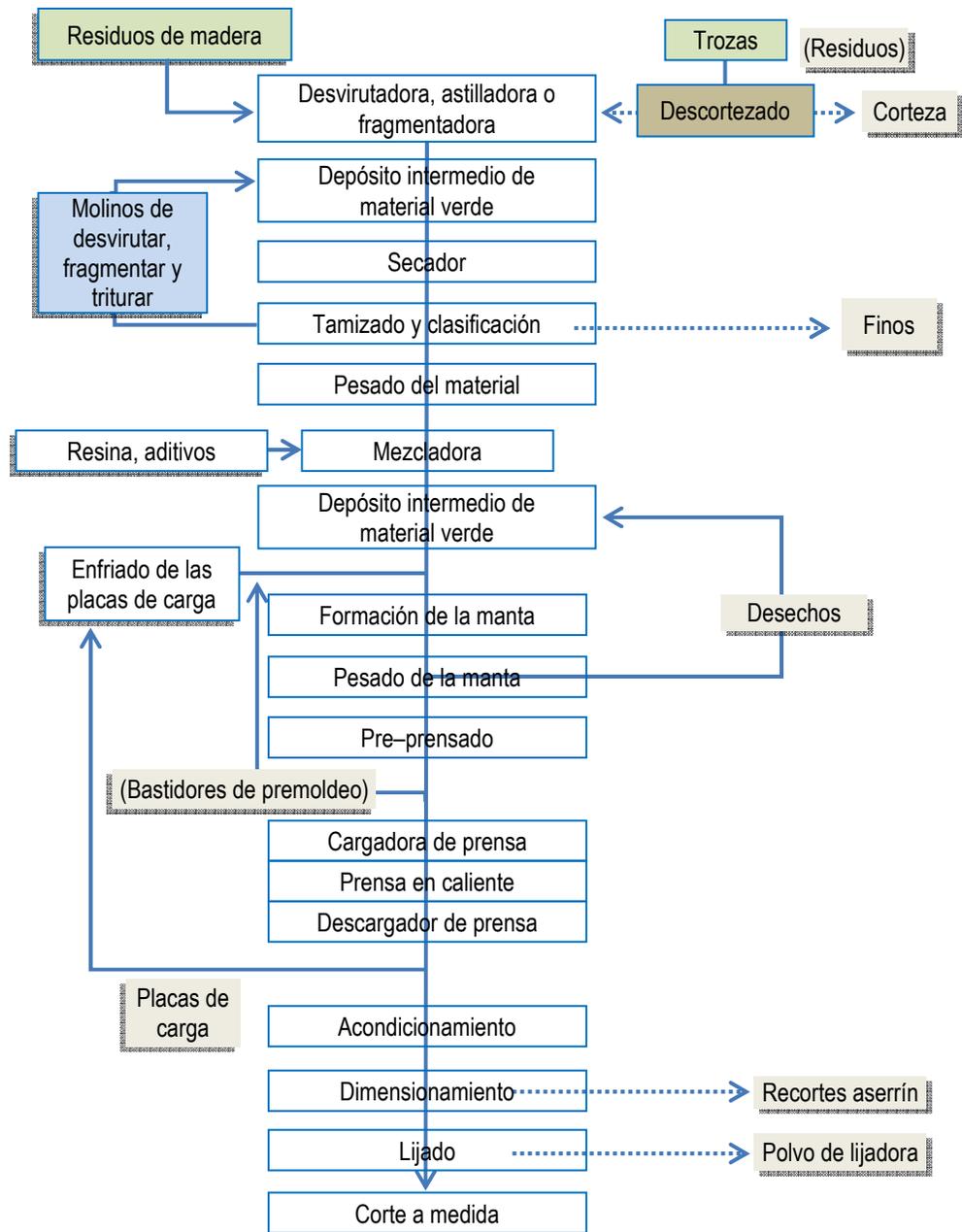


Figura 9. Proceso de elaboración de tableros aglomerados



**Figura 10.** Descripción proceso de fabricación de tableros aglomerados de partículas

## **CAPÍTULO 3**

# **MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN**

### **3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN**

Dentro de los métodos de caracterización de tableros más comunes se encuentran los análisis de propiedades mecánicas, principalmente el análisis de la resistencia a la tracción, o enlace interno (IB), resistencia a la flexión (análisis a tres puntos), y resistencia al tornillo (en los cantos y en las caras).

Existen diversos métodos de análisis para la caracterización de emisiones en tableros aglomerados con resinas Urea – Formaldehído, incluyendo métodos de acuerdo a normas ANSI, JAS, EN e ICONTEC.

Para el análisis de la resistencia a la humedad se encuentran diversas normas, siendo una de las más comunes la EN 317, en la cual se analiza la resistencia a la humedad mediante hinchamiento en el espesor después de una inmersión en agua fría por 24 horas.

En este trabajo se determinaron como variables respuesta el IB, enlace interno y el TS, hinchamiento en espesor, de acuerdo a las normas EN 319 y 317, respectivamente.

#### **3.1. ANÁLISIS DE PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE LAS DISPERSIONES**

##### **3.1.1. Viscosidad**

La viscosidad de las dispersiones se determinó mediante un viscosímetro Brookfield tipo LVT a 25°C, 20 R.P.M. y con spin N°2.

##### **3.1.2. Contenido de no volátiles**

El contenido de sólidos o de no volátiles se determinó mediante pérdida de peso en una estufa a 120°C por un tiempo de 2 horas. Cada muestra se analizó por triplicado, y la cantidad usada en cada prueba fue de 2 g.

#### **3.2. ANÁLISIS MECÁNICO DE TABLEROS**

##### **3.2.1. IB: Norma SS – EN 319**

Los análisis de IB se llevarán a cabo mediante una máquina Universal marca Thwing Albert referencia QC 3A y de acuerdo a la norma EN 319 (*Figura 11*).



**Figura 11.** Maquina Universal

### **3.3. PRUEBAS DE RESISTENCIA A LA HUMEDAD EN TABLEROS**

#### **3.3.1. TS: Norma SS – EN 317**

Con el fin de analizar la resistencia a la humedad de los tableros fabricados se realizarán pruebas de inmersión en agua fría por 24 horas, de acuerdo a la norma EN 317.

Paralelamente se analizará la densidad de las probetas, así como su humedad y espesor, con el fin de tener una correlación con los resultados en IB y TS.

El tiempo de secado de los chips antes del prensado también será registrado.

**CAPÍTULO 4**  
**CARACTERIZACIÓN Y OBTENCIÓN**  
**DE FUENTES PROTEÍNICAS VEGETALES**  
**COMERCIALMENTE DISPONIBLES**

#### 4. CARACTERIZACIÓN Y OBTENCIÓN DE FUENTES PROTEÍNICAS VEGETALES COMERCIALMENTE DISPONIBLES.

##### 4.1. FUENTES DE PROTEÍNA DE ORIGEN LOCAL

Aunque en Sur América existen diversas fuentes proteínicas, su explotación a nivel industrial aun no es grande.

Dentro de las posibilidades existentes, se encuentran dos de gran volumen y con alto potencial para su explotación industrial en Colombia, debido a que otras como el maíz, el sorgo, el banano y la caña de azúcar no poseen altos contenidos de proteína y su principal explotación se hace para el sector alimentario.

La torta de palma y el café poseen un alto potencial de explotación a nivel industrial, debido a las altas existencias de plantaciones y a sus contenidos de proteína.

En el caso de la torta de palmiste, puede presentarse un conflicto a futuro en relación con necesidades alimentarias, sin embargo, en el caso del café, las proteínas no son asimilables por el hombre y animales del tipo vacuno, porcino y caprino, principalmente por su complejidad. No obstante, en el caso del café, el problema radica en la inexistencia de centros de acopio de la pulpa, y un mal manejo que genera descomposiciones y fermentaciones si no se tratan a tiempo debido a la presencia de carbohidratos y bacterias. En el caso de la torta de palmiste, organizaciones como INDUPALMA comercializan Torta de Palmiste para alimentación de ganado vacuno en Colombia.

##### 4.1.1. Torta de palmiste: Subproducto de la producción de aceite de palma y palmiste.

La torta de palmiste está conformada principalmente por carbohidratos, proteínas, fibras y grasas vegetales. A continuación se presenta la información nutricional de la Torta de Palmiste ofrecida por INDUPALMA en Colombia.

Características	Valor
Calorías	359,02 Kcal./100
Carbohidratos	47 +/- 2%
Grasa	7.5 – 10.5%
Proteína	12.5 – 14.5%
Fibra Cruda	20 – 30%

Fuente: Indupalma. [http://www.indupalma.com/documentos/186\\_Torta.pdf](http://www.indupalma.com/documentos/186_Torta.pdf)

**Tabla 7.** Propiedades Torta de Palmiste

Con el fin de utilizar la proteína de la torta de palmiste, se plantearon dos opciones para su estudio. En ambos casos se procedió con la extracción del aceite residual de la torta empleando un equipo soxhlet para extracción líquido-sólido. La extracción del aceite residual es vital con el fin de evitar interferencias en la producción del adhesivo. En una primera etapa la torta de palmiste fue molida para mejorar la eficiencia de la extracción. El solvente empleado en esta extracción fue Isopropanol y el procedimiento empleado consistió en extracción por 10 horas a temperatura de ebullición. Finalmente el producto resultante fue secado en una estufa por 2 horas a 85°C, con el fin de extraer las trazas de solvente (Bono, A; et al., 2010).



**Figura 12.** Proceso de desengrasado de Torta de Palmiste

Previo a la etapa de extracción de la proteína en medio básico, se realizó una molienda de la torta desengrasada (Figura 12), hasta obtener un producto pasante malla 100 serie Tyler. Posterior a la molienda, se procede a la extracción de la proteína de la torta de palmiste, para lo cual se realiza una dispersión en NaOH al 0.1M, empleando una relación de 50:1 v/w de NaOH 0.1M: Torta de Palmiste sin aceite. El tiempo de agitación fue de 2 horas a temperatura ambiente. Posterior a la extracción en medio alcalino, se realizó una centrifugación a 1000 RPM por 10 minutos. El residuo sólido producido después de la centrifugación fue retirado mediante filtración. Las proteínas presentes en el líquido sobrenadante generado después de la centrifugación fueron precipitadas ajustando el pH hasta un valor de 3.5 (punto isoeléctrico) empleando ácido clorhídrico 1M. Para facilitar la separación de las proteínas se realizó una centrifugación a 1000 RPM por 10 minutos. La proteína precipitada (Figura 13) fue lavada con agua destilada y secada a 95°C por 2 horas (Abd Manaf, 2008) (Arifin B et al., 2009).



**Figura 13.** Torta de Palmiste desengrasada y proteína de palmiste

#### 4.2. CARACTERIZACIÓN DE FUENTES PROTEÍNICAS DISPONIBLES.

Para complementar la caracterización de las proteínas, se realizó una caracterización mediante análisis de nitrógeno, empleando un equipo Kjeldall.

Los resultados se muestran a continuación (Tabla 8) y serán los empleados para calcular los niveles de proteína base chips secos cuando se establezcan los factores de encolado para los tableros a fabricar.

Nivel de Proteína / Fuente de Proteína	SPI	WG	PKP
Nivel de Proteína calculado mediante análisis Kjeldall (%N x 6.25)	90.13% (14.42% of N)	69.75 % (11.16% of N)	70.94 % (11.35% of N)
<p><b>SPI:</b> Proteína de Soya Aislada SOYPRO 900 de Qingdao Crown Imp. &amp; Exp. Corp. Ltd.  <b>WG:</b> Gluten de Trigo de Bell Chem International.  <b>PKP:</b> Proteína de Palmiste obtenida en el laboratorio.</p>			

**Tabla 8.** Contenido de proteína y de nitrógeno de las fuentes de proteína a usar

##### 4.2.1. Puntos Isoeléctricos de las proteínas

La importancia del punto isoelectrico radica en conocer los valores de pH en los cuales se pueden preparar dispersiones con diferentes fuentes de proteínas sin obtener problemas por viscosidad , estabilidad o facilidades de dispersión debido a que existe un desbalance de cargas, que en el punto isoelectrico al estar la carga neta en cero en la superficie del cuerpo de la proteína (Zhong et al., 2007) no permite generar una dispersión reológicamente estable, debido a que en el punto isoelectrico la proteína precipita y sería necesario preparar una dispersión física para alcanzar la dispersión de un sólido en agua

- SPI: 4.2 – 4.6 (Zhong et al., 2007)
- WG: 6.9 – 7.2
- PKP: 3.4 – 3.7 (Alimon, A.R.)

Para el caso de las proteínas, pH's por debajo del punto isoelectrico generan una carga neta positiva, las moléculas de SPI cargadas positivamente se repelen mutuamente y como consecuencia la SPI se disuelve en agua. En pH's por encima del punto isoelectrico la carga neta de la SPI es negativa y como consecuencia la SPI se disuelve en agua.

Los pH's de las dispersiones estudiados se muestran en la Tabla 9.

Proteína /Agente Dispersante	Ácido Cítrico 0.05 M	NaOH 0.1M	Agua Desionizada
<b>SPI</b>	3 – 3.5	9 – 9.5	6.8 – 7.2
<b>WG</b>	3 – 3.5	9 – 9.5	6.8 – 7.2
<b>PK</b>	2.8 – 3.2	8.5 – 9.5	6.4 – 6.8

**Tabla 9.** pH's de dispersiones preparadas con diferentes fuentes proteínicas

#### **4.3. IDENTIFICACIÓN DE PROVEEDORES DE PROTEÍNA A ESCALA INDUSTRIAL.**

Uno de los principales países explotadores de proteína de Soya es la China, en donde existen diversos proveedores de SPI, con un grado mínimo del 90% de proteína. El principal uso de esta materia prima está en el sector alimentario.

La empresa Qingdao Crown Imp. & Exp. Crop. LTD trabaja con la empresa Roquette y suministra la referencia Soy Pro 900, principalmente en Europa.

En Brasil la empresa Cargill, comercializa su referencia Soy Flour para la producción de paneles de madera. Este producto está elaborado a base de proteína de soya y se comercializa en estado sólido.

Aunque la proteína proveniente de la torta de palma y palmiste aún no se explota industrialmente, si existen algunas investigaciones en donde se pretende analizar esta materia prima. Inclusive la torta en sí misma para la producción de tableros aglomerados de partículas (Bono, et al., 2010).

En la actualidad existen un sin número de compañías que comercializan gluten de trigo principalmente para la industria alimenticia. Bellchem International en Medellín es una de ellas.

**CAPÍTULO 5**  
**ESTUDIO DE LOS FACTORES DE DISPERSIÓN**  
**DE PROTEÍNAS EN MEDIO ACUOSO**

## **5. ESTUDIO DE LOS FACTORES DE DISPERSIÓN DE PROTEÍNAS EN MEDIO ACUOSO**

### **5.1. AGENTES DISPERSANTES.**

Con cada una de las proteínas seleccionadas (Soy Pro 900, Gluten de Trigo, Proteína derivada de la torta de palmiste) se trabajarán en tres medios de dispersión:

- Agua
- NaOH 0.1 M
- Ácido Cítrico 0.05 M

Para el caso del gluten de trigo no se empleó agua como medio dispersante debido a que no es posible su mezcla física.

Las concentraciones máximas permitidas se presentaron en el numeral 4, y los resultados son consistentes con los valores del punto isoelectrico para cada una de las proteínas evaluadas.

### **5.2. PRESERVATIVOS**

Con el fin de conservar las dispersiones en un medio acuoso se adicionaron a las formulaciones de los adhesivos una mezcla de dos agentes preservantes:

**PREVENTOL P840N:** 2-Bromo-2-Nitro-1,3-propanediol + Isothiazolinones

**PREVENTOL BIT20N:** Benzisothiazolinon al 20%

Ambos productos con suministrados por la empresa LANXESS.

### **5.3. SISTEMAS Y PARÁMETROS DE DISPERSIÓN**

#### **5.3.1. Velocidades de agitación**

La velocidad empleada para la preparación de las dispersiones fue fijada en un valor estándar de 200 RPM. El equipo empleado es un motor IKA, el cual contiene control de velocidad ajustable.

#### **5.3.2. Configuración geométrica de recipientes y agitadores.**

Las dispersiones fueron preparadas en un recipiente cilíndrico con capacidad de 1 L. El agitador utilizado para la dispersión consiste en un juego de 4 aspas a 90° con configuración en media luna.

### **5.3.3. Tiempo**

Todas las dispersiones fueron preparadas en un tiempo de 3 horas y no se estudió el efecto del tiempo sobre el IB y el TS.

Khosravi et al. (2010) han estudiado el efecto de los tiempos de dispersión sobre las propiedades en IB y TS de tableros de partículas elaborados con dispersiones a base de SPI y WG, encontrando que para el caso de la SPI mayores tiempos de dispersión, mejoran los valores en IB del tablero y que para el caso del WG no existen mayor influencia en los tiempos de dispersión sobre los valores de IB.

### **5.3.4. Temperatura**

Todas las dispersiones fueron preparadas a una temperatura promedio de 25°C. El control de la temperatura se realizó mediante un baño termostático (Baño maría con termostato).

Khosravi et al. (2010) han estudiado el efecto de diferentes temperaturas de dispersión sobre las propiedades en IB y TS de tableros de partículas elaborados con dispersiones a base de SPI y WG, encontrando que para el caso de SPI, no existe un efecto de la temperatura sobre el IB y el TS, sin embargo para el caso de WG, menores temperaturas parecen ser beneficiosas.

**CAPÍTULO 6**  
**AGENTES DE ENTRECruzAMIENTO**  
**PARA LA RETICULACIÓN DE**  
**LAS PROTEÍNAS DISPERSADAS**

## 6. AGENTES DE ENTRECruzAMIENTO PARA LA RETICULACIÓN DE LAS PROTEÍNAS DISPERSADAS

### 6.1. POLI-AMINO-AMIDO-EPICLORHIDRINA: PAAE

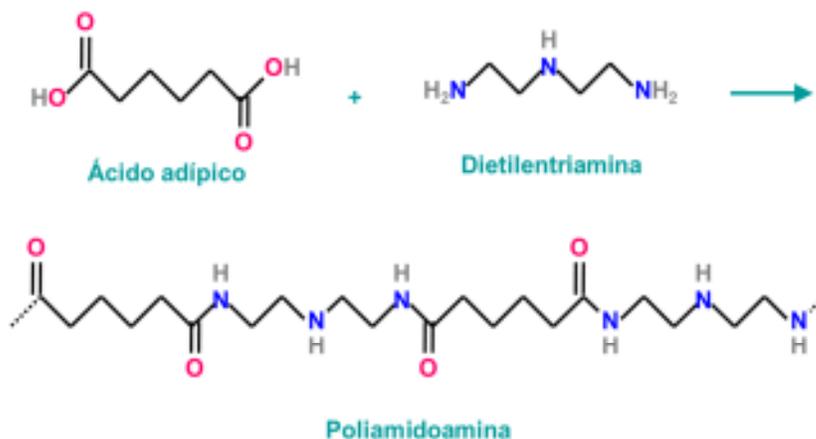
La PAAE, es usada en la actualidad como agente para mejorar la resistencia en húmedo del papel y es un polímero comercializado ampliamente en el mercado papelerero.

Compañías como ASHLAND y EKA Chemicals (AkzoNobel), comercializan estos productos actualmente.

La PAAE estudiada en este trabajo corresponde a la referencia comercial WS 125, la cual contiene un 25% de PAAE en una solución acuosa, y fue sintetizada en el laboratorio de Interquim S.A.

La PAAE consiste en un polímero de Ácido Adípico, Amino Etil Piperazina, DETA (Dietilentriamina) y Epiclorhídrida.

La primera etapa de producción consiste en la producción de la PAA, poliamidoamina (PAA, Figura 14), y posteriormente una reacción con epiclorhídrida (ECH) para la producción de la PAAE (Figura 15).



**Figura 14.** Reacciones para producción de poli-amido-amino

Normalmente la PAAE presenta un color rosado o anaranjado, que cambia a amarillo después de algunos días, y finalmente a un color rojizo durante el envejecimiento, debido a que en pH's ácidos las aminas generan productos de oxidación de color intenso que incluso son visibles a muy baja concentración.

Hoy en día existen compañías que están produciendo epiclorhídrida a partir de la glicerina subproducto del proceso productivo del biodiesel, lo cual hace a este tipo de resinas más

atractivas desde el punto de vista ambiental y de sostenibilidad.

La PAAE posee grupos funcionales del tipo azetidinio, clorhidrina y amino, que pueden reaccionar con los grupos amino y carboxílicos de las proteínas, producidos cuando se rompen los enlaces peptídicos de estas (Figura 16).

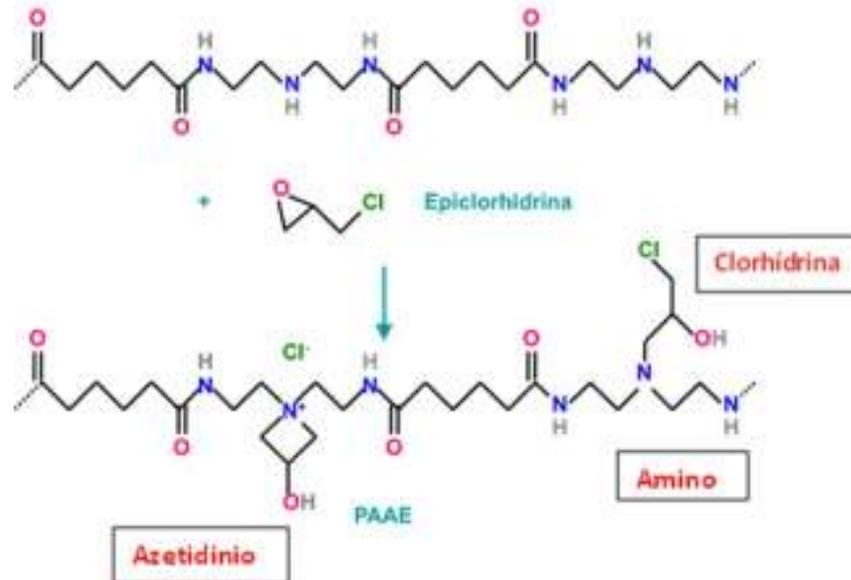


Figura 15. Reacciones entre PAA y ECH para producción de PAAE

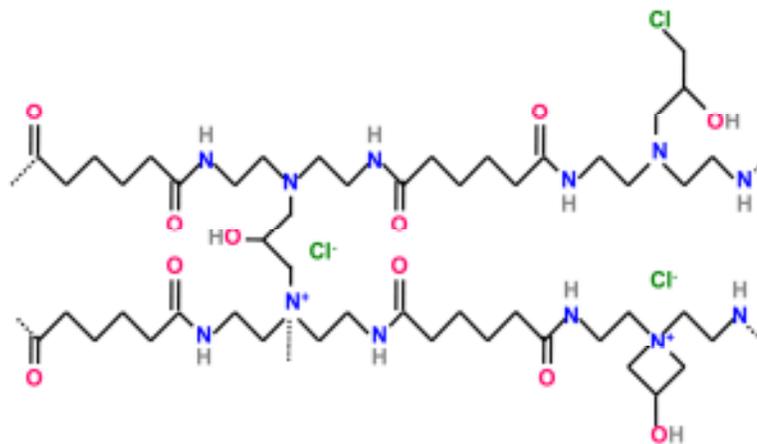


Figura 16. PAAE con entrecruzamiento parcial

## 6.2. INTERACCIONES ENTRE PAAE Y PROTEÍNAS

Existen varias interacciones entre los aminoácidos de las proteínas y los grupos funcionales de la PAAE.

Las interacciones electrostáticas son una de las principales, y aunque son débiles ayudan a direccionar las reacciones que permiten la formación de enlaces covalentes. Estas interacciones dependen del pH y no son muy importantes en relación con la concentración de la PAAE en el sistema de estudio. En sistemas en donde la concentración es muy baja, estas interacciones cobran fuerza en relación con la interacción que se da con otros grupos funcionales, como los hidroxilos de la celulosa cuando se usan como agentes para mejorar la resistencia en húmedo del papel.

Las reacciones nucleofílicas entre los grupos funcionales de las proteínas y los grupos funcionales de la PAAE se favorecen en pH's básicos, al igual que las reacciones de entrecruzamiento propias de la PAAE.

En las tablas de los numerales 6.2.1 a 6.2.3 se muestran los valores de la carga iónica en función del pH para las diferentes fuentes de proteína estudiadas.

Al comparar la tabla 10 con la tabla 11, se aprecia que las mayores concentraciones molares de Lisina, Histidina y Arginina en la SPI, generan un valor de meq/g mayor para esta proteína en comparación con el WG para un pH igual a 3.0.

Los valores de la carga iónica en meq/g presentados en las tablas 10, 11 y 12, están determinados por las concentraciones de los diferentes amino ácidos en cada proteína y en función de los aportes que hacen sus grupos funcionales en cada valor de pH.

El método de preparación del tablero favorece las interacciones electrostáticas, genera alto contacto y facilita las reacciones nucleofílicas

La carga coloidal (o carga eléctrica de una sustancia, que en este caso es del tipo polimérico), para la PAAE es positiva por lo que se facilitan las interacciones con sustancias aniónicas (la PAAE comercial tiene pH's entre 3 y 4). Los mayores valores de carga iónica se muestran para las diferentes proteínas a pH's de 9.0, por lo que se esperarían mejores propiedades en el tablero al usar NaOH 0.1M como agente dispersante.

No sólo la carga iónica de las proteínas y la carga coloidal de la PAAE son importantes, la cantidad de meq/g de nucleófilos presentes en la proteína también influencia la reactividad del sistema y en el caso de menores pesos moleculares también se mejora la reactividad.

Una de las principales fuentes de carga positiva en la PAAE son los grupos azetidinio. Estos grupos reaccionan más fácilmente entre la PAAE por ser este un polímero de bajo peso molecular, aunque también tienen la opción de reaccionar con los grupos funcionales de la proteína, mejorando la posibilidad de reacción si existe alguna

interacción, siendo la más inmediata la del tipo electrostática. Estos grupos dan carga coloidal positiva, por lo que si la PAAE es más rica en azetidinos se favorecen las interacciones con sistemas aniónicos, aumentando la reactividad. En el caso de la WS 125, PAAE, el 75% de los grupos funcionales son del tipo azetidinio y dan carga coloidal positiva y el 25% son clorhidrina y aunque no dan carga coloidal si se activan en medio alcalino para generar reacciones nucleofílicas. Las clorhidrinas ayudan al entrecruzamiento de las proteínas, al reaccionar con sus grupos funcionales.

En el sistema de estudio existe un exceso de nucleófilos provenientes de la proteína cuando se usan relaciones de 100 partes de dispersión de proteína por 10 partes de PAAE.

Zhong (2007) encontró que dependiendo de la relación de SPI a PAAE existe una interacción de los grupos carboxílicos de la proteína con los grupos azetidinio de la PAAE liderando la formación de complejos insolubles y que poseen sus propios valores de punto isoelectrico.

Los porcentajes molares de azetidinio pueden ser calculados mediante un análisis por  $^{13}\text{C}$ -NMR con base al siguiente procedimiento (ver Figura 17 para identificación de los picos en el espectro observado por  $^{13}\text{C}$ -NMR):

- Obtención de espectro de  $^{13}\text{C}$ -NMR con un equipo mínimo de 400 MHz, con una sonda de 10 mm BB y  $\text{D}_2\text{O}$  en tubo inerte. Dioxano es usado como referente externo para la escala. D1 es fijado en 5 segundos y son corridos de 3000 a 6000 transientes.
- Los picos marcados en el espectro deben ser integrados para los cálculos posteriores
- % Molar de azetidinio se calcula como  $(A1+A2+A3+A4+A5)/3+B1)/C1*100$  (C1 es la suma de los tres picos que vienen del ácido adípico y al cual se refiere el azetidinio)

Las resinas PAAE deben estar acidificadas en el rango 3 – 4, de lo contrario estas deben ser acidificadas con ácido fórmico o ácido sulfúrico diluido antes de realizar la corrida por  $^{13}\text{C}$  – NMR.

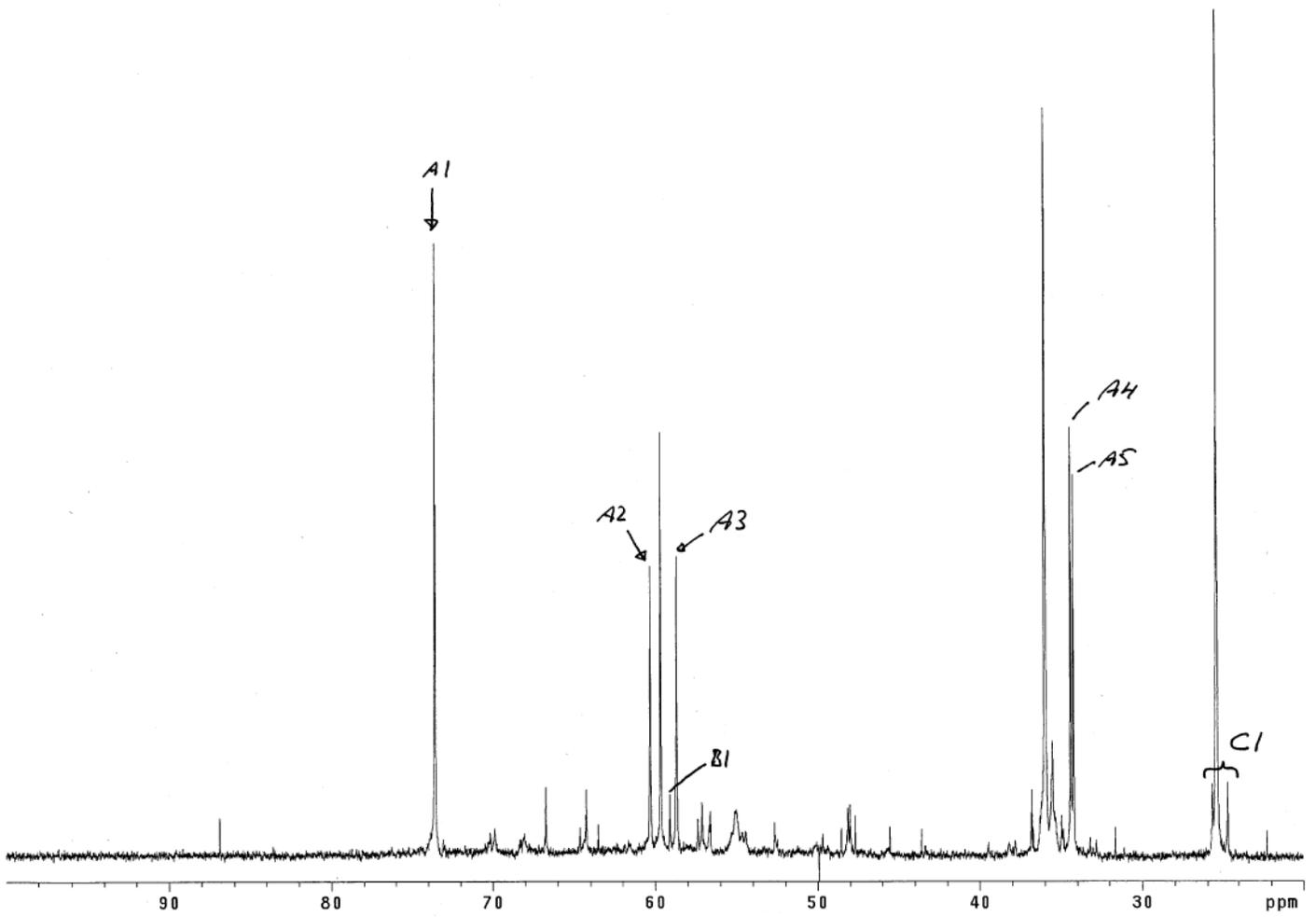


Figura 17. Espectro <sup>13</sup>C – NMR para PAE

### 6.2.1. SPI

En la tabla 10 se presentan los valores de carga iónica a diferentes valores de pH para el caso de la proteína de soya aislada (SPI).

Aminoácido	Concentración	% p/p	Peso Molecular	Concentración molar	% mol/mol	Carga iónica		Carga iónica		Carga iónica		Nucleófilos	Equivalentes	Grupo funcional
						pH 3	Equivalentes	pH 6	Equivalentes	pH 9	Equivalentes			
Asp	11,9	11,8%	133	8,85E-04	11,4%	0	0,00E+00	-1	-8,85E-04	-1	-8,85E-04	0	0,00E+00	(COOH)
Thr	5,1	5,0%	119	4,24E-04	5,5%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	1	4,24E-04	(OH)
Ser	5,4	5,3%	105	5,09E-04	6,6%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	1	5,09E-04	(OH)
Glu	19,7	19,5%	147	1,33E-03	17,1%	0	0,00E+00	-1	-1,33E-03	-1	-1,33E-03	0	0,00E+00	(COOH)
Pro	4,8	4,7%	115	4,13E-04	5,3%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-
Gly	4,4	4,4%	75	5,80E-04	7,5%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-
Ala	4,3	4,3%	89	4,78E-04	6,2%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-
Cys	0,8	0,8%	121	6,54E-05	0,8%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	1	6,54E-05	SH
Val	3,4	3,4%	117	2,87E-04	3,7%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-
Met	0,8	0,8%	149	5,31E-05	0,7%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-
Ile	4,9	4,8%	131	3,70E-04	4,8%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-
Leu	6,8	6,7%	131	5,13E-04	6,6%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-
Tyr	3,5	3,5%	181	1,91E-04	2,5%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-1	-1,91E-04	1	1,91E-04	OH (fenol)
Phe	4,3	4,3%	131	3,25E-04	4,2%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-
Lys	9,1	9,0%	146	6,17E-04	8,0%	1	6,17E-04	1	6,17E-04	1	6,17E-04	1	6,17E-04	NH2
His	3,8	3,8%	155	2,42E-04	3,1%	1	2,42E-04	1	2,42E-04	1	2,42E-04	1	2,42E-04	NH
Trp	0,5	0,5%	204	2,42E-05	0,3%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-
Arg	7,6	7,5%	174	4,32E-04	5,6%	1	4,32E-04	1	4,32E-04	1	4,32E-04	1	4,32E-04	(NH guanidinium)
	101,1	100,0%		7,73E-03	100,0%		1,29E-03		-9,20E-04		-1,11E-03		2,48E-03	
						Total	1,29 meq/g	Total	-0,92 meq/g	Total	-1,11 meq/g	Total	2,48 meq/g	

**Tabla 10.** Valores de carga iónica a diferentes pH's para SPI

## 6.2.2. WG

En la tabla 11 se presentan los valores de carga iónica a diferentes valores de pH para el caso del gluten de trigo (WG)

Aminoácido	Concentración	% p/p	Peso Molecular	Concentración molar	% mol/mol	Carga iónica		Carga iónica		Carga iónica		Nucleófilos	Equivalentes	Grupo funcional
						pH 3	Equivalentes	pH 6	Equivalentes	pH 9	Equivalentes			
Asp	0	0,0%	133	0,00E+00	0,0%	0	0,00E+00	-1	0,00E+00	-1	0,00E+00	0	0,00E+00	(COOH)
Thr	2,5	2,9%	119	2,46E-04	3,3%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	1	2,46E-04	(OH)
Ser	0	0,0%	105	0,00E+00	0,0%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	1	0,00E+00	(OH)
Glu	36	42,2%	147	2,87E-03	38,8%	0	0,00E+00	-1	-2,87E-03	-1	-2,87E-03	0	0,00E+00	(COOH)
Pro	11	12,9%	115	1,12E-03	15,2%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-
Gly	0	0,0%	75	0,00E+00	0,0%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-
Ala	5,5	6,4%	89	7,24E-04	9,8%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-
Cys	1,9	2,2%	121	1,84E-04	2,5%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	1	1,84E-04	SH
Val	3	3,5%	117	3,01E-04	4,1%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-
Met	3,3	3,9%	149	2,60E-04	3,5%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-
Ile	6	7,0%	131	5,37E-04	7,3%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-
Leu	0	0,0%	131	0,00E+00	0,0%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-
Tyr	4,2	4,9%	181	2,72E-04	3,7%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-1	-2,72E-04	1	2,72E-04	OH (fenol)
Phe	2	2,3%	131	1,79E-04	2,4%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-
Lys	2,1	2,5%	146	1,69E-04	2,3%	1	1,69E-04	1	1,69E-04	1	1,69E-04	1	1,69E-04	NH <sub>2</sub>
His	2,4	2,8%	155	1,82E-04	2,5%	1	1,82E-04	1	1,82E-04	1	1,82E-04	1	1,82E-04	NH
Trp	1,1	1,3%	204	6,32E-05	0,9%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-
Arg	4,3	5,0%	174	2,90E-04	3,9%	1	2,90E-04	1	2,90E-04	1	2,90E-04	1	2,90E-04	(NH guanidinium)
	85,3	100,0%		7,40E-03	100,0%		6,40E-04		-2,23E-03		-2,50E-03		1,34E-03	
						Total	0,64 meq/g	Total	-2,23 meq/g	Total	-2,50 meq/g	Total	1,34 meq/g	

**Tabla 11.** Valores de carga iónica a diferentes pH's para WG

### 6.2.3. PKP

En la tabla 12 se presentan los valores de carga iónica a diferentes valores de pH para el caso de la proteína de palmiste (PKP)

Aminoácido	Concentración	% p/p	Peso Molecular	Concentración molar	% mol/mol	Carga iónica		Carga iónica		Carga iónica		Nucleófilos	Equivalentes	Grupo funcional
						pH 3	Equivalentes	pH 6	Equivalentes	pH 9	Equivalentes			
Asp	3,63	4,6%	133	3,48E-04	4,5%	0	0,00E+00	-1	-3,48E-04	-1	-3,48E-04	0	0,00E+00	(COOH)
Thr	2,75	3,5%	119	2,94E-04	3,8%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	1	2,94E-04	(OH)
Ser	4,11	5,2%	105	4,98E-04	6,4%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	1	4,98E-04	(OH)
Glu	16,8	21,4%	147	1,46E-03	18,8%	0	0,00E+00	-1	-1,46E-03	-1	-1,46E-03	0	0,00E+00	(COOH)
Pro	3,31	4,2%	115	3,67E-04	4,7%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-
Gly	4,17	5,3%	75	7,08E-04	9,1%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-
Ala	3,83	4,9%	89	5,48E-04	7,1%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-
Cys	1,13	1,4%	121	1,19E-04	1,5%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	1	1,19E-04	SH
Val	5,05	6,4%	117	5,50E-04	7,1%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-
Met	1,75	2,2%	149	1,50E-04	1,9%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-
Ile	3,22	4,1%	131	3,13E-04	4,0%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-
Leu	6,07	7,7%	131	5,90E-04	7,6%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-
Tyr	2,6	3,3%	181	1,83E-04	2,4%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-1	-1,83E-04	1	1,83E-04	OH (fenol)
Phe	3,96	5,0%	131	3,85E-04	5,0%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-
Lys	2,68	3,4%	146	2,34E-04	3,0%	1	2,34E-04	1	2,34E-04	1	2,34E-04	1	2,34E-04	NH <sub>2</sub>
His	1,91	2,4%	155	1,57E-04	2,0%	1	1,57E-04	1	1,57E-04	1	1,57E-04	1	1,57E-04	NH
Trp	0	0,0%	204	0,00E+00	0,0%	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	0	0,00E+00	-
Arg	11,56	14,7%	174	8,46E-04	10,9%	1	8,46E-04	1	8,46E-04	1	8,46E-04	1	8,46E-04	(NH guanidinium)
	78,53	100,0%		7,74E-03	100,0%		1,24E-03		-5,66E-04		-7,49E-04		2,33E-03	
						Total	1,24 meq/g	Total	-0,57 meq/g	Total	-0,75 meq/g	Total	2,33 meq/g	

**Tabla 12.** Valores de carga iónica a diferentes pH's para PKP

**CAPÍTULO 7**  
**ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS**  
**DE PRODUCCIÓN DE PB MEDIANTE**  
**DISPERSIONES PROTEÍNICAS**

## 7. ESTUDIO DE LOS PARÁMETROS DE PRODUCCIÓN DE PB MEDIANTE DISPERSIONES PROTEÍNICAS

Debido a la variabilidad que puede producirse con tableros de tres capas, en cuanto a los valores de IB, se decidió trabajar todos los tableros con una sola capa y empleando chips de madera con los cuales se forma la capa interna de un tablero comercial.

La viruta empleada fue obtenida de la empresa TABLEMAC y el tipo de madera que la conforma es principalmente Pino.

Esta madera fue sometida a un proceso de secado previo a la impregnación con los chips y tuvo un valor de humedad alrededor del 9%. Este proceso de secado fue llevado a cabo por la compañía TABLEMAC.

Todos los tableros tendrán un tamaño de 30 cm de largo, 30 cm de ancho y 1.5 mm de espesor y los cálculos de cantidad de chips se harán para una densidad del tablero de 650 kg/m<sup>3</sup>, considerando que se agregará un 10% de proteína base chips secos y que en promedio el tablero tiene un 8% de humedad.

Los chips deberán ser secados hasta una humedad alrededor del 13% antes de formar el mat y realizar el proceso de prensado. Esta etapa es necesaria con el fin de evitar ampollas, agrietamientos y deformaciones estructurales en el tablero, al producirse altos niveles de vapor de agua al interior de estos.

La humedad de los chips antes y después del encolado se calculará en una estufa a 105°C hasta peso constante (entre 12 y 18 horas).

### 7.1. TIEMPOS DE MEZCLADO Y ENCOLADO

El tiempo de mezclado (Figura 18) de la dispersión de proteína con los chips fue fijado en 10 minutos y en el mismo valor se fijó el tiempo de encolado para los chips impregnados con proteína después de la adición de PAEE.



**Figura 18.** Sistema de mezclado

## 7.2. FACTORES DE PRENSADO

### 7.2.1. Temperatura

Los tableros serán prensados en una prensa en caliente con una temperatura de 185°C en ambas placas.

### 7.2.2. Ciclos de presión vs. Tiempo.

Todos los tableros serán fabricados con los ciclos de presión indicados en la tabla 13.

Presión, psi	Tiempo, segs.
6000	30
5000	30
4000	20
3000	20
2000	20
1000	20
100	30

**Tabla 13.** Ciclo de prensado para tableros

## **CAPÍTULO 8**

# **RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS**

## 8. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los tableros comerciales presentan valores de IB en mínimo 5 kgf/cm<sup>2</sup> para espesores entre los 4 y los 18 mm.

En el caso de la SPI los valores de IB que más se acercan a los valores de los tableros comerciales se observan adicionando la PAAE después del secado de los chips impregnados con proteína y cuando se usa NaOH 0.1M o agua como agentes dispersantes (ver tabla 14)

Para el caso del WG los valores más cercanos al estándar comercial se presentan cuando la PAAE se adiciona después del secado de los chips impregnados con proteína, y cuando se usa ácido cítrico 0.05M o NaOH 0.1M como agentes dispersantes (ver tabla 15)

En el caso del PKP los resultados más cercanos al estándar comercial se presentan cuando la PAAE se adiciona después del secado de los chips impregnados con proteína, y cuando se usa NaOH 0.1M o agua como agentes dispersantes (ver tabla 16)

Para todos los casos es mejor tener dispersiones en valores de pH alto debido a que la carga iónica es mayor, lo que facilita la interacción con la PAAE, además de que la carga neta de la PAAE es positiva por los grupos azetidinio y favorecería las interacciones con la proteína cuando se encuentre desprotonada, con carga neta negativa.

Para todas las proteínas se observa que los mejores resultados en IB se alcanzan cuando la relación de dispersión de proteína a PAAE es de 100:10, y que al no adicionar PAAE las propiedades en los tableros son de más bajo valor.

Los valores de TS para tableros comerciales empelados en interiores se encuentran entre el 14 y el 18%, rango observado con tableros de productores de países como Colombia, Ecuador, Perú y Chile.

Según los resultados experimentales se concluye que con la SPI la adición de PAAE en una relación de 100 partes de dispersión por 10 partes de PAAE, tanto al usar NaOH 0.1M como agua como agentes dispersantes, permite obtener valores de TS dentro de los valores observados en el mercado, siendo menores para el caso en el que la PAAE se adicione después de secados los chips impregnados con proteína (ver tabla 14)

Para el caso del WG ninguno de los resultados de TS se acerca a los valores observados en el mercado, lo que no permite proponer al WG como una fuente de proteína, que permita en forma integral producir buenos tableros aglomerados de partículas de densidad media (ver tabla 15).

Los resultados para el PKP muestran que la adición de PAAE en una relación de 100 partes de dispersión por 10 partes de PAAE, al usar NaOH 0.1M o agua como agentes dispersantes, permite obtener valores de TS dentro de los valores observados en el mercado, cuando la PAAE se adicione después de secados los chips impregnados con proteína (ver tabla 16).

Los valores de ABS son muy variables en relación con los tableros comerciales, encontrándose valores desde 30 hasta 100%.

En resumen los resultados de ABS obtenidos con SPI y PKP se encuentran en el rango observado en los tableros comerciales, siendo mejores al usar PAAE como agente entrecruzante, en una relación de dispersión de proteína a PAAE de 100 a 10, y cuando se adiciona la PAAE a los chips impregnados de proteína después del secado.

Es importante anotar que los tableros comerciales analizados presentan densidades variables entre los 580 y los 750 kg/m<sup>3</sup>, propiedad que afecta los valores de IB, TS y ABS. No obstante, los tableros con menores densidades no necesariamente son aquellos con menores valores en IB, y la densidad y los valores de TS no presentan una correlación clara. Estas diferencias pueden explicarse desde variaciones en los niveles de amino resina usados para elaborar el tablero, el proceso usado por cada productor, el tipo de madera, la granulometría de los chips de cada capa, los tiempos y temperaturas de prensa, y la manipulación del tablero después de su producción, entre otros.

### **8.1. ANÁLISIS ESTADÍSTICO**

El análisis estadístico se realizó mediante el software SIMCA-P+ de UMETRICS AB (Umeå, Suecia) y los modelos obtenidos fueron evaluados mediante selección de las variables más influyentes (los factores) sobre las respuestas esperadas (IB y TS). Se incluyó, además, un análisis sobre la absorción de humedad y en relación con los resultados de TS.

Los modelos evaluados corresponden a un análisis multivariado y los gráficos ilustran el efecto de los factores sobre los valores observados en cada respuesta, así como la magnitud de la variabilidad en relación con cada una de las variables.

A modo de resumen de los gráficos obtenidos R<sup>2</sup>Y describe la variación en Y (la respuesta) que puede ser correlacionada a X (los factores), y Q<sup>2</sup> describe cuán grande parte de Y (la respuesta) puede ser predicha por el modelo de acuerdo a una validación cruzada. Cuando los valores de R<sup>2</sup>Y y Q<sup>2</sup> son altos, significa que el modelo es mucho mejor. En cualquier caso, la diferencia entre R<sup>2</sup>Y y Q<sup>2</sup> no debe ser demasiado grande. Si la diferencia es demasiado grande esto significa que el modelo está sobre estimado.

Un gráfico resumen obtenido por PLS (proyección a estructuras latentes por medio de un análisis parcial de mínimos cuadrados), puede incluir varias componentes (Comp). Cada componente provee información que explica la variación en los datos. La diferencia entre  $R^2Y$  y  $Q^2$  en las componentes 1 y 2 muestra la cantidad de explicación encontrada en la componente 2.

### 8.1.1. SPI

Número de prueba	Nombre de prueba	Fuente de Proteína	Agente dispersante	Partes de PAAE por cada 100 partes de dispersión de proteína	Punto de adición del agente entrecruzante	Relación PAAE / Proteína	Viscosidad de la dispersión, cps	Contenido de sólidos de la dispersión	Tiempo de secado para los chips, min.	IB, Kg/cm <sup>2</sup>	IB, Mpa	TS, %
1	SPI_NaOH_0_B	SPI	NaOH 0.1 M	0	Antes	0	3850	11,9	180	0,81	0,079	26,8
2	SPI_NaOH_0_A				Después	0	3950	11,9	180	0,85	0,083	26,1
3	SPI_NaOH_10_B			10	Antes	0,232	3800	12,05	180	4	0,392	17,1
4	SPI_NaOH_10_A				Después	0,232	4050	11,9	180	5	0,490	12,9
5	SPI_H2O_0_B		H <sub>2</sub> O	0	Antes	0	3150	12,1	180	0,72	0,071	27,27
6	SPI_H2O_0_A				Después	0	3250	11,9	180	0,7	0,069	28,25
7	SPI_H2O_10_B			10	Antes	0,232	3100	11,95	180	3,8	0,373	17,8
8	SPI_H2O_10_A				Después	0,232	3050	12,05	180	4,9	0,481	13,35
9	SPI_H2O_5_A (1)			5	Después	0,116	3120	11,85	180	2,2	0,216	21,2
10	SPI_H2O_5_A (2)					0,116	3120	11,85	180	2,1	0,206	22,3
11	SPI_H2O_5_A (3)					0,116	3120	11,85	180	2,35	0,230	19,5
12	SPI_CA_0_B			CA 0.05 M	0	Antes	0	4300	19,6	120	0,3	0,029
13	SPI_CA_0_A		Después			0	4400	19,7	120	0,32	0,031	28,5
14	SPI_CA_10_B		10		Antes	0,139	4200	19,8	120	1,4	0,137	25,6
15	SPI_CA_10_A				Después	0,139	4350	20,1	120	1,8	0,177	21,2

**Tabla 14.** Resultados experimentales obtenidos con SPI

Número de prueba	Nombre de prueba	Fuente de Proteína	Agente dispersante	Partes de PAAE por cada 100 partes de dispersión de proteína	Punto de adición del agente entrecruzante	Contenido de humedad del tablero %	Absorción %	Densidad del tablero, kg/m <sup>3</sup>	Espesor del tablero, mm	Contenido de fuente proteínica en la dispersión %	Contenido de sólidos de PAAE %		
1	SPI_NaOH_0_B	SPI	NaOH 0.1 M	0	Antes	10,9	95,1	595,1	17,4	12	24,8		
2	SPI_NaOH_0_A				Después	11,1	94,3	600	17,5				
3	SPI_NaOH_10_B			10	Antes	11,15	89,8	628,3	17,4				
4	SPI_NaOH_10_A				Después	11,34	68,2	630,2	17,3				
5	SPI_H2O_0_B		H <sub>2</sub> O	0	Antes	11,02	97	578,9	17,7	12			
6	SPI_H2O_0_A				Después	11,11	96,5	572,6	17,5				
7	SPI_H2O_10_B			10	Antes	10,9	91,5	635,2	17,5				
8	SPI_H2O_10_A				Después	11,4	70,1	638,1	17,6				
9	SPI_H2O_5_A (1)			5	Después	11,1	83,2	610,1	17,6				
10	SPI_H2O_5_A (2)					11,25	85,1	600,2	17,5				
11	SPI_H2O_5_A (3)					10,9	80,5	612,1	17,6				
12	SPI_CA_0_B			CA 0.05 M	0	Antes	11,1	98,2	610,3			17,2	20
13	SPI_CA_0_A					Después	11,2	99,1	615,3			17,1	
14	SPI_CA_10_B				10	Antes	11,4	88,2	625,2			17,6	
15	SPI_CA_10_A		Después			11	82,3	628,7	17,5				

**Tabla 14 (continuación).** Resultados experimentales obtenidos con SPI

### 8.1.2. WG

Número de prueba	Nombre de prueba	Fuente de Proteína	Agente dispersante	Partes de PAAE por cada 100 partes de dispersión de proteína	Punto de adición del agente entrecruzante	Relación PAAE / Proteína	Viscosidad de la dispersión, cps	Contenido de sólidos de la dispersión	Tiempo de secado para los chips, min.	IB, Kg/cm <sup>2</sup>	IB, Mpa	TS, %	
16	WG_NaOH_0_B	WG	NaOH 0.1 M	0	Antes	0	6100	19,5	120	0,75	0,074	31,2	
17	WG_NaOH_0_A				Después	0	6400	19,8	120	0,77	0,076	33,2	
18	WG_NaOH_10_B			10	Antes	0,179	6600	20,1	120	3,9	0,382	20,2	
19	WG_NaOH_10_A				Después	0,179	6350	20,2	120	4,8	0,471	23,4	
20	WG_CA_0_B		CA	0	Antes	0	7000	19,9	120	0,64	0,063	33,2	
21	WG_CA_0_A				Después	0	7200	19,7	120	0,62	0,061	35,4	
22	WG_CA_10_B				10	Antes	0,179	7400	20,4	120	3,8	0,373	21,5
23	WG_CA_10_A					Después	0,179	7150	20,5	120	4,8	0,471	23,1
24	WG_CA_5_A (1)			5	Después	0,0896	7400	20,1	120	3,4	0,333	28,3	
25	WG_CA_5_A (2)					0,0896	7400	20,1	120	3,5	0,343	30,1	
26	WG_CA_5_A (3)					0,0896	7400	20,1	120	3,4	0,333	30,5	

**Tabla 15.** Resultados experimentales obtenidos con WG

Número de prueba	Nombre de prueba	Fuente de Proteína	Agente dispersante	Partes de PAAE por cada 100 partes de dispersión de proteína	Punto de adición del agente entrecruzante	Contenido de humedad del tablero %	Absorción %	Densidad del tablero, kg/m <sup>3</sup>	Espesor del tablero, mm	Contenido de fuente proteínica en la dispersión %	Contenido de sólidos de PAAE %	
16	WG_NaOH_0_B	WG	NaOH 0.1 M	0	Antes	11,8	100,1	610,1	17,2	20	24,8	
17	WG_NaOH_0_A				Después	11,2	105	612	17,4			
18	WG_NaOH_10_B			10	Antes	11	90,5	632,5	17,3			
19	WG_NaOH_10_A				Después	10,4	92,5	620,3	17,7			
20	WG_CA_0_B		CA	0	Antes	11,9	102	601	17,1	20		
21	WG_CA_0_A				Después	9,9	107	595,8	17			
22	WG_CA_10_B				10	Antes	10,3	93	610,2			17,8
23	WG_CA_10_A					Después	11,2	95	615,7			17,5
24	WG_CA_5_A (1)			5	Después		11,1	101	601			17,3
25	WG_CA_5_A (2)						10,9	102,5	598,2			17,1
26	WG_CA_5_A (3)						10,6	105	603,7			17,5

**Tabla 15 (continuación).** Resultados experimentales obtenidos con WG

### 8.1.3. PKP

Número de prueba	Nombre de prueba	Fuente de Proteína	Agente dispersante	Partes de PAAE por cada 100 partes de dispersión de proteína	Punto de adición del agente entrecruzante	Relación PAAE / Proteína	Viscosidad de la dispersión, cps	Contenido de sólidos de la dispersión	Tiempo de secado para los chips, min.	IB, Kg/cm <sup>2</sup>	IB, Mpa	TS, %	
27	PK_NaOH_0_B	PKP	NaOH 0.1 M	0	Antes	0	4050	10,05	200	0,9	0,088	26,8	
28	PK_NaOH_0_A				Después	0	4200	10,1	200	0,93	0,091	26,1	
29	PK_NaOH_10_B			10	Antes	0,352	3950	9,9	200	3,6	0,353	20,1	
30	PK_NaOH_10_A				Después	0,352	4300	10,05	200	4,4	0,431	16,5	
31	PK_H2O_0_B		H <sub>2</sub> O	0	Antes	0	5000	19,8	120	0,83	0,081	25,2	
32	PK_H2O_0_A				Después	0	4800	20,2	120	0,8	0,078	29	
33	PK_H2O_10_B			10	Antes	0,176	4900	20,2	120	4,1	0,402	16,8	
34	PK_H2O_10_A				Después	0,176	5100	20,1	120	5,2	0,510	12,5	
35	PK_H2O_5_A (1)			5	Después	0,088	4700	19,9	120	2,5	0,245	19,1	
36	PK_H2O_5_A (2)					0,088	4700	19,9	120	2,7	0,265	20,5	
37	PK_H2O_5_A (3)					0,088	4700	19,9	120	2,5	0,245	18,6	
38	PK_CA_0_B			CA 0.05 M	0	Antes	0	5300	19,7	110	0,35	0,034	28,2
39	PK_CA_0_A					Después	0	5100	19,9	110	0,34	0,033	27,5
40	PK_CA_10_B				10	Antes	0,141	5250	20,2	110	1,6	0,157	24,3
41	PK_CA_10_A	Después	0,141			4900	19,8	110	2	0,196	20,1		

**Tabla 16.** Resultados experimentales obtenidos con PKP

Número de prueba	Nombre de prueba	Fuente de Proteína	Agente dispersante	Partes de PAAE por cada 100 partes de dispersión de proteína	Punto de adición del agente entrecruzante	Contenido de humedad del tablero %	Absorción %	Densidad del tablero, kg/m <sup>3</sup>	Espesor del tablero, mm	Contenido de fuente proteínica en la dispersión %	Contenido de sólidos de PAAE %			
27	PK_NaOH_0_B	PKP	NaOH 0.1 M	0	Antes	10,9	95,1	595,1	17,4	10	24,8			
28	PK_NaOH_0_A				Después	11,1	94,3	600	17,5					
29	PK_NaOH_10_B			10	Antes	10,8	92,5	615,2	17,3					
30	PK_NaOH_10_A				Después	11	78,2	610,3	17,2					
31	PK_H2O_0_B		H <sub>2</sub> O		0	Antes	10,7	95,1	590,2	17,2		20		
32	PK_H2O_0_A					Después	10,9	97,8	600,5	17,1				
33	PK_H2O_10_B				10	Antes	11,2	88,2	625,3	17,1				
34	PK_H2O_10_A					Después	10,8	69,2	628,4	17,5				
35	PK_H2O_5_A (1)				5	Después			10,5	82,5			600,3	17,1
36	PK_H2O_5_A (2)								11,5	80,1			610,5	17,15
37	PK_H2O_5_A (3)								11,8	81,6			611,3	17,3
38	PK_CA_0_B				CA 0.05 M		0	Antes	10,4	96,2			615,2	17
39	PK_CA_0_A		Después	11,3				98,6	620,1	17,4				
40	PK_CA_10_B		10	Antes			11,5	85,2	630,2	17,4				
41	PK_CA_10_A			Después			10,8	80,3	633,3	17,3				

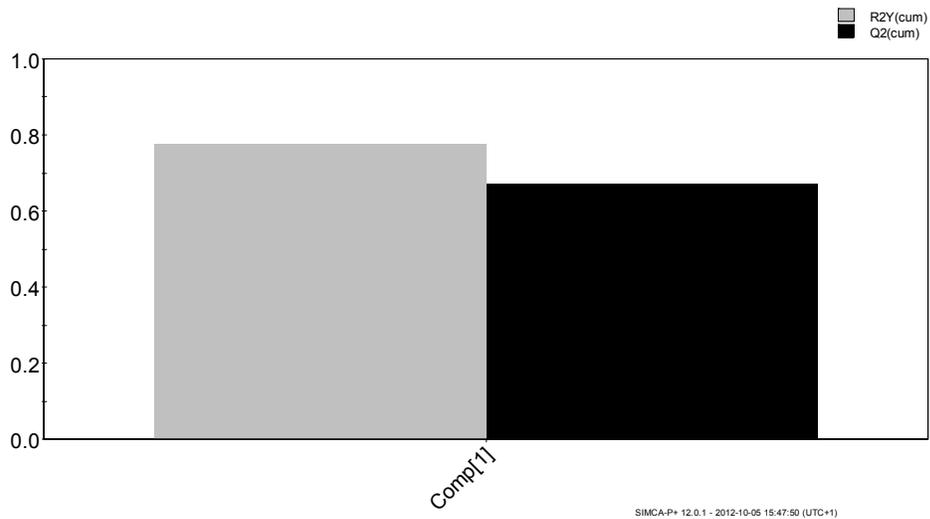
**Tabla 16 (continuación).** Resultados experimentales obtenidos con PKP

### 8.1.4. Resultados resistencia a la tracción: IB

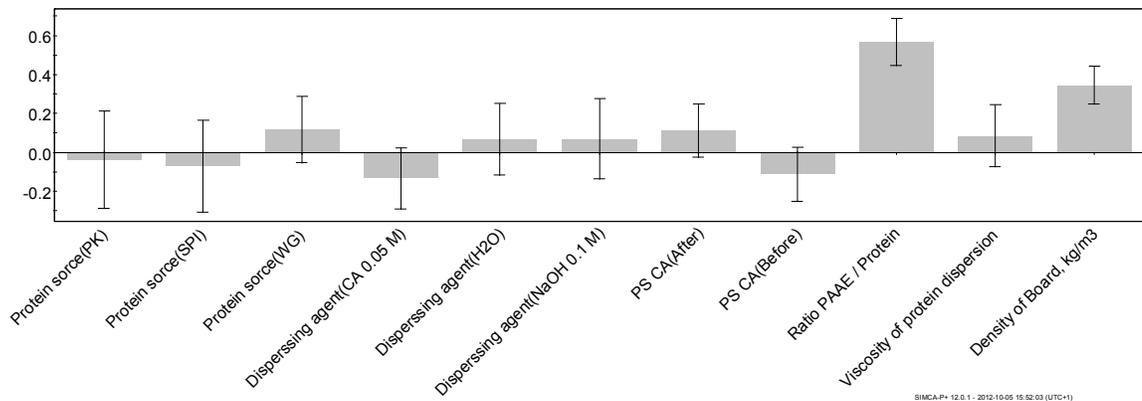
Inicialmente se realizó un análisis de los valores de IB reuniendo el total de los resultados sin discriminar por el tipo de proteína y posteriormente se realizó un análisis para cada tipo de proteína. Para el caso del WG no se encontró un buen modelo que relacionara los factores con los resultados observados en IB.

#### 8.1.4.1. Análisis de IB incluyendo los diferentes factores que relacionan las fuentes de proteínas

El modelo permite explicar los valores de IB mediante una sola componente, y muestra que el WG tiene un mayor impacto sobre los valores de IB, en comparación con las demás fuentes proteínicas, así como que soluciones de ácido cítrico 0.05M generan menores valores de IB (ver figuras 19 y 20)



**Figura 19.** Resumen de Fit Plot para el análisis de IB del diseño experimental global incluyendo las diferentes fuentes de proteínas (R=0,78 Q=0,67). Análisis numeral 8.1.4.1.



**Figura 20.** Diagrama de coeficientes para los resultados en IB obtenidos con el diseño experimental global y considerando las diferentes fuentes de proteínas. Análisis numeral 8.1.4.1.

Los resultados anteriores están en relación con los valores de la carga iónica de las dispersiones de WG a altos pH's, que son más negativas y mejoran las interacciones con la PAAE, que tiene carga iónica positiva.

También se observa que mayores niveles de PAAE en el sistema mejoran los valores de IB, así como el método de adición del agente entrecruzante, mostrando efectos positivos sobre esta respuesta al ser adicionado después del secado de los chips.

Khosravi et al. (2010) reportan mejoras en los valores de IB al usar dispersiones de WG como fuente de proteína, cuando la adición de la proteína se realiza en dos etapas. En resumen el proceso de dos etapas consiste en una adición de un 80% de la dispersión de proteína antes del secado y un 20% después del secado de los chips impregnados con proteína.

Al igual que en el caso de la adición de la PAAE después del secado de los chips impregnados con proteína, el efecto de la adición de un porcentaje del material adhesivo después del secado, permite obtener mejores valores de IB en relación con la obtención de una mejor matriz en el material, debido a la posibilidad de formar un mejor entrecruzamiento y enlace en el material, como consecuencia de la disponibilidad de más grupos funcionales en el sistema en el momento de hacer el prensado del mat.

Se analiza que la etapa de secado previa al prensado del mat deteriora la capacidad adhesiva en el sistema como consecuencia de un precurado, lo cual a su vez disminuye los grupos funcionales disponibles, responsables de la formación de enlaces covalentes durante el prensado, y que al final mejoran la formación de la matriz en el composite.

Khosravi (2010) sustenta que la aplicación de la dispersión de la proteína en dos etapas disminuye la sobre penetración del adhesivo en los chips de madera, lo cual permite disponer de más material adhesivo en el momento de hacer el prensado, y como consecuencia mejorar las propiedades de la matriz.

Como punto complementario Khosravi (2010) concluye que si el sistema de adición de la dispersión de proteína en dos etapas disminuye la sobre penetración en la madera, entonces dispersiones de proteína con bajas concentraciones podrían usarse sin obtener efectos adicionales en la sobre penetración, mientras que si la proteína se adiciona en una sola etapa, es mejor trabajar con dispersiones de mayor concentración. Las bajas concentraciones en la dispersión también permiten hacer una distribución más homogénea de la proteína sobre los chips, lo cual tiene un efecto positivo sobre las propiedades del material.

Zhong et al. (2007) observaron la formación de varios complejos entre la SPI y la PAAE, dependiendo de la relación de SPI y PAAE, a diferentes pH's, lo cual significa que parte

de la SPI interactúa con la PAAE formando un complejo y generando moléculas que precipitan en valores diferentes de pH en relación con el punto isoeléctrico de la SPI. Como consecuencia de los resultados observados por este autor se concluye que el método de adición del agente entrecruzante, PAAE, después del secado de los chips impregnados con proteína, es positivo en relación con la formación de compuestos insolubles si la adición se hiciese en paralelo o mediante una pre-mezcla de la PAAE y la dispersión de proteína, y como consecuencia deteriorar las propiedades del material.

La formación de complejos entre la PAAE y la SPI pueden generar mejoras en la reactividad del sistema debido a que el encuentro de las moléculas a través de este tipo de compuestos, pueden favorecer las reacciones covalentes que posteriormente pueden darse entre la PAAE y la SPI, mejorando las propiedades del material.

La formación de complejos entre las diferentes proteínas y la PAAE depende de la funcionalidad de las proteínas, de su composición, del pH del sistema y de los niveles de PAAE presentes.

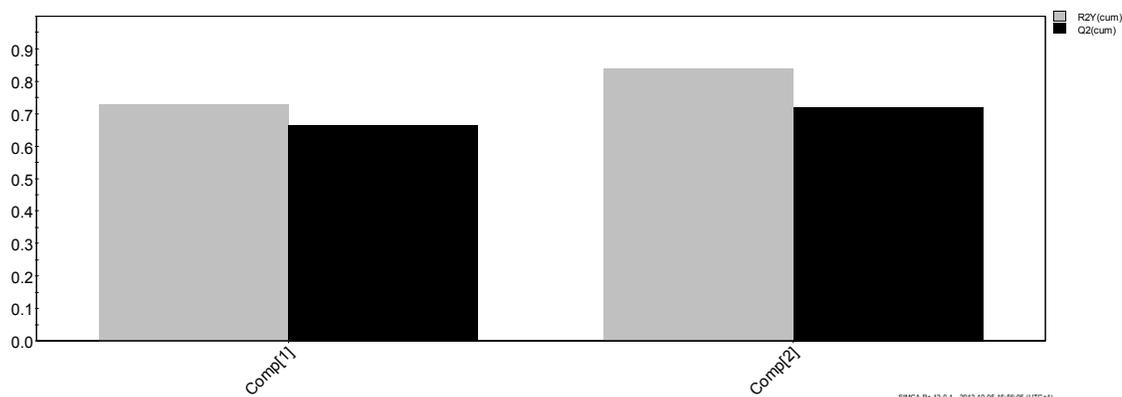
A modo de resumen la adición del sistema adhesivo en dos etapas (un porcentaje antes y un porcentaje después del secado de los chips impregnados con proteína) permite obtener mejores valores en IB. Algunas hipótesis sobre el porqué de este fenómeno se explican por la disminución del pre-curado, aumento de funcionalidad disponible para la formación de enlaces covalentes durante el prensado y disminución de la sobre penetración del adhesivo en la madera. Los puntos anteriores generan una mejor matriz y como consecuencia un mejor material.

#### **8.1.4.2. Análisis de IB sin incluir los diferentes factores que relacionan las fuentes de proteínas**

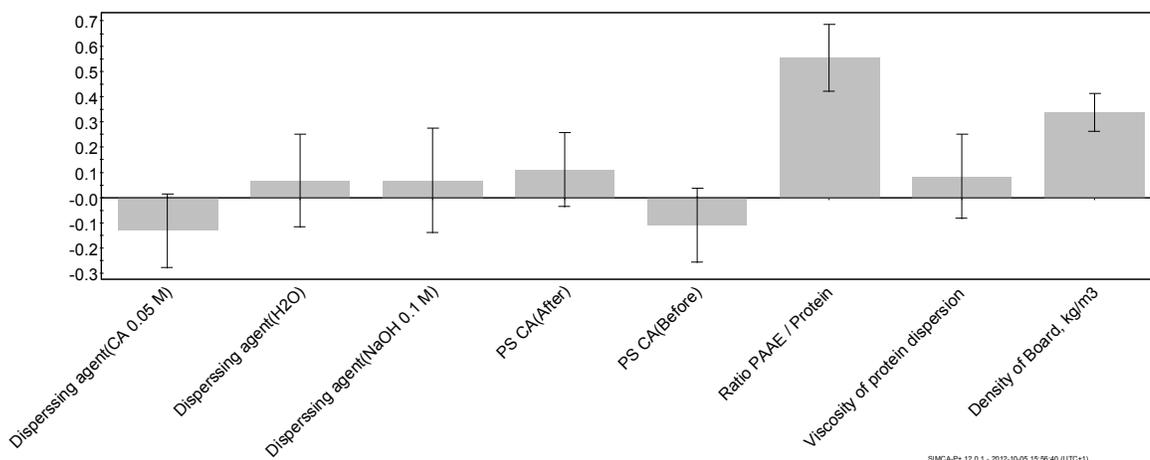
Al eliminar las fuentes de proteínas como factores influyentes sobre los valores de IB se rectifica la información observada al incluirse estos factores dentro del modelo multivariado, lo que significa que independientemente de la fuente de proteína, la adición del agente entrecruzante después del secado de los chips impregnados con proteína, así como mayores niveles de PAAE presentes en el sistema, permiten obtener mayores niveles de IB.

En general se observa que mayores densidades generan mayores valores de IB, al igual que la viscosidad, que está en relación con la concentración de la proteína (*figuras 21 y 22*).

Del análisis de las figuras 23 y 24 se observa que en la segunda componente existe un mayor impacto de la viscosidad de la dispersión sobre los valores de IB, mientras que en la primera componente existe un mayor impacto de la densidad del tablero.



**Figura 21.** Resumen de Fit Plot para el análisis de IB del diseño experimental global sin incluir las diferentes fuentes de proteínas ( $R=0,84$   $Q=0,72$ ). Análisis numeral 8.1.4.2.



**Figura 22.** Diagrama de coeficientes para los resultados en IB obtenidos con el diseño experimental global y sin considerar las diferentes fuentes de proteínas, para la segunda componente del análisis del numeral 8.1.4.2.

#### 8.1.4.3. Análisis de IB para SPI como fuente de proteína

Para el caso de la SPI se observa que la viscosidad no tiene un efecto positivo sobre los valores de IB, así como el uso de CA 0,05M como agente dispersante (*figuras 23 y 24*).

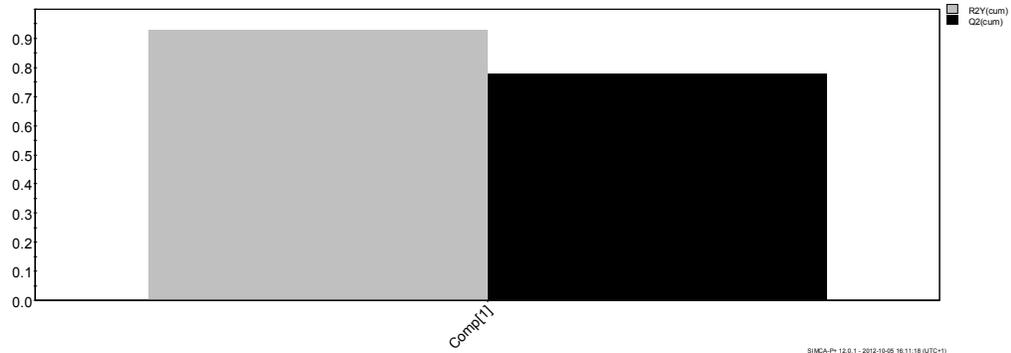
#### 8.1.4.4. Análisis de IB con PKP como fuente de proteína

En el caso de la PKP se observa que el uso de agua como agente dispersante tiene un mayor efecto sobre los valores de IB que los demás agentes dispersantes.

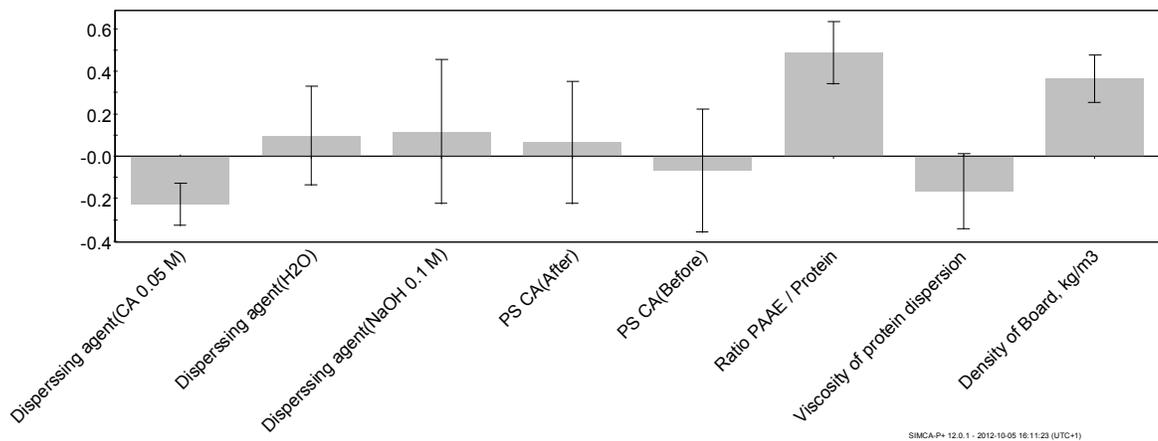
Este resultado puede estar influenciado por el método de extracción usado para esta proteína, ya que pueden quedar presentes algunos compuestos como cloruro de sodio y

ácido clorhídrico, lo que genera un valor de pH diferente en relación con el WG y la SPI, más hacia el lado ácido.

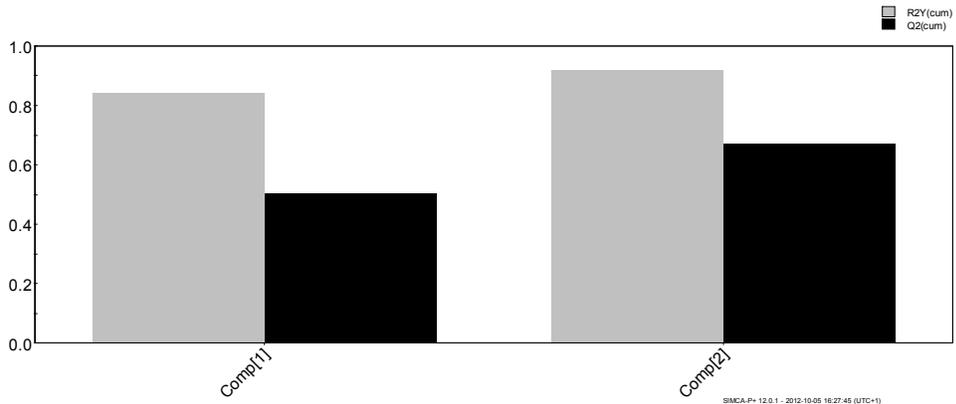
Los resultados observados resaltan los anteriormente listados en relación con el nivel de PAAE presente en el sistema y con el uso de CA 0.05M como agente dispersante (*figuras 25, 26 y 27*).



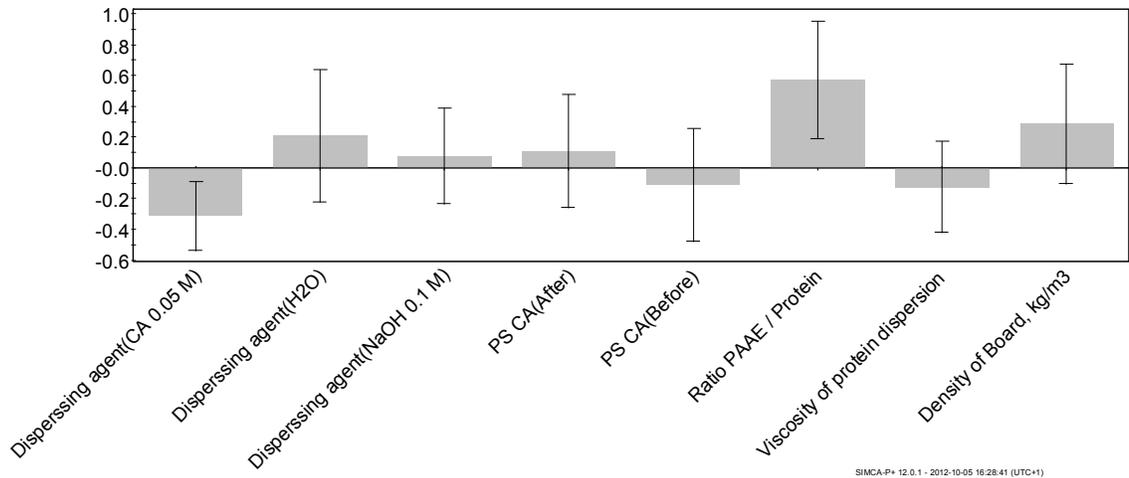
**Figura 23.** Resumen de Fit Plot para el análisis de IB del diseño experimental de SPI como fuente de proteína (R=0,93 Q=0,78). Análisis numeral 8.1.4.3.



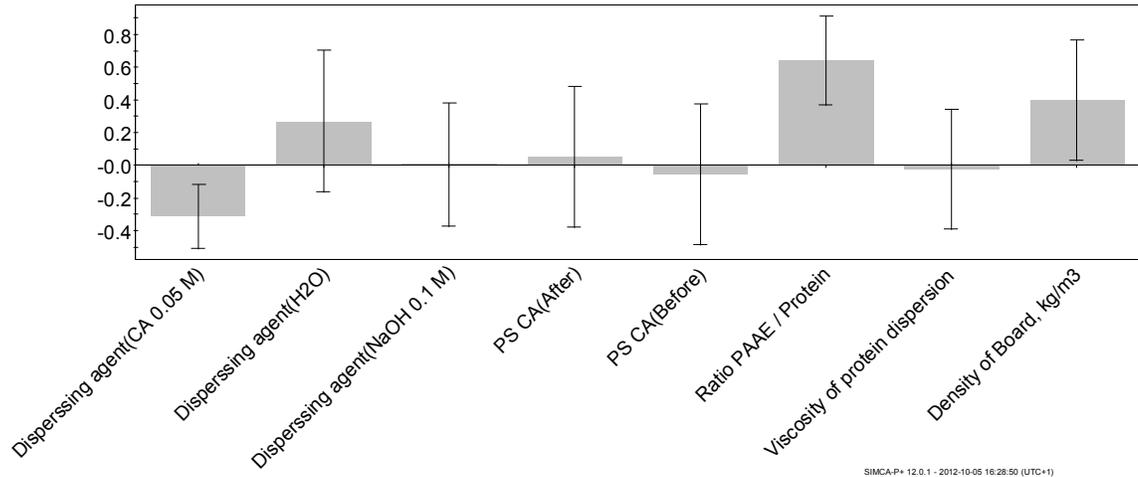
**Figura 24.** Diagrama de coeficientes para los resultados en IB obtenidos con el diseño experimental de SPI como fuente de proteína. Análisis del numeral 8.1.4.3.



**Figura 25.** Resumen de Fit Plot para el análisis de IB del diseño experimental de PKP como fuente de proteína (R=0,92 Q=0,67). Análisis numeral 8.1.4.4.



**Figura 26.** Diagrama de coeficientes para los resultados en IB obtenidos con el diseño experimental de PKP como fuente de proteína, para la primera componente del análisis del numeral 8.1.4.4.



**Figura 27.** Diagrama de coeficientes para los resultados en IB obtenidos con el diseño experimental de PKP como fuente de proteína, para la segunda componente del análisis del numeral 8.1.4.4.

### 8.1.5. Análisis de resultados de hinchamiento en espesor: TS

Inicialmente se realizó un análisis de los valores de TS reuniendo el total de los resultados sin discriminar por el tipo de proteína y posteriormente se realizó un análisis para cada tipo de proteína. Para el caso del PKP no se encontró un buen modelo que relacionara los factores con los resultados observados en TS. Lo anterior podría explicarse debido a que los factores estudiados no son los adecuados para la generación de un modelo, y plantea el estudio de otros factores que si permitan hacerlo. Algunos de estos factores podrían ser el tiempo y la temperatura de prensado.

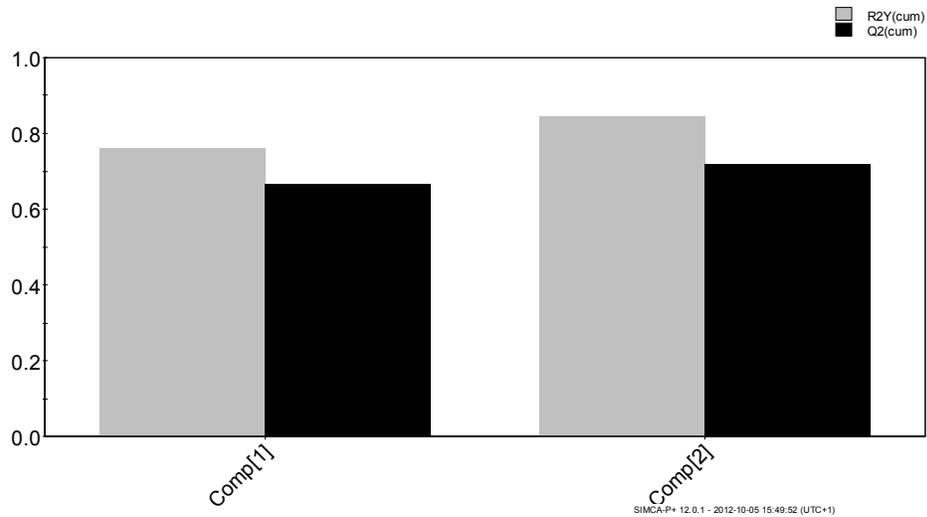
#### 8.1.5.1. Análisis de TS incluyendo los diferentes factores que relacionan las fuentes de proteínas

Los valores de TS son menores al usar WG como fuente de proteína que cuando se usan PKP o SPI (ver figuras 28, 29 y 30)

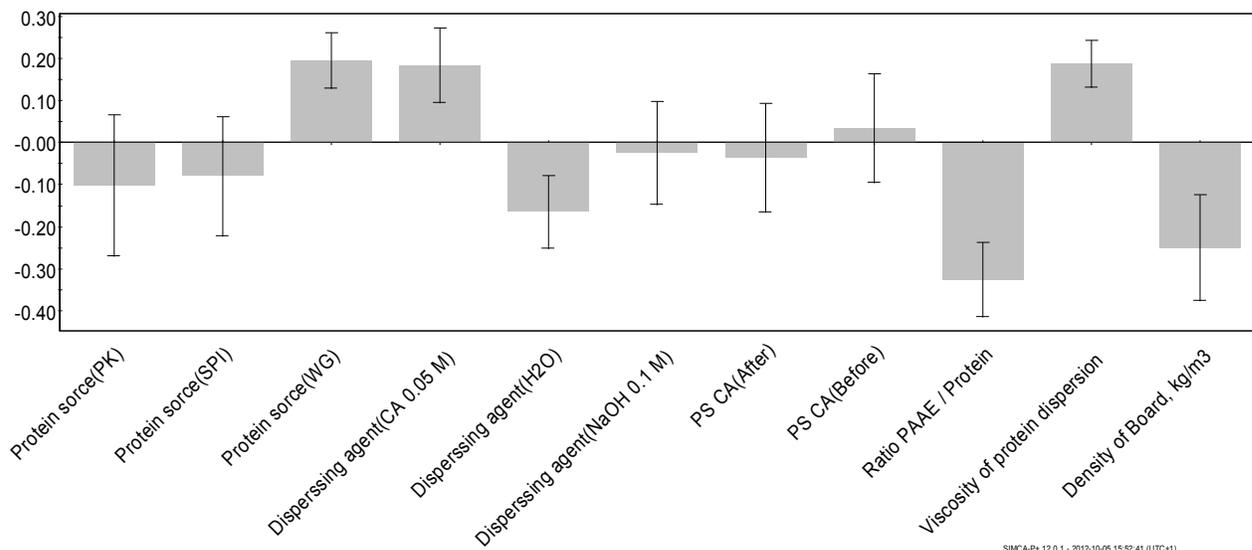
De igual manera que en el caso del IB, el uso de CA 0.05M como agente de dispersión genera un impacto negativo sobre el TS.

El uso de dispersiones de proteína con menores viscosidades genera menores valores en TS, lo cual está en relación con el peso molecular y el grado de desdoblamiento de la proteína (menores pesos moleculares generan menores viscosidades y menores pesos moleculares permiten mejorar la reactividad, lo que implica mayor posibilidad de reacciones nucleofílicas). La impregnación de los chips también se mejora al tener menores viscosidades, lo cual genera una mejor distribución del sistema adhesivo en el

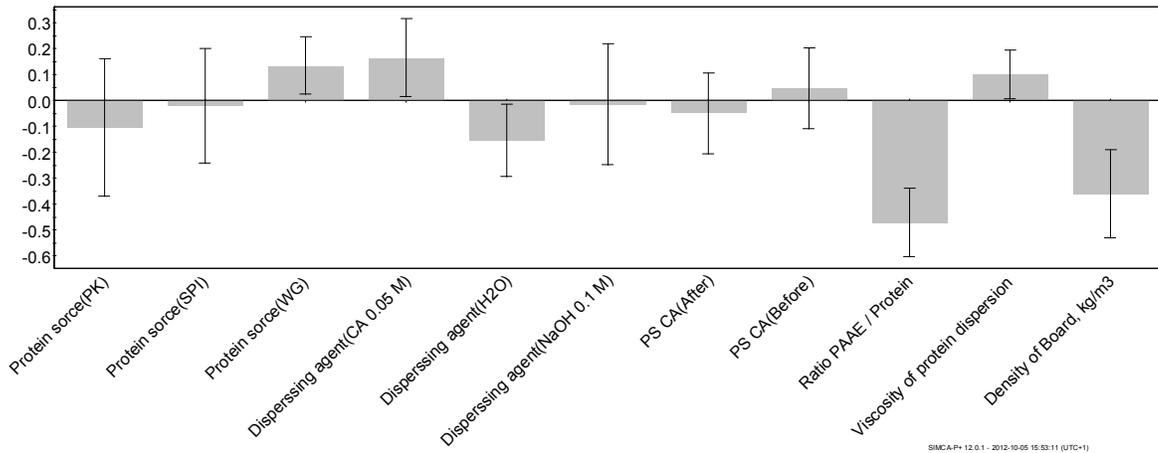
tablero, o en otras palabras, una matriz más homogénea dentro del composite en donde los chips hacen el papel de reforzante.



**Figura 28.** Resumen de Fit Plot para el análisis de TS obtenido con el diseño experimental global incluyendo las diferentes fuentes de proteínas (R=0,85 Q=0,72). Análisis numeral 8.1.5.1.



**Figura 29.** Diagrama de coeficientes para los resultados en TS obtenidos con el diseño experimental global incluyendo las diferentes fuentes de proteínas, para la primera componente del análisis del numeral 8.1.5.1.



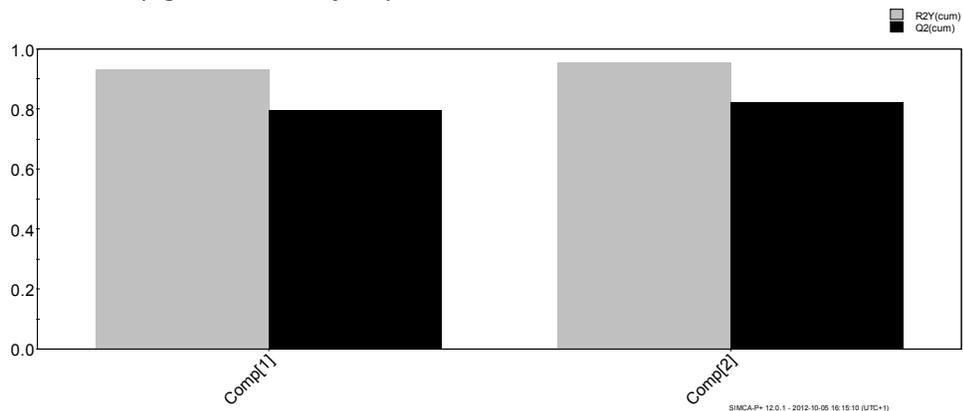
**Figura 30.** Diagrama de coeficientes para los resultados en TS obtenidos con el diseño experimental global incluyendo las diferentes fuentes de proteínas, para la segunda componente del análisis del numeral 8.1.5.1.

### 8.1.5.2. Análisis de TS sin incluir los diferentes factores que relacionan las fuentes de proteínas

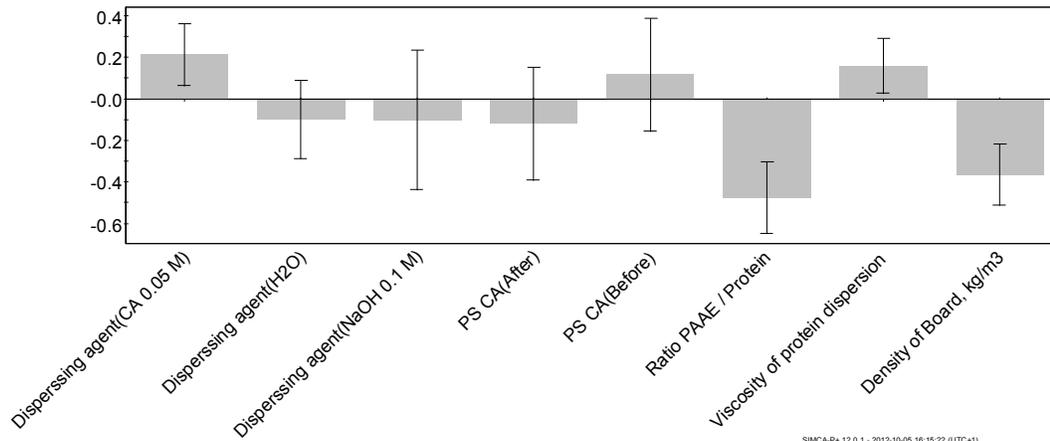
Para el caso de TS, el modelo es pobre cuando no se incluyen las diferentes fuentes de proteínas como factores para la elaboración de un modelo mediante análisis multivariado.

### 8.1.5.3. Análisis de TS con SPI como fuente de proteína

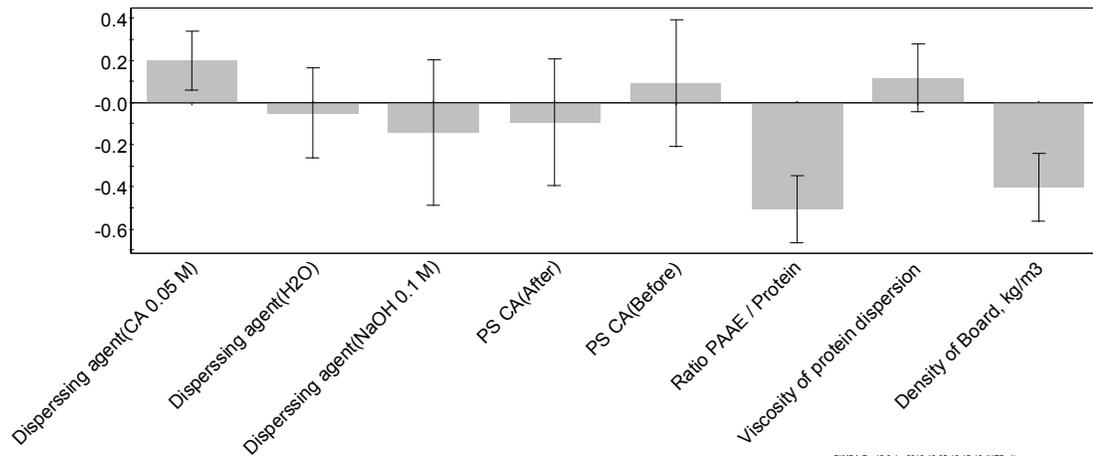
Cuando SPI es usada como fuente de proteína se observa que la relación de PAAE / Proteína y la densidad del tablero tienen un impacto positivo sobre los valores de TS (más bajos). Estos resultados están en línea con los hallazgos mencionados en los puntos anteriores (*figuras 31, 32 y 33*).



**Figura 31.** Resumen de Fit Plot para el análisis de TS obtenido con el diseño experimental de SPI como fuente de proteína (R=0,96 Q=0,82). Análisis numeral 8.1.5.3.



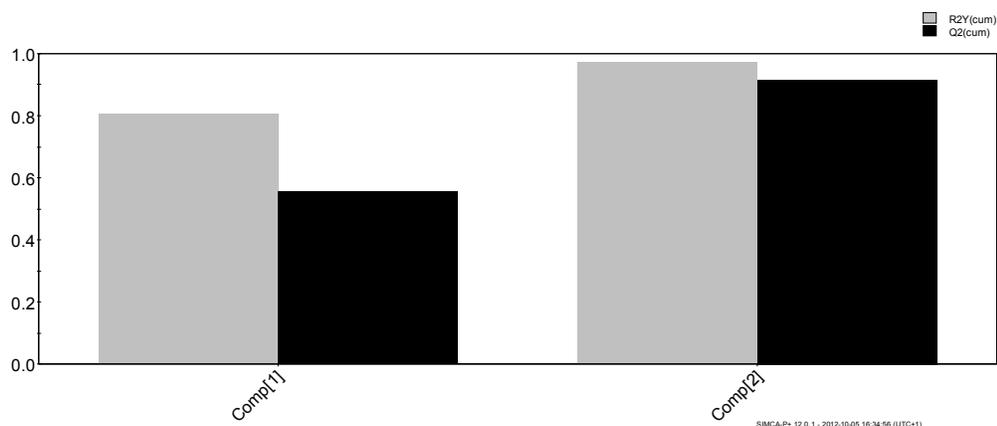
**Figura 32.** Diagrama de coeficientes para los resultados en TS obtenidos con el diseño experimental de SPI como fuente de proteína, para la primera componente del análisis del numeral 8.1.5.3.



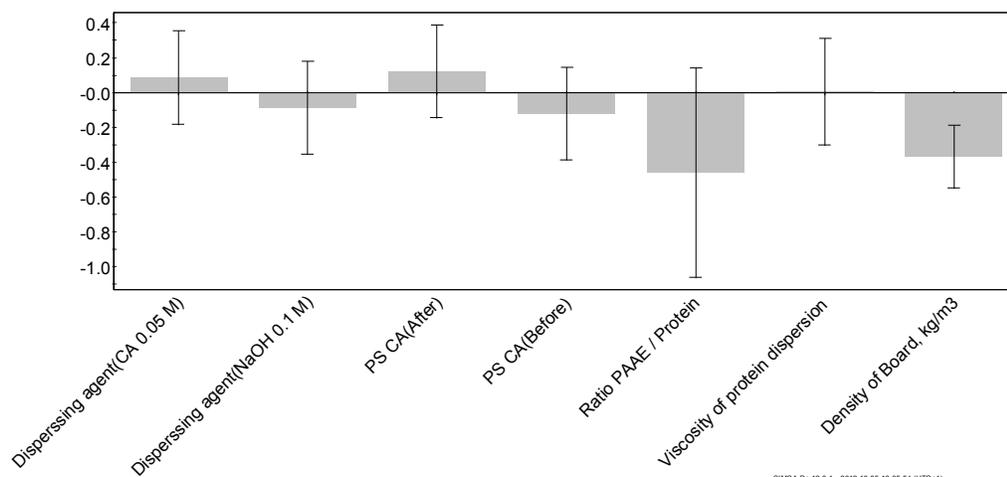
**Figura 33.** Diagrama de coeficientes para los resultados en TS obtenidos con el diseño experimental de SPI como fuente de proteína, para la primera componente del análisis del numeral 8.1.5.3.

### 8.1.5.4. Análisis de TS con WG como fuente de proteína

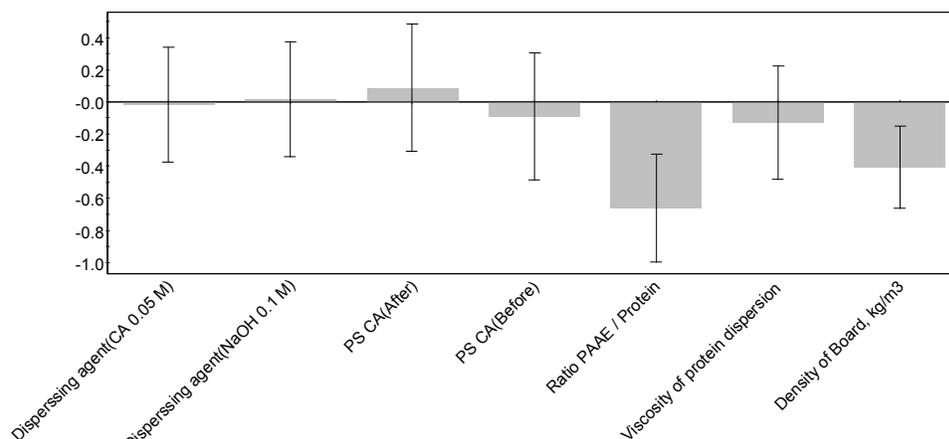
Un modelo de dos componentes explica los resultados de TS para el caso del WG. En ambas componentes se observa que la relación PAAE/Proteína y la densidad del tablero generan menores valores de ABS (figuras 34, 35 y 36)



**Figura 34.** Resumen de Fit Plot para el análisis de TS obtenido con el diseño experimental de WG como fuente de proteína (R= 0,97 Q=0,92). Análisis numeral 8.1.5.4.



**Figura 35.** Diagrama de coeficientes para los resultados en TS obtenidos con el diseño experimental de WG como fuente de proteína, para la primera componente del análisis del numeral 8.1.5.4.



**Figura 36.** Diagrama de coeficientes para los resultados en TS obtenidos con el diseño experimental de WG como fuente de proteína, para la segunda componente del análisis del numeral 8.1.5.4.

### 8.1.6. Análisis de resultados absorción de agua: ABS

Aunque la propiedad de ABS, absorción de agua, no fue planteada inicialmente como variable respuesta de las propiedades del tablero, se decidió realizar un análisis como consecuencia de las pruebas realizadas para los cálculos de TS.

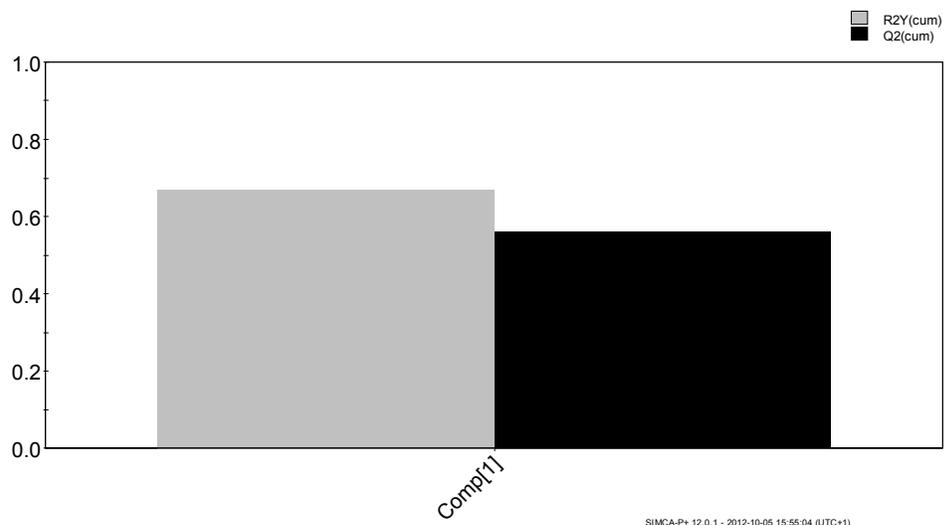
Inicialmente se realizó un análisis de los valores de ABS reuniendo el total de los resultados sin discriminar por el tipo de proteína y posteriormente se realizó un análisis para cada tipo de proteína. Para el caso del PKP no se encontró un buen modelo que relacionara los factores con los resultados observados en ABS.

A modo de resumen, se observa, en general, el impacto positivo de la adición de PAAE después del secado de los chips impregnados con proteína. Los mejores resultados se observan para la SPI y la PKP.

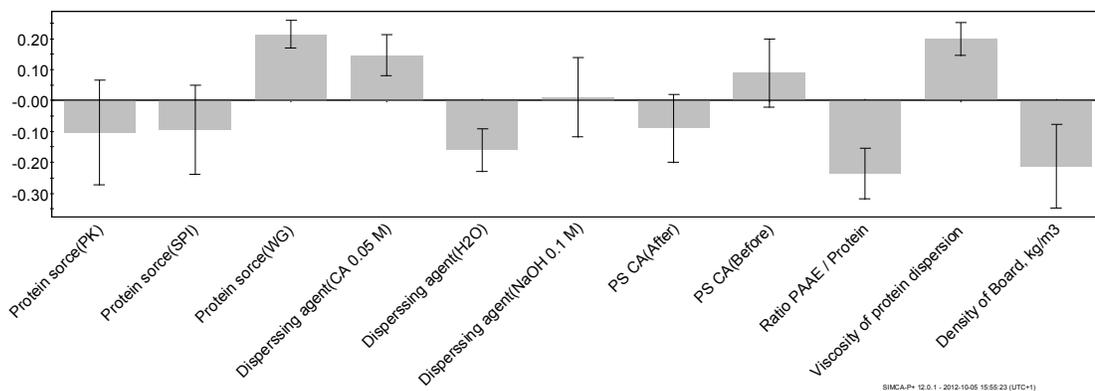
Mayores valores de densidad mejoran las propiedades del material, así como menores viscosidades.

#### 8.1.6.1. Análisis de ABS incluyendo los diferentes factores que relacionan las fuentes de proteínas

Se presenta el mejor modelo, y aunque los resultados en R y Q no son los mejores, el modelo no está sobre estimado (ver figuras 37 y 38)



**Figura 37.** Resumen de Fit Plot para el análisis de ABS del diseño experimental global incluyendo las diferentes fuentes de proteínas (R=0,67 Q=0,56). Análisis numeral 8.1.6.1.



**Figura 38.** Diagrama de coeficientes para los resultados en ABS obtenidos con el diseño experimental global y considerando las diferentes fuentes de proteínas. Análisis numeral 8.1.6.1.

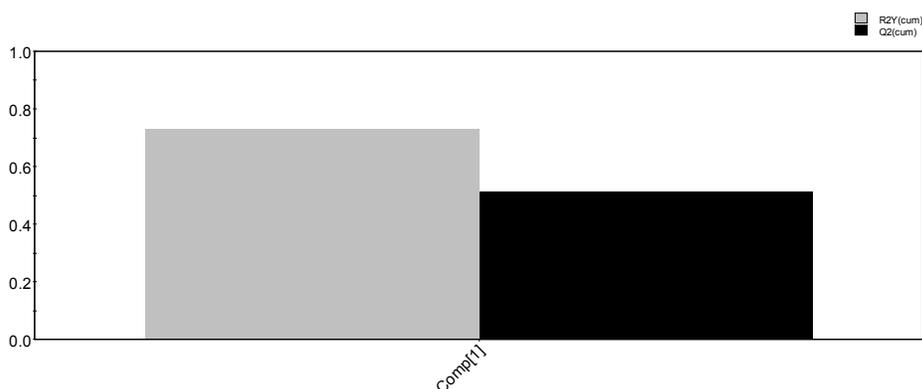
### 8.1.6.2. Análisis de ABS sin incluir los diferentes factores que relacionan las fuentes de proteínas

Para el caso de ABS, el modelo es pobre cuando no se incluyen las diferentes fuentes de proteínas como factores para la elaboración de un modelo mediante análisis multivariado.

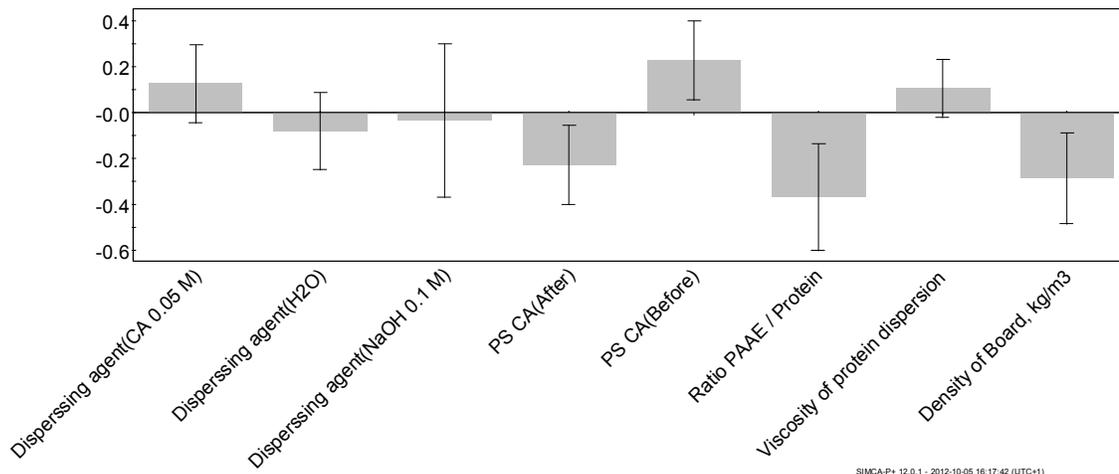
### 8.1.6.3. Análisis de ABS con SPI como fuente de proteína

La figura 39 muestra que el ABS para el caso de la SPI puede ser explicado mediante un modelo de una sola componente.

La figura 40 muestra que una mayor relación de PAAE/Proteína, una mayor densidad del tablero y la adición del agente de entrecruzamiento después del secado de la madera impregnada con proteína, permiten obtener menores valores de ABS.



**Figura 39.** Resumen de Fit Plot para el análisis de ABS del diseño experimental de SPI como fuente de proteína (R=0,73 Q=0,51). Análisis numeral 8.1.6.3.

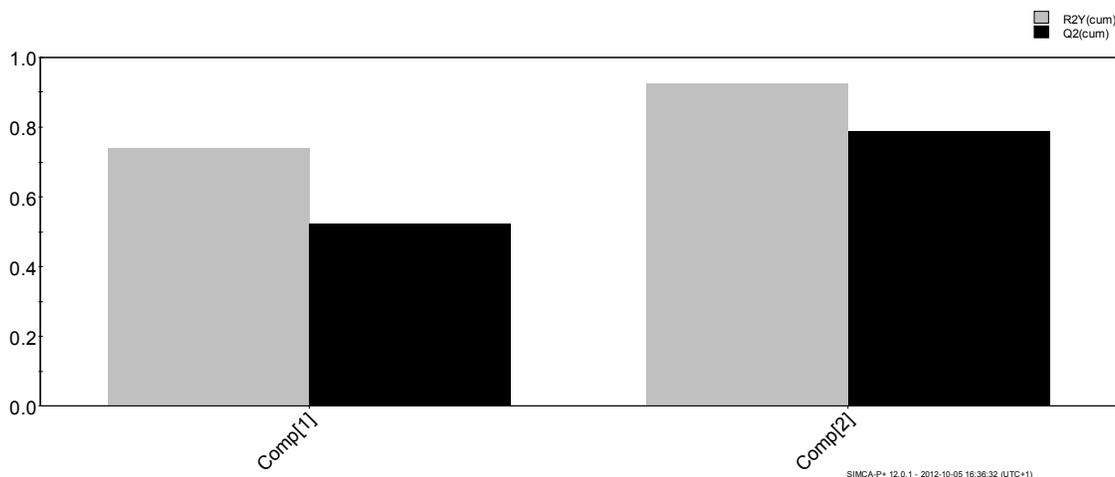


**Figura 40.** Diagrama de coeficientes para los resultados en ABS obtenidos con el diseño experimental de SPI como fuente de proteína. Análisis numeral 8.1.6.3.

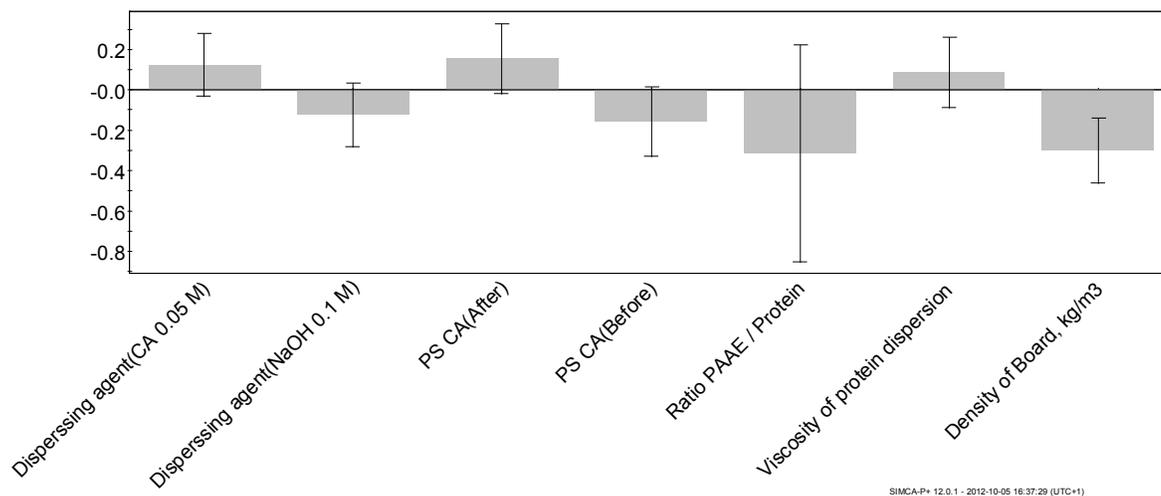
### 8.1.6.4. Análisis de ABS con WG como fuente de proteína

La figura 41 muestra que el ABS para el caso del WG puede ser explicado mediante un modelo de dos componentes.

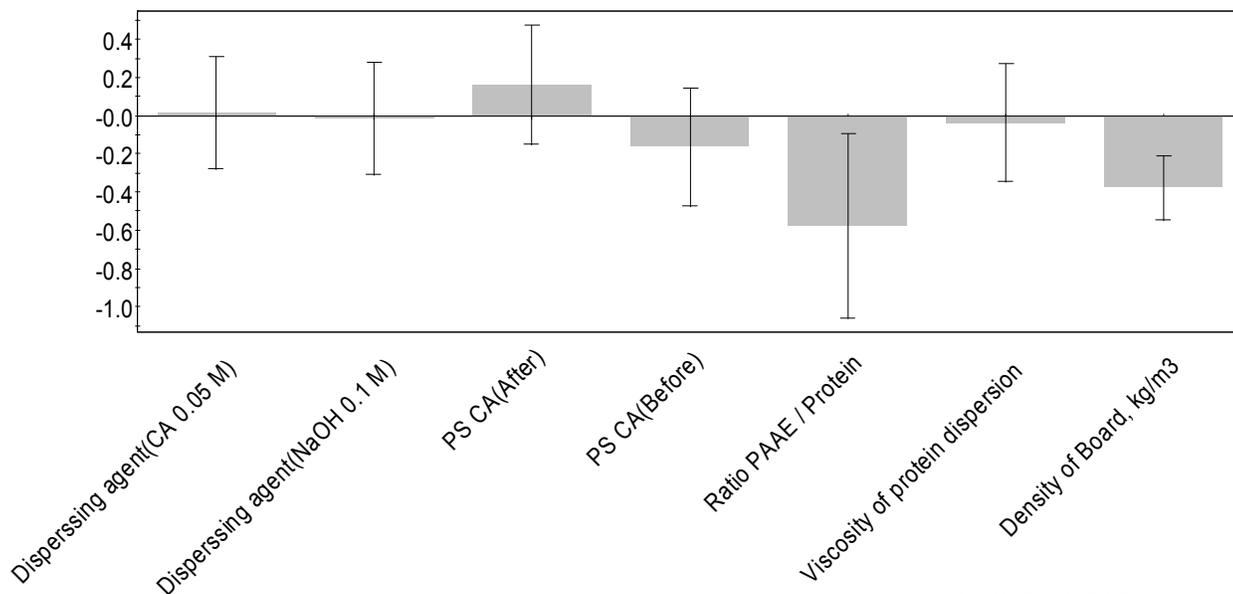
Las figuras 42 y 43 muestran que una mayor relación de PAAE/Proteína y una mayor densidad del tablero permiten obtener menores valores de ABS.



**Figura 41.** Resumen de Fit Plot para el análisis de ABS obtenido con el diseño experimental de WG como fuente de proteína (R=0,93 Q=0,79). Análisis numeral 8.1.6.4.



**Figura 42.** Diagrama de coeficientes para los resultados en ABS obtenidos con el diseño experimental de WG como fuente de proteína, para la primera componente del análisis del numeral 8.1.6.4.



SIMCA-P+ 12.0.1 - 2012-10-05 16:37:37 (UTC+1)

**Figura 43.** Diagrama de coeficientes para los resultados en ABS obtenidos con el diseño experimental de WG como fuente de proteína, para la segunda componente del análisis del numeral 8.1.6.4.

### 8.1.7. Análisis de estabilidad de las dispersiones

El método usado para la preparación de las dispersiones no permitió un análisis temporal de la viscosidad, debido a la presencia de aire en las dispersiones preparadas, lo cual genera valores aparentes de viscosidad.

No obstante se realizó un seguimiento cualitativo a las diferentes dispersiones, observando que después de que el aire sale del sistema, el producto presenta una consistencia líquida y uniforme y se conserva sin separación de fases después de 4 semanas a 25°C, siempre y cuando se adicione los preservativos mencionados en el numeral 5.2.

En el caso de que no se adicionen los preservativos adecuados, las dispersiones proteínicas sufren descomposición orgánica, generando mal olor y siendo inadecuadas para su uso como parte del sistema adhesivo.

Como resultado de los seguimientos se observó que las dispersiones de SPI en NaOH 0.1M y agua presentan viscosidades por debajo de los 250 cps, después de 4 semanas en almacenamiento. Para el caso del WG y de la PKP se observa que después de 4

semanas la viscosidad de las dispersiones se encuentra alrededor de los 1000 cps independientemente del medio dispersante. Los seguimientos se hicieron a 25°C en atmosfera controlada.



**Figura 44.** Dispersión de SPI en NaOH 0.1M después de 4 semanas de almacenamiento a 25°C

# **CAPÍTULO 9**

## **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

## 9. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- La adición de PAAE como agente entrecruzante para la elaboración de tableros de partículas con dispersiones de proteínas, tiene un efecto positivo sobre las propiedades mecánicas del tablero, IB, TS y ABS. Cuando la relación PAAE / Proteína es mayor, mejores son los valores en estas propiedades, independientemente del tipo de proteína.
- El uso de NaOH 0.1M como agente dispersante es la mejor opción para la preparación de dispersiones con las fuentes de proteína estudiadas. Algunas de las razones son: Mejores valores en IB, TS y ABS en los tableros aglomerados de partículas preparados con dispersiones proteínicas (aunque similares a cuando se usa agua como agente dispersante en algunos casos) y mayores valores de carga iónica en las dispersiones proteínicas (más negativa, estando la proteína cargada negativamente en pH's altos) lo cual favorece la interacción con la PAAE y mejora la reactividad del sistema, y en relación a lo anterior se espera una influencia positiva sobre las condiciones de proceso y sobre las propiedades de los tableros.
- La SPI y el WG permiten obtener los mejores valores de IB cuando se usan dispersiones preparadas en NaOH 0.1M o agua. Los mejores valores en TS y ABS se pueden observar cuando se usa PKP como fuente de proteína, aunque los valores y la variabilidad observada no son muy diferentes en relación con los resultados obtenidos con SPI. Se puede concluir que el uso de PKP o SPI permite obtener mejores valores de TS y ABS en relación con el WG, con la ventaja para el SPI de ser un producto comercialmente disponible, en relación con el PKP y de generar valores en IB semejantes a los del WG. Debido a lo anterior se recomienda el uso de SPI como fuente de proteína en el caso que deseen fabricarse tableros aglomerados de partículas de densidad media con dispersiones de proteína.
- Independientemente de la fuente de proteína, la adición del agente entrecruzante, PAAE, después del secado de los chips impregnados con proteína, permite obtener mejores valores en IB, TS y ABS. Lo anterior se puede deber a la reacción entre la proteína y el agente entrecruzante durante el secado, lo cual genera una pérdida de la capacidad adhesiva del sistema, generando un composite con propiedades mecánicas menores en relación con los materiales obtenidos al adicionar la PAAE después del secado de los chips.
- En relación con la producción de tableros aglomerados de partículas de densidad media se pueden considerar los siguientes puntos como opciones para el remplazo de los sistemas basados en amino resinas tradicionales: para la producción de tableros para interiores puede emplearse un sistema a base de WG o SPI que emplee NaOH 0.1M como agente dispersante y PAAE como agente entrecruzante. En el caso de

tableros para exteriores se recomienda el uso de SPI (debido a la no disponibilidad comercial de la PKP) con NaOH 0.1M como agente dispersante y PAAE como agente entrecruzante. Para ambos casos los resultados mejoran cuando la PAAE se adiciona después del secado de los chips impregnados con la dispersión de proteína.

- Se concluye que la SPI permite obtener valores de IB, TS y ABS dentro de los estándares observados en el mercado, a diferencia del WG que no permite obtener buena resistencia a la humedad y con la ventaja de ser un producto comercialmente disponible a diferencia de la PKP.
- A nivel industrial, es necesario modificar el sistema actual de producción de tableros aglomerados de partículas en relación con una etapa extra de secado después de impregnar los chips con las dispersiones de proteína, de lo contrario, los tableros pueden reventarse por generación interna de vapor y, como consecuencia, obtener bajas propiedades mecánicas, delaminación en el tablero y mal aspecto en general. En inglés este fenómeno se conoce como *delamination by steam blisters*, y solo se puede evitar con un correcto control de la humedad en el tablero antes de realizar el prensado.
- Con el fin de estudiar la optimización de las condiciones de proceso se propone el estudio de diferentes ciclos y temperaturas de prensado para analizar el punto óptimo de prensado y de esta forma emplear de mejor manera la reactividad del sistema. Este estudio puede realizarse mediante una tesis de pregrado.
- Debido a que la PAAE tiene un efecto positivo sobre las propiedades de los tableros, se debe encontrar el valor óptimo que permita obtener las mejores propiedades mecánicas en los límites comercialmente admitidos al usar WG o SPI como fuentes de proteínas y NaOH 0.1M como agente dispersante. Este estudio puede ser elaborado mediante una tesis de pregrado.
- Aunque la PAAE es una buena alternativa como agente entrecruzante se debe garantizar que su proceso productivo permita obtener bajos valores de DCP (1,3-dicloro-2-propanol) formado por la reacción del grupo epóxico de la epiclorhídrica con los iones cloruro y de CDP (3-cloro-1,2-propanediol) formado por hidrolisis de la epiclorhídrica en agua, debido a su toxicidad (el CPD pueden generar infertilidad masculina y el DCP se sospecha ser cancerígeno). La cantidad de estos compuestos en la PAAE se puede controlar mediante las condiciones de producción de esta resina y mediante el tratamiento con resinas de intercambio iónico selectivas a estos productos.
- Como potencial alternativa para la dispersión de las proteínas en agua, podría sugerirse la preparación de una emulsión de proteína insoluble en medio acuoso. Esta

alternativa podría realizarse de la siguiente manera: llevar la dispersión de proteína hasta un pH en el rango de su punto isoeléctrico y adicionar un tenso activo para preparar una emulsión en agua. Posterior a la emulsificación se debe realizar un proceso de molienda que permita generar un tamaño de partícula adecuado que permita un comportamiento reológico consistente (estabilidad y fluidez, lo que significa conservación de viscosidad en el tiempo, que para el caso debería estar alrededor de los 500 cps). El tamaño de partícula puede alcanzarse con agitadores de alta cizalla, como el tipo cowless, o con equipos como una ultra turra, o un homogenizador de coraza y pistones.

- El uso de una dispersión de SPI al 12% en NaOH 0.1M con PAAE como agente entrecruzante adicionado después del secado de los chips impregnados con proteína, permite obtener tableros aglomerados de partículas de densidad media, con valores en IB, TS y ABS dentro de los valores comerciales observados, cuando se trabaja una relación de dispersión de proteína a PAAE de 100 a 10, y con un nivel de proteína base madera seca del 10%.

## 10. BIBLIOGRAFÍA

- Abd Manaf, F. Y. (June de 2008). *Process for Palm Kernel Protein Extraction*. Obtenido de MPOB INFORMATION SERIES • ISSN 1511-787: <http://palmoilis.mpob.gov.my/publications/TOT/TT-383.pdf>
- Alimon, A. R. (s.f.). The Nutritive Value of Palm Kernel Cake for Animal Feed. *Palm Oil Developments*, 40, 12 - 14. Obtenido de Palm Oil Developments.: <http://www.chgs.com.my/chinese/download/Palm%20Oil%20Developments/june%202004/The%20Nutritive%20Value%20of%20Palm%20Kernel%20Cake%20for%20Animal%20Feed.pdf>
- Arifin, B., Bono, A., Farm, Y., Ling, A., & Fui, S. (2009). Protein Extraction from Palm Kernel Meal. *Journal of Applied Sciences*, 2996-3004.
- Bono, A., Farm, Y., Krishnaiah, D., Ismail, N., Yee, L., & Lee, L. (2010). Palm Kernel based Wood Adhesive. *Journal of Applied Sciences*, 10(21), 2638 – 2642.
- Brady, R. L., Gu, Q.-M., & Staib, R. R. (2009). *Patente n° US 2009/0098387*. USA.
- Brand, P., Brown, R. G., Chan, A. N., Erazo-Majewicz, P., & Modi, J. J. (14 de April de 2010). *Patente n° US 2010/0093584 A1*.
- Cheng, E. (2004). Adhesion Mechanism of Soybean Protein Adhesives with Cellulosic Materials. *Ph.D. Thesis*. Manhattan,: Kansas State University.
- Chin, F., Perdana, W., Semantan, J., & Damansara, B. (s.f.). *Palm Kernel Cake (PKC) as a Supplement for Fattening and Dairy Cattle in Malaysia*. Obtenido de <http://www.fao.org/ag/AGP/agpc/doc/Proceedings/manado/chap25.htm>
- Gennadios, A. (2002). Protein-Based Films and Coatings. En A. Gennadios (Ed.). Taylor & Francis.
- Gu, K. (2010). *Evaluation of New Formaldehyde-Free soy Flour-based adhesives for making particleboard*. Oregon State University: Master Thesis.
- Hamarneh, A., Heeres, H., Broekhuis, A., & Picchioni, F. (Octubre de 2010). Extraction of *Jatropha curcas* proteins and application in polyketone-based wood adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 30(7), 615-625.

- Hamarneh, A., Heeres, H., Broekhuis, A., Sjollema, K., Zhang, Y., & Picchioni, F. (2010). Use of soy proteins in polyketone-based wood adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 30(7), 626-635.
- Henning, F. (2009). *Evaluation of plant flours and plant proteins as wood adhesives. Tesis de maestría*. Estocolmo: Universidad de Estocolmo, Departamento de Química Orgánica.
- Khabbaz, F., Khabbaz, P., & Malmström, E. (2010). Comparing bond strength and water resistance of alkali-modified soy protein isolate and wheat gluten adhesives. *International Journal of Adhesion & Adhesives*(30), 72 - 79.
- Khosravi, S. e. (2010). Protein-based adhesives for particleboards. *Industrial Crops and Products*, 275 – 283.
- Khosravi, S. e. (2011). Protein-based adhesives for particleboards – Effect of application process. *Industrial Crops and Products*, 1509 - 1515.
- Kinzebach, W., Wildburg, G., Urban, D., Langhauser, G., & Schumacher, K.-H. (1998). *Patente n° EP 0 879 864 B1*. DE.
- Kretzschmar, G. D., Hoppe, H.-U. D., Rabenberg, M. R., & Hoekstra, A. (1999). *Patente n° EP 0 960 922 A1*. DE & NL.
- KTH Royal Institute of Technology. (2002). *The institution for Fibre – and Polymer Technology. Introduktion till Polymerteknologi*. Estocolmo: Royal Institute of Technology.
- Kumar, R., Choudhary, V., Mishra, S., Varma, I. K., & Mattiason, B. (2002). Adhesives and plastics based on soy protein products. *Industrial Crops and Products - IND CROPS PRODUCTS*, 16(3), 155 - 172.
- Liu , Y., & Li , K. (2007). Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood. *International Journal of Adhesion & Adhesives*(27), 59 - 67.
- Papadopoulou, E. (s.f.). *Adhesives from Renewable resources for binding wood-based panels*. Obtenido de CHIMAR HELLAS S.A.: [http://www.chimarhellas.com/wp-content/uploads/2008/07/chimar\\_1.pdf](http://www.chimarhellas.com/wp-content/uploads/2008/07/chimar_1.pdf)
- Prasittisopin, L. (2010). A new method of making particleboard with formaldehyde-free soy-based adhesive. *Master Thesis*. Oregon State University.

- Prasittisopin, L., & Li, K. (2010). A new method of making particleboard with a formaldehyde-free soy-based adhesive. *Composites: Part A. J.compositesa*, doi:10.1016/j.compositesa. 2010.06.006.
- Schwarzkopf, M. (2009). *Development and evaluation of oriented strandboard bonded with soy based formaldehyde free adhesives*. Oregon State University. Master Thesis.
- Shooshtari, K. A., Miele, P. F., & Asrar, J. (24 de February de 2011). *Patente n° US 2011/0046271*. USA.
- Shoseyov, O. (13 de January de 2011). *Patente n° US 2011/0005697 A1*.
- Spraul, B. K., Brady, R. L., & Allen, A. J. (28 de February de 2008). *Patente n° 20080050602*. Wilmington, DE.
- Thames, S. F., Rawlins, J. W., Ferguson, R. C., & Mendon, S. K. (15 de April de 2010). *Patente n° US 2010/0089287 A1*. 2010. USA.
- Tubby, e., Coco, C. E., Graham, P. M., & Krinski, T. L. (1983). *Patente n° EP0108649 (A1)*. USA.
- Van Herwijnen , H., Wolfgang, H., Detlef, K., Andreas, W., Axel, H., & Maria, S. (2009). *Patente n° 10 2007 063 430 A1*. DE.
- Van Herwijnen, H. W., Pisanova, E., & Stefke, B. (2008). *Patente n° US 20080108741 A1*. USA.
- Wang, Y., Sun, X., & Wang, D. (2006). Performance of soy protein adhesives enhanced by esterification. *Transactions of the ASABE (American Society of Agricultural and Biological Engineers)*, 49(3), 713 - 719.
- Wescott, J. M., Birkeland, M., & Frihart, C. R. (2007). *Patente n° WO 2007/064970 A1*. USA.
- Wescott, J., & Birkeland, M. (2008). *Patente n° 2008/0021187 A1*. USA.
- Wool, R. P., & Sun, X. S. (2005). Bio-based polymers and composites. En *Soy Protein Adhesives* (págs. 327-368).

Zhong, Z., Sun, X. S., & Wang, D. (February de 2007). Isoelectric pH pf Polyamide – Epichlorohydrin Modified Soy Protein Improved Water Resistance and Adhesion Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 103(4), 2261-2270.