

ELABORACIÓN DE TABLEROS AGLOMERADOS EMPLEANDO
DIFERENTES FORMULACIONES ADHESIVAS A PARTIR DE PROTEÍNA
DE SOYA

Manuel Alejandro Domínguez Ortiz
Carolina Londoño Zuluaga

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

ESCUELA DE INGENIERÍA

MEDELLÍN

2014

ELABORACIÓN DE TABLEROS AGLOMERADOS EMPLEANDO
DIFERENTES FORMULACIONES ADHESIVAS A PARTIR DE PROTEÍNA
DE SOYA

Manuel Alejandro Domínguez Ortiz
Carolina Londoño Zuluaga

Asesor

Catalina Álvarez López

Co-asesor

Andrés Felipe Cardona Arango

UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

ESCUELA DE INGENIERÍA

MEDELLÍN

2014

2

NOTA DE ACEPTACIÓN:

Firma
Nombre
Presidente del Jurado

Firma
Nombre
Presidente del Jurado

Firma
Nombre
Presidente del Jurado

Medellín,

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresas sus agradecimientos a las facultad de ingeniería química, de la Universidad Pontificia Bolivariana por contribuir en nuestro proceso de formación.

También agradecer a las empresa Interquim S.A por facilitar sus instalaciones, material, reactivos y equipos para la experimentación;

A Catalina Álvarez López por su excelente labor como directora de tesis, ya que con su constante apoyo y dedicación, nos guio hasta poder culminar este proyecto además de inculcarnos la pasión por la investigación.

A Andrés Felipe Cardona por su labor como co-director y como guía dentro de los procesos llevados al interior de la empresa, además de su disposición para contribuir en el proyecto.

A nuestros padres por el apoyo constante no sólo durante el desarrollo de éste proyecto sino en toda la carrera.

CONTENIDO

GLOSARIO – ABREVIATURAS	7
LISTA DE TABLAS	8
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE ILUSTRACIONES	10
RESUMEN	11
INTRODUCCIÓN	12
1. MARCO TEÓRICO	15
1.1. Adhesivos	15
1.1.1. Generalidades	15
1.1.2. Clasificación	15
1.1.2.1. Sintéticos	15
1.1.2.2. Naturales	16
1.2. Tableros Aglomerados	18
1.2.1. Características	18
1.2.2. Clasificación	19
1.2.2.1. Tableros de partículas	19
1.2.2.2. Tableros de fibra	21
1.3. Adhesivos para tableros aglomerados	22
1.4. Adhesivos a base de proteína de soya	24
1.4.1. Descripción de la proteína de soya	24
1.4.2. Características de los adhesivos a base de proteína de soya	27
1.4.3. Ayudantes	29
1.4.3.1. Entrecruzante	30

1.4.3.2. Modificantes	32
2. METODOLOGÍA.....	35
2.1. Materiales	35
2.2. Preparación de las partículas de pino	35
2.3. Preparación de dispersión de proteína (SPI)	35
2.4. Impregnación y eliminación de humedad.....	36
2.4.1. Ensayos preliminares	36
2.4.2. Diseño de experimentos	37
2.5. Conformación y prensado de los tableros aglomerados	38
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
3.1. Resultados ensayos preliminares	39
3.1.1. Apariencia física del tablero.....	39
3.1.2. Hinchamiento en el espesor (TS) y absorción de agua (WA)	39
3.1.3. Enlace interno (IB)	¡Error! Marcador no definido.
3.2. Resultados pruebas finales.....	46
3.2.1. Absorción de humedad (WA).....	47
3.2.2. Hinchamiento en el espesor (TS)	49
3.2.3. Enlace interno (IB)	50
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	53
5. BIBLIOGRAFÍA.....	55
ANEXO 1 ARTÍCULO PRESENTADO EN LA FERIA DE INGENIERÍA INGENIAR	63

GLOSARIO – ABREVIATURAS

ECH: Epiclorhidrina

IB: Enlace interno (Internal Bond)

MDP: Tablero de partículas de densidad media (Medium Density Particleboard)

PAA: Poliamidoamina

PAAE: Poliamino Amida Epiclorhídrica (Poly-Amine-Amide-Epiclorhydrine)

PB: Tablero de partículas (Particleboard)

SPI: Proteína aislada de soja (Soy Protein Isolate)

TGA: Análisis termogravimétrico (Thermo-Gravimetric Analysis)

TS: Hinchamiento en el espesor (Thickness Swelling)

WG: Gluten de trigo (Wheat Gluten)

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Fuerza de ruptura	16
Tabla 2. Clasificación de los tableros aglomerados Tomado de (Pascual Cortés, 2013)	22
Tabla 3. Composición de tableros aglomerados. Ensayos preliminares	36
Tabla 4. Variables para la elaboración de los tableros (ensayo preliminar)	37
Tabla 5. Diseño Experimental final	37
Tabla 6. Parámetros usados y sus niveles	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Hinchamiento en el espesor (TS) de las pruebas preliminares	40
Figura 2. Absorción de agua pruebas preliminares (WA)	42
Figura 3. Prueba de tracción pruebas preliminares (IB)	43
Figura 4. Absorción de agua diseño experimental	48
Figura 5. Hinchamiento en el espesor diseño experimental	50
Figura 6. Tracción diseño experimental	52

LISTA DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1. Tablero de partículas	19
Ilustración 2. Tablero OBS	20
Ilustración 3. Tablero de una y tres capas.....	21
Ilustración 4. Tableros de fibra	22
Ilustración 5. Desnaturalización de proteínas. Tomado de (Birkeland, Frihart, Allen, & Wescott).....	26
Ilustración 6. Probetas sometidas a pruebas de absorción e hinchamiento.....	40
Ilustración 7. Diagrama esquemático de la formación del complejo SPI-PAAE y su disociación. Tomado de (Wool & Sun, 2005).....	45

RESUMEN

A raíz del impacto ambiental producido por los adhesivos sintéticos empleados en la actualidad para la fabricación de composites de madera, se han buscado como alternativa compuestos naturales que sean más amigables con el medio ambiente, y que permitan mejorar o igualar los parámetros de calidad otorgados por las resinas sintéticas comerciales.

En este proyecto se evalúan las propiedades físicas y mecánicas, tales como la enlace interno y la absorción de agua e hinchamiento en el espesor, de tableros de partículas de pino. Los materiales fueron aglomerados empleando como adhesivo una dispersión de proteína de soya, utilizando un entrecruzante, en éste caso la Poliamino Amida Epiclorhidrina (PAAE) y adicionando como agentes modificantes urea y alcohol furfurílico.

La caracterización de los materiales se realizó basados en las normas EN 319 y 317. Se estudió el efecto del tipo de modificante, la cantidad de proteína de soya / entrecruzante y la relación proteína / partículas de pino secas sobre las propiedades de los tableros.

De los resultados obtenidos cabe resaltar la importancia de emplear los agentes entrecruzantes (PAAE) y modificantes (alcohol furfurílico y urea) con el fin de mejorar las propiedades físico-mecánicas de los tableros aglomerados elaborados con proteína de soya, específicamente la absorción de agua, que es la variable en la que se apreciaron cambios más significativos.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día, aproximadamente el 2% del petróleo extraído es empleado en la industria petroquímica (US Energy information administration, 2012) para la elaboración de productos derivados como etileno, propileno, benceno, xilenos, metanol y tolueno, de los cuales proceden las resinas usadas para la elaboración de adhesivos; como por ejemplo el fenol-formaldehído (PF), urea-formaldehído (UF), e isocianatos, empleados de manera predominante para la producción de paneles de madera (Yonghwan, Huang, & LI, 2011).

A pesar de las propiedades que otorgan los adhesivos derivados del petróleo a los tableros aglomerados, éstos presentan dos grandes inconvenientes; el primero de ellos relacionado con la salud de los usuarios, puesto que el uso de adhesivos a base de formaldehído ha generado controversia debido la emisión de compuestos cancerígenos en su proceso de fabricación y posterior a su producción. El segundo problema se encuentra asociado a los costos de producción, debido al aumento del valor de la materia prima, en éste caso el petróleo; donde en los últimos 10 años, el alza en los precios se debe, entre otras razones, a la creciente demanda de este recurso para su uso como materia prima en el desarrollo de diversos productos y su aplicación energética (British Petroleum , 2013).

Como consecuencia de las regulaciones para las emisiones de formaldehído y la posible escasez del petróleo, aparecen en el panorama los adhesivos a base proteína. Sin embargo, los tableros aglomerados elaborados con estos adhesivos tienen baja resistencia mecánica y alta retención de agua comparados con aquellos que se producen a partir de materias primas derivadas de los hidrocarburos. Para solucionar esto, en los últimos años se ha venido investigando acerca de posibles cambios en la formulación de los adhesivos proteicos, a fin de igualar o superar las propiedades establecidas por los estándares del mercado Colombiano y Andino (Cardona A. , 2013); de igual forma se ha pensado en la modificación de las proteínas con el fin de alterar la estructura molecular de la misma o su conformación a través de agentes físicos, químicos o enzimáticos (Wool & Sun, 2005, pág. 327).

Entre los estudios realizados con proteínas, la harina de soya sobresale debido a las propiedades físicas y mecánicas de los productos de madera en los que se emplea como adhesivo. Esta materia prima es abundante, renovable y económica, haciéndola de fácil acceso (Huang & Li, 2000), además de mostrar un comportamiento reológico en dispersión mejor, comparado con otras proteínas como el gluten de trigo y el palmiste (Cardona A. , 2013). Esto ha abierto una puerta a estas macromoléculas que fueron desplazadas años atrás por la aparición de los derivados del petróleo (Yonghwan, Huang, & LI, 2011), (Wool & Sun, 2005).

Pese a las ventajas que se han identificado en la proteína de soya para la formulación de adhesivos, aún se requiere seguir investigando. Hasta ahora, han sido objeto de estudio propiedades como el módulo de ruptura (MOR), módulo de elasticidad (MOE), hinchamiento en el espesor (TS), enlace interno (IB) y absorción de humedad (WA) (Moa, Cheng, Wang, & Sun, 2003) de los tableros fabricados únicamente con proteína de soya y un entrecruzante (Wool & Sun, 2005) (sin adición de modificante). Sumado a ello, se ha investigado e implementado la elaboración de tableros aglomerados utilizando adhesivos a base de formaldehído, tales como urea-formaldehído (UF), puesto que ya que al entrar en contacto con materiales a base de madera le brindan a estos una disminución en la afinidad por el agua (Gürü, Tekeli, & Bilicic, 2006).

En el presente trabajo se busca determinar cuál es el efecto del tipo de modificante (urea o alcohol furfurílico), y de la cantidad de proteína de soya y del agente entrecruzante Poliamino amida epiclorhidrina (PAAE), sobre las propiedades físicas y mecánicas de los materiales desarrollados. A partir de los resultados obtenidos se llevará a cabo un diseño de experimentos que abarcará las variables más representativas en la calidad del tablero como lo son la absorción de agua (WA), el hinchamiento en el espesor (TS) y el enlace interno (IB). La caracterización de los materiales se realizará basados en las normas EN 319 y 317. Otros parámetros como el tiempo, la presión y la temperatura de prensado no serán estudiados, para éste caso se mantendrán

constantes. Sin embargo, es importante anotar que ellos juegan un papel importante en el desempeño de los tableros (Wool & Sun, 2005).

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Adhesivos

Un adhesivo es una sustancia utilizada para unir la superficie de materiales sólidos a fin de otorgarles diversas propiedades tales como flexibilidad, dureza, resistencias a la tracción, resistencia química, entre otros (Ebnesajjad, 2011).

1.1.1. Generalidades

Generalmente los adhesivos están conformado por dos o más componentes; un enlazante, el cual contiene las moléculas activas que interactúan con las superficies con la que estarán en contacto, un solvente o agente dispersante (generalmente es agua) que permite humedecer las superficies, y por último un agente entrecruzante, que reacciona con las moléculas del adhesivo y de la superficie o sustrato, buscando que éstas se conecten (Cardona A. , 2013).

Los adhesivos pueden ser de diferente naturaleza: poliméricos, cerámicos, entre otros. Los materiales poliméricos se pueden clasificar a su vez en sintéticos, tales como resinas termoplásticas, resinas termoestables y compuestos elastómeros; y naturales tales como proteínas de origen animal y vegetal (caseína, sangre, soja), extractos lignocelulósicos, taninos, entre otros (Charles, 2012) (Ebnesajjad, 2011).

Entre las diversas aplicaciones que se le pueden dar a los adhesivos en las diferentes industrias, se destacan la producción de muebles, gabinetes, construcción de casas, tableros de mesa, consolas de juegos electrónicos, mesas de tenis de mesa, estanterías, mesa de oficina y muchos otros productos (Prasittisopin, 2009)

1.1.2. Clasificación

1.1.2.1. Sintéticos

Los adhesivos sintéticos se clasifican en resinas termoplásticas, resinas termoestables y resinas elastoméricas según la naturaleza del polímero después de que se ha establecido o curado. Las resinas termoplásticas son

polímeros que se ablandan cuando se exponen al calor y luego solidifican al enfriarse a temperatura ambiente. Estos polímeros son generalmente solubles en agua. Por otro lado, las resinas termoestables forman polímeros que son reticulados durante el curado, y después de este son insolubles y no se ablandan con el calor (Liesa & Bilurbina, 1990). Los adhesivos elastoméricos son formados generalmente por mezclas de caucho y resinas, la característica principal que aporta este tipo de adhesivos es cierta flexibilidad a la resina termoestable, mejorando de una u otra manera la unión (Barroso, Gil, & Camacho, 2008).

Los adhesivos sintéticos presentan diferentes fuerzas de ruptura como se puede observar en la Tabla 1.

Tabla 1. Fuerza de ruptura

Tipo de matriz	Carga media de ruptura (kg)
Fenol formaldehído	400
Resorcina formaldehído de curado en caliente	455
Urea formaldehído de curado en caliente	405
Urea formaldehído de curado en frío	425
Tanino formaldehído	435

Tomado de (Liesa & Bilurbina, 1990)

Las colas de poli-vinil-acetato son utilizados principalmente como adhesivo de contacto a partir de laminados de plástico utilizadas para encimeras, armarios, escritorios y mesas. Los adhesivos a base de gomas sintéticas son empleados como pilar en la industria del calzado y cuero (Ebnesajjad, 2011).

1.1.2.2. Naturales

Los adhesivos basados en fuentes naturales son aquellos producidos parcial o totalmente a partir de un material biológico. Pueden ser de carácter orgánico (almidón, caseína, sangre, etc.) o inorgánico (silicatos solubles, cementos, etc) (Da Silva, Öchsner, & Adams, 2011). Fueron de amplia difusión hasta antes de

la segunda guerra mundial, donde aparecieron los adhesivos sintéticos, mostrando mejores propiedades y menor valor económico (Schwartz, 2000). No obstante, desde hace algunos años ha crecido la necesidad de desarrollar procesos sostenibles, los cuales han llevado a que se miren nuevamente éste tipo de adhesivos. Además de las razones medioambientales, los adhesivos de origen natural han ganado recientemente el interés por el bajo costo que pueden presentar las materias primas y por su densidad; estos son generalmente disueltos en agua para formar una dispersión antes de la aplicación sobre la superficie en cuestión (Cardona A. , 2013).

Entre los adhesivos naturales destacan actualmente materiales como lignina, gluten, taninos, colas naturales, almidones, gomas, celulosa, bitúmenes, y proteínas derivadas de compuestos como la soya y el trigo, entre otras (Frihart & Hunt, 2010)

Los adhesivos de proteínas a base de animales son usados comúnmente en la industria maderera, ya que se usa para el encolado de estas, la unión de tablas para la formación de paneles, para adherir lienzos a tablas, entre otros (Matteini & Moles, 2008). La cola de pescado es un pegamento a base de proteínas similares a la de las pieles y huesos de pescado; este tipo de adhesivo es utilizado para emulsiones fotográficas para películas en la foto y la foto resistir recubrimientos para procesos de fotograbado. La caseína es usada en la industria cigarrera para la unión de la costura de papel de cigarrillo. Se proporciona una unión de ajuste rápido, que requiere muy poco adhesivo.

Los adhesivos a base de proteínas vegetales, son obtenidas a partir de harinas, polvo o extractos de cereales amasado, calentados o hervidos con agua (Sarralde, 2002), por ejemplo el almidón se usa principalmente en la industria papelera y productos de papel tales como encuadernación, cajas de cartón corrugado, bolsas de papel, pasta de papel tapiz, También se utiliza para dar consistencia en la industria textil. Los adhesivos a base de celulosa son utilizados en el envoltorio de celofán de los paquetes de cigarrillos, y el adhesivo de las etiquetas que se ponen en las ventanas. Por otro lado la

proteína a base de soya es fabricada a partir de la harina y la pasta de la soya. Es utilizada principalmente en la industria del contrachapado, ya que posee una resistencia mecánica considerable, aunque puede perder sus propiedades en contacto con la humedad (Ordóñez, Ordóñez, & rotaeche, 2006).

1.2. Tableros Aglomerados

1.2.1. Características

Los tableros aglomerados son materiales elaborados a partir de partículas o fibras homogeneizadas, las cuales son aglomeradas con diferentes resinas que les brindan a éstos diferentes propiedades, dependiendo del tipo de aplicación al que vaya a ser sometidos (Badila, y otros, 2013). Estos materiales han sido utilizados desde hace tiempo como suplentes de los productos de madera pura en muchas aplicaciones debido a varias ventajas como su bajo costo debido a la cantidad de madera utilizada comparado con los tableros de madera sólida, son rígidos, suaves, de fácil procesado, buena estabilidad, tensión, entre otros. Una de las características más relevantes de los tableros es su resistencia a la humedad, los arañazos, golpes o suciedad, lo cual es debido a una capa de recubrimiento que confiere la resistencia requerida (Kleber, Emmler, Krug, Mäbert, Brendler, & Schäfer, 2012).

A la luz de las normativas cada vez más severas impuestas por la legislación europea en cuanto a la reducción de compuestos orgánicos volátiles (COV), se ha ido implementando la utilización tanto de recubrimientos como resinas que disminuyan el contenido de éstos en su proceso productivo; por ello se ha dado un enfoque significativo en el uso de productos de origen natural que traten de suplir de igual manera las características dadas por los productos sintéticos (Meijer & Militz, 2001).

1.2.2. Clasificación

Los tableros aglomerados se pueden clasificar en dos grandes grupos de acuerdo a la procedencia del material: tableros de fibras y tableros de partículas.

1.2.2.1. Tableros de partículas

Los tableros de partículas, como su nombre lo indica, son materiales elaborados a partir de partículas de madera aglomeradas con diferentes tipos de adhesivos a altas temperaturas y presiones (Kelly, 1997). A continuación en la Ilustración 1. Tablero de partículas se muestra un tablero de partículas.



Ilustración 1. Tablero de partículas

Dependiendo del tamaño de las partículas, la orientación y disposición de las mismas, los tableros pueden tener una nueva clasificación (ver Ilustración 2). Los Tableros OSB, también conocidos por su sigla en inglés como *Oriented strand board* son materiales elaborados a partir de virutas de gran tamaño orientadas paralelamente a la superficie del tablero. Normalmente, constan de varias capas homogéneas.



Ilustración 2. Tablero OBS

Existen además tableros que usan aserrín o partículas de menor tamaño; estos se pueden configurar en una sola capa o en tres capas (ver Ilustración 3). Como aglutinantes, se emplean resinas sintéticas o naturales, siendo las sintéticas las más usadas debido a las propiedades físico-mecánicas que éstas le brindan a los tableros (Arriola, 2003). Los tableros son prensados de forma que la densidad oscile alrededor de $0,65 \text{ g/cm}^3$ (Vignote & Martínez, 2005). Los tableros una capa las virutas son de tamaño semejante y están distribuidas de manera uniforme, resultando una superficie relativamente basta por lo que no admite bien ningún acabado, mientras que el de tres capas tiene el núcleo formado por virutas dispuestas entre dos capas exteriores de partículas muy finas de alta densidad y con alta proporción de resina, lo que da lugar a una superficie muy suave y apta para recibir la mayor parte de los acabados y recubrimientos (Buenaventura, 1982).



Tablero de una capa

Tableros de tres capas

Ilustración 3. Tablero de una y tres capas

1.2.2.2. Tableros de fibra

Los tableros de fibra son fabricados mediante la compresión de fibras de madera que han sido refinadas previamente (ver Ilustración 4). De acuerdo a la densidad estos se clasifican en tableros de densidad media (MDF) y tableros de densidad alta (HDF). Pueden ser aglomerados utilizando resinas sintéticas o productos naturales, o mediante procesos termomecánicos a altas temperaturas (Muttill, Ravichandra, Bigger, Thorpe, Shailaja, & Singh, 2014). Estos paneles se fabrican mediante un proceso con fibra seca y sus espesores pueden variar desde 2,5 mm a más de 40 mm. Las propiedades de los paneles de MDF dependen de las fibras utilizadas y el adhesivo que se usa para que se unan (Halvarsson, Edlund, & Norgrena, 2008).

Estos tableros son utilizados generalmente en una variedad de aplicaciones no estructurales, tales como muebles, laminados, lienzo de pintura, base para maquetas, posters, puzles, puertas de armarios, entre otros (Bowyer, Shmulsky, & Haygreen, 2007).



Ilustración 4. Tableros de fibra

Además de los tableros de fibras y de partículas, estos materiales se pueden clasificar de diferentes maneras, como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Clasificación de los tableros aglomerados Tomado de (Pascual Cortés, 2013)

Clasificación	Tipo de tablero	Características
Por densidad	Ligero	250-450 kg/m ³
	Semipesado	451-750
	Pesado	>750
Por acabado	Lijado	
	No lijado	
	Revestido	
Por tratamiento	Hidrófugo	Resistente a la humedad
	Ignífugo	Resistente al fuego

1.3. Adhesivos para tableros aglomerados

Para la década de 1960 los adhesivos naturales tomaron gran importancia, sin embargo, estos fueron desplazados por los productos derivados del petróleo, debido a que empezaron a dominar el mercado con costos más favorables, además de tener una mayor resistencia a la humedad y ser mucho más fuertes

(Frihart, Birkeland, Allen, & Wescott, 2010). A partir de ese momento, en la industria de los tableros aglomerados se han utilizado tradicionalmente adhesivos a base de formaldehído, tales como urea-formaldehído (UF), melamina-formaldehído (MF) y fenol-formaldehído (PF) (Lei, Du, Wu, Xi, & Dong, 2014). Se usan principalmente por las propiedades químicas que presentan, ya que al entrar en contacto con materiales a base de madera le brindan a estos una disminución en la afinidad por el agua, incrementando de esta manera las propiedades físico-mecánicas de los mismos (Gürü, Tekeli, & Bilicic, 2006).

Pese a las ventajas de los adhesivos a base de formaldehído, estos compuestos enfrentan grandes problemáticas: el incremento en el costo debido a que son productos derivados del petróleo, una fuente no renovable con una tendencia al agotamiento de dicho recurso, la polución y un efecto perjudicial para el medio ambiente y la salud de los consumidores. Es allí donde la formulación de adhesivos basados en fuentes renovables libres de formaldehído se han convertido en un tema de gran interés a nivel mundial (Khosravia, Khabbazc, Nordqvista, & Johansson, 2010). Por esta razón, en los últimos años se ha venido recuperando el uso de adhesivos naturales para la aglomeración de tableros. Algunos ejemplos son la cola animal, caseína, taninos, lignina y proteínas, debido entre razones, a su bajo impacto ambiental y al bajo costo que genera su producción (Frihart & Hunt, 2010) (Qi & Sun, 2011)

Como los tableros aglomerados elaborados con adhesivos naturales presentan una resistencia mecánica inferior, y una mayor absorción de agua e hinchamiento en el espesor que los tableros fabricados con resinas sintéticas, en los últimos años se han venido buscando estrategias para obtener adhesivos con buenas propiedades de adhesión que puedan competir con los productos comerciales derivados del petróleo (Qi & Sun, 2011). Con el fin de mejorar las características que aportan los adhesivos naturales a los tableros aglomerados, sus características deben ser modificadas; para esto, se recurre

a la adición de diferentes componentes químicos, algunos sintéticos y otros de fuentes naturales, los cuales permiten mejorar las propiedades físico-mecánicas de los tableros (Jang, Huang, & Li, 2011), y al manejo de parámetros tales como el tiempo, la presión y la temperatura de prensado (Wool & Sun, 2005).

Una de las fuentes con mayor potencial para la elaboración de adhesivos naturales son las proteínas de origen vegetal, disponibles a partir de cultivos tales como la soya (proteína de soya) y el trigo (gluten de trigo) (Wool & Sun, 2005), siendo la primera de ellas la más estudiada. Pese a las ventajas ambientales que presenta los adhesivos a base de proteína, éstos deben ser mejorados con el fin de igualar o superar las características de los aglutinantes tradicionales, por lo cual la adición de co-ayudantes (agente entrecruzante y modificante) es importante durante la formulación.

1.4. Adhesivos a base de proteína de soya

1.4.1. Descripción de la proteína de soya

La soya es una especie de la familia de las leguminosas cultivada principalmente por el aceite de sus semillas, las cuales se componen de proteínas, lípidos, hidratos de carbono y minerales; siendo las proteínas y los lípidos los principales constituyentes, con aproximadamente un 60% (Bolaños, Lutz, & Herrera, 2003)

La proteína de la soya es una macromolécula compleja que contiene alrededor de 18 aminoácidos diferentes conectados a través de enlaces peptídicos para formar la estructura primaria (cadena polipéptida), la cual domina sus propiedades. Una parte de las cadenas laterales interactúan con materiales orgánicos e inorgánicos y fibras celulósicas. Estas cadenas laterales a menudo se modifican fácilmente por agentes físicos, químicos, o enzimáticos para obtener propiedades deseables como la solubilidad, precipitación isoeléctrica y facilitar su extracción (Thanh & Shibasaki, 1976). El cambio de en las propiedades se debe a la presencia de aminoácidos como glutamina,

aspargina, histidina, triptófano, cisteína y metionina, los cuales en su mayoría son hidrofóbicos (Kinsella, 1979).

De acuerdo a las necesidades del consumidor, la proteína de soya puede ser concentrada o aislada. La proteína de soya aislada, específicamente, es preparada con un mínimo tratamiento de calor a la harina de soya, disolviendo la proteína en una solución alcalina (pH 8) para remover los materiales insolubles por centrifugación o filtración y la posterior precipitación de la proteína a pH 4.5. El material resultante es neutralizado con hidróxido de sodio (potasio y calcio también pueden ser empleados) y luego secado empleando técnicas como el spray dry (Smith, 1978). Finalmente, para la extracción de la proteína de la masa seca, se emplea agua, álcali diluido (pH 8) o una solución salina (0,5 M NaCl), con una relación de solvatación de 10:1 a temperaturas de 25 a 30°C en condiciones normales de extracción para la obtención de proteínas no desnaturalizadas a partir de harina de soya. Para incrementar el rendimiento en la extracción, también se emplea la inclusión del reactivo tiol (mercaptoetanol) el cual provoca la despolimerización de los enlaces disulfuro haciéndolos más solubles en el disolvente (Kinsella, 1979).

Debido a que las propiedades funcionales se encuentran directamente relacionadas con las propiedades fisicoquímicas, es esencial un conocimiento detallado de las características de la proteína de soya para entender y manipular sus propiedades. Por ejemplo, las proteínas de origen vegetal no se encuentran puras; generalmente se encuentran acompañadas de un bajo porcentaje de grasa (0.1-1%), fibra (0.1-3.5%), cenizas (3.5-6%) y carbohidratos (0.3-33.5%). Estos últimos pueden desempeñar un papel importante en cuanto a la fuerza de enlaces con el agua, disminuyendo el hinchamiento y controlando la viscosidad, lo cual repercute en la aplicación de la proteína como adhesivo en la fabricación de tableros de partículas (Kinsella, 1979).

Para obtener propiedades deseadas en la proteína, específicamente para su aplicación como adhesivo, la estructura de las proteínas es modificada con el

fin de incrementar su reactividad. A dicho proceso se le conoce como desnaturalización, el cual se puede desencadenar por varios medios; uno de ellos es el calentamiento, por medio del cual se crea en la proteína un incremento en la energía de vibración y rotación que rebasa el equilibrio de interacciones débiles que estabilizan la conformación plegada funcional, provocando una mutación en la proteína, y de esta forma una pérdida de su estabilidad y actividad. Así mismo, los tratamientos con ácidos o álcalis fuertes pueden causar la inactivación irreversible de ciertos grupos funcionales por medio de cambios en los enlaces covalentes, por ejemplo, la destrucción de puentes disulfuro (Melo & Cuamatzi, 2007).

La desnaturalización se da en tres etapas en las cuales ocurren diferentes procesos que modifican su estructura como se muestra en la Ilustración 5 (Acuña Arias, 2006).

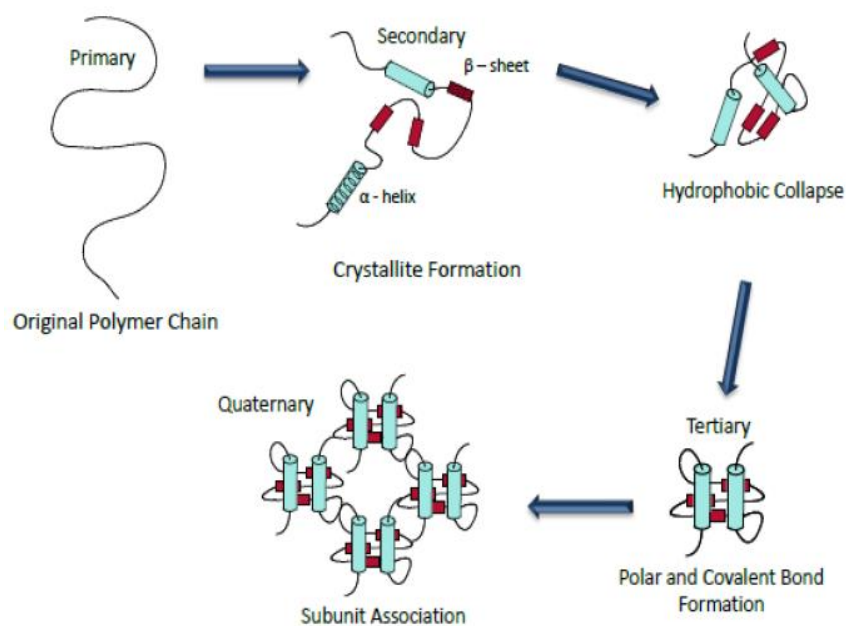


Ilustración 5. Desnaturalización de proteínas. Tomado de (Birkeland, Frihart, Allen, & Wescott)

La proteína de soya es particularmente hidrofílica, no obstante, después de la desnaturalización, son más solubles y tienen menos capacidad de retención de agua (Morrison & Boyd, 1998). Su solubilidad depende del pH; en soluciones alcalinas la solubilidad es alta, y muy baja en condiciones ácidas (Kumar R. , Choudhary, Mishra, Varma, & Mattiason, 2002). De aquí surge la importancia de conocer propiedades como el punto isoeléctrico.

El punto isoeléctrico de una proteína corresponde al pH en el cuál, dicha proteína posee una carga neta igual a cero, es decir, cuándo el número total de cargas positivas presente en la molécula iguala el número total de cargas negativas. Entre las características adquiridas por la molécula una vez se encuentra su punto isoeléctrico, está la disminución de la solubilidad, de la resistencia y de la adherencia, puesto que la proteína pierde su carga neta, llegando a precipitar en algunos casos (Wool & Sun, 2005).

Para el caso de la proteína de soya se busca lograr una solución a un pH cercano de su punto isoeléctrico (Zhong, 2006), en el cual se presenta la mínima solubilidad en agua, lo que permite realizar una buena dispersión donde no se presenten problemas de viscosidad y estabilidad debido a que hay una disminución de la solubilidad y hay precipitación de las partículas. En este punto, se logra además obtener dos fases, una fluida y una en forma de partículas suspendidas, evitando así problemas con la viscosidad, ya que si hay una completa disolución de la proteína la reología de la dispersión cambia totalmente y se dificulta la aplicación en el tablero (Cardona A. , 2013).

1.4.2. Características de los adhesivos a base de proteína de soya

Hasta ahora, los principales adhesivos empleados para lograr la aglomeración de partículas de madera o materiales lignocelulósicos son la urea-formaldehído (UF) y el fenol-formaldehído. Estos compuestos, aunque son económicos y brindan buenas propiedades a los materiales desarrollados, enfrentan dos grandes problemáticas: el incremento en el costo debido al aumento en el

precio del petróleo y el efecto perjudicial para el medio ambiente y la salud de los consumidores. En los últimos 10 años, el alza en los precios del petróleo se asocia, entre otras razones, a la creciente demanda de este recurso para su uso como materia prima en el desarrollo de diversos productos y su aplicación energética, además de los problemas geopolíticos y sociales de los países que lo exportan (Khosravia, Khabbazc, Nordqvista, & Johansson, 2010). De otro lado, este los adhesivos sintéticos presentan problemas de tipo ambiental debido a la presencia de compuestos como fenol y formaldehído en los efluentes de agua y aire, siendo ambos altamente cancerígenos, razón por la cual la “*California Air Resources Board - CARB*” ha sido más estricta en las regulaciones para las emisiones de formaldehído en los composites de madera.

No obstante, las resinas de urea-formaldehído siguen siendo los adhesivos más utilizados en la industria de tableros, donde la estrategia de producción cambió para desarrollar formulaciones con una menor relación molar de formaldehído; el problema es que esta variación hace que los materiales se debiliten y pierdan propiedades mecánicas (Dunky, 1998). Todo esto ha contribuido a que en los últimos años se hayan supuesto muchos esfuerzos para desarrollar adhesivos naturales libres de formaldehído, con buenas propiedades de adhesión que pueden competir con los sintéticos derivados del petróleo (Qi & Sun, 2011)

Los adhesivos naturales presentan propiedades inferiores a los adhesivos a base de petróleo tanto en costo como en términos de las propiedades físico-mecánicas, siendo las más relevantes para la medición de los estándares de calidad de un tablero de partículas la absorción de agua (WA), el hinchamiento en el espesor (TS) y el enlace interno (IB). Como la mayoría de los adhesivos naturales, los adhesivos a base de proteína deben ser mejorados con el fin de igualar o superar las propiedades de los aglutinantes tradicionales (Jang, Huang, & Li, 2011). Por ejemplo, la presencia de carbohidratos en la proteína intervienen en la interacción de ésta con el agua; contribuyendo a un

incremento del hinchamiento en el espesor y de la absorción de agua, y a alterar el control de la viscosidad (Kinsella, 1979).

Una de las fuentes con mayor potencial para la elaboración de adhesivos basados en fuentes renovables son las proteínas de origen vegetal, disponibles a partir de cultivos tales como la soya (proteína de soya) y el trigo (gluten de trigo) (Wool & Sun, 2005), siendo la primera de ellas la más estudiada. Los adhesivos para productos de madera tales como estanterías, muebles, productos de interior, entre otros, 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 empezaron a dominar el mercado con costos favorables, además de tener un desempeño satisfactorio, es decir, una mayor resistencia a la humedad y ser mucho más fuertes (Frihart, Birkeland, Allen, & Wescott, 2010).

Sin embargo, la soya puede mejorar las propiedades del tablero mediante el desarrollo de formulaciones con la proteína modificada, ya que generalmente al adicionar modificantes la proteína pierde una gran afinidad al agua (Khosravia, Khabbazc, Nordqvista, & Johansson, 2010). Se ha evaluado la adición de modificantes tales como látex, urea, ácido cítrico, ácido bórico, glicerina y poli-amino amida epiclorhidrina (PAAE) (Wool & Sun, 2005), (Qi & Sun, 2011), buscando con estas modificaciones incrementar la resistencia al agua, disminuir el hinchamiento y mejorar la resistencia a la tracción; y otras propiedades como la resistencia al corte. Es importante mencionar que además de la adición de co-ayudantes, parámetros como el tiempo, la presión y la temperatura de prensado, juegan un papel fundamental en las propiedades de los materiales desarrollados (Wool & Sun, 2005).

1.4.3. Ayudantes

Debido a la baja resistencia al agua reducida la resistencia mecánica que presentan los adhesivos a base de soja respecto a los adhesivos sintéticos se

han generado múltiples trabajos con el fin de mejorar sus propiedades (Gui, Wang, Wu, Zhu, & Liu, 2013). Con ellos se ha mostrado la importancia de agentes entrecruzantes y modificantes que disminuyan la absorción de agua e incrementen la resistencia a la tracción (Wool & Sun, 2005).

1.4.3.1. Entrecruzante

La adición de un entrecruzante a los sistemas que emplean proteínas como adhesivo permite una mejor interacción de los grupos ácidos y amino de la proteína con la celulosa presente en la madera, de manera que puedan crear enlaces inter e intramoleculares más fuertes, generando una matriz resistente a la humedad y con buena resistencia a la tracción (Khosravia, Khabbaz, Nordqvista, & Johansson, 2010), (Prasittisopin, 2009). Entre los entrecruzantes empleados se encuentran aldehídos tales como el formaldehído, glutaraldehído y el glioxal, los cuales promueven el entrecruzamiento entre la proteína y la madera (Wool & Sun, 2005). Otros ejemplos de entrecruzantes comunes son el almidón di-aldehído, los isocianatos, la Poliamino amida epiclorhidrina (PAAE) y las carbodiimidas (Schwarzkopf, 2009), (Khabbaz, 2007).

El formaldehído puntualmente es el compuesto químico más comúnmente usado como agente entrecruzante en películas de proteínas. Este reacciona con los grupos amino y sulfhidrúlicos, los cuales se fortalecen a través de enlaces covalentes, mejorando la resistencia a la tracción, así como su tenacidad y elongación, además de disminuir la solubilidad de la proteína en agua.

De otro lado, las poliaminas tales como la poliamino-amida Epiclorhidrina (PAAE) son los aditivos de mayor uso en la formulación de adhesivos a base de soja para madera por dos razones, la primera es porque genera una interacción entre la dispersión y la madera, y la segunda debido a que le brinda al tablero un carácter hidrófobo (Qiu, Li, Zhang, Jiang, Zhang, & Li, 2011). Estos compuestos se derivan de la industria de los productos petroquímicos

(Gui, Wang, Wu, Zhu, & Liu, 2013), no obstante, en los últimos años se ha encontrado que se pueden obtener de forma natural mediante el uso de ácido itacónico renovable, buscando elaborar un agente de curado de base biológica para los adhesivos a base de soja (Gui, Chengsheng; Wang, Guyue; Wu, Di; Zhu, Jin; Liu, Xiaoqing, 2013). Hoy en día compañías como *Dow Chemical Company* y *Solvay* cuentan con plantas de producción de Epiclorhidrina a partir de la glicerina, un 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 (Solvay, 2012) (The dow Chemical company , 2008).

Los polímeros de PAAE son conocidos por su propiedad para repeler la humedad en los procesos de elaboración de papel (Spraul, Brady, & Allen, 2008); sin embargo, el desarrollo de nuevas tecnologías ha permitido su implementación como agente de curado en productos adhesivos a base de proteína o de lignina, en los cuales permite de igual manera una disminución en la absorción de humedad, además de un aumento en la resistencia a la tracción, debido a los cambios de pH del sistema una vez es adicionado el compuesto, ya que se debe buscar que el pH esté fuera de su punto isoeléctrico para evitar que se precipite la proteína (Li, 2005). Se ha encontrado que el adhesivo de proteína de soja modificada con PAAE incrementa su fuerza de adherencia a un pH alrededor de 5.5, ya que es el pH isoeléctrico de la proteína modificada (Wool & Sun, 2005).

La tecnología de los adhesivos de soja empleando PAAE como agente de curado ha proporcionado adhesivos que se utilizan para la fabricación de madera contrachapada y tarimas de madera laminada (Allen et al. 2010), así como en el desarrollo de tableros de partículas y de fibra de densidad media (Wescott, Birkeland, & Yarvoski, 2010).

1.4.3.2. Modificantes

Los modificantes son sustancias químicas generalmente utilizadas con el fin de mejorar las propiedades de los materiales y ayudar a combatir la degradabilidad biológica, que es uno de los principales problemas que se presenta en los tableros aglomerados con productos naturales. Adicionalmente, pueden aportar propiedades hidrófobas ya que por medio de cambios de temperatura y presión tienden a convertirse en resinas insolubles en agua, ayudando al curado del sistema, haciéndolo más resistente mediante los enlaces que forman (Conley & Metil, 1963).

En ese orden de ideas, las técnicas para la modificación de la proteína pueden incrementar la tendencia a desplegarla y como consecuencia de ello, incrementar la fuerza de adhesión. La modificación de la proteína puede mover algunos aminoácidos hidrofóbicos los cuales están incrustados dentro de la molécula y que sobresalen para incrementar la resistencia al agua (Sun & Bian, 1999).

Entre los métodos para la desnaturalización de proteínas se encuentran los químicos y enzimáticos. Los métodos químicos incluyen modificación por medios alcalinos, urea, guanidina clorhídrica, dodecil sulfato de sodio (SDS), sulfonato de dodecilbenceno de sodio y poliamino amida epiclohidrina (Hua-Neng, Qiu-Yun, Xiao-Kun, & Li-Ye, 2012).

1.4.3.3. Urea

Debido a que los adhesivos de proteína de soya poseen una baja resistencia de adhesión y poca resistencia al agua, se hace necesario el uso de diferentes tipos de modificantes, que permitan mejorar dichas propiedades (Lambuth A. , 1994). Es allí donde la urea entra a jugar un papel útil como elemento desnaturalizador que permite desplegar la estructura helicoidal secundaria de una proteína (Tanford, 1968). La urea contiene átomos de oxígeno e hidrógeno

que interactúan activamente con los grupos hidroxilos de la proteína de soya en una reacción que podría romper los enlaces de los puentes de hidrógeno en el cuerpo de la proteína y como consecuencia desplegar su compleja estructura (Sun & Bian, 1999).

El efecto de concentraciones variables de urea en las propiedades adhesivas de la proteína de soya aislada muestra que a mayor concentración hay un mejor comportamiento en cuanto a la resistencia a la tracción comparada con proteína no modificada. De igual forma, se ha encontrado que la cantidad de urea tiene un extenso efecto sobre el despliegue de la proteína y sobre sus propiedades adhesivas, además de incrementar su resistencia al agua (Huang & Sun, 2000).

En el caso específico de la desnaturalización de la proteína, la urea juega un papel específico en la reducción de una subunidad de la glicina (AB-11S) (Shen 1976). Además de dicha unidad, existen otros grupos funcionales que se ven afectados por las reacciones de reducción, tal es el caso de los puentes disulfuro; presentes en la estructura primaria de la proteína, que afectan la flexibilidad y despliegue de la misma (Kumar R. , Choudhary, Mishra, Varma, & Mattiason, 2002).

1.4.3.4. Alcohol furfurílico

El alcohol furfurílico es un compuesto orgánico derivado del furfural, el cual mediante tratamiento con ácidos puede ser empleado para la polimerización de resinas. Es uno de los alcoholes comúnmente empleado en la formulación de adhesivos ya que les brinda a éstos y a la superficie donde éste se aplique, propiedades hidrofóbicas, debido a su capacidad de disminuir interacciones con el agua (Deka, Misra, & Mohanty, 2013).

Cuando la madera entra en contacto con el alcohol furfurílico los constituyentes de las fibras forman enlaces covalentes con el alcohol, disminuyendo los grupos polares disponibles, y por tanto la absorción de agua y el hinchamiento en el espesor hasta en un 50% y 74% respectivamente. Adicionalmente, la

dureza del tablero incrementa en un 400%, así como la resistencia a la flexión y el módulo de elasticidad (Szymona, Borysiuk, H'ngb, Chin, & Mamiński, 2013).

Bajo condiciones ácidas el alcohol furfúrico forma cadenas abiertas, lo que le permite su reacción con otros compuestos. Bajo una exposición prolongada al aire, altas temperaturas (100-260°C), agentes ácidos o la combinación de éstos factores, este alcohol experimenta cambios en sus propiedades físicas que conducen a convertirlo en una resina insoluble en agua que forma un polímero fuerte (Conley & Metil, 2003). Adicionalmente, la adición de éste compuesto en el tablero ayuda al curado del sistema, haciéndolo más resistente.

2. METODOLOGÍA

2.1. Materiales

Todos los materiales e insumos fueron suministrados por Interquim. Las partículas de pino provenían de Tablemac, quienes le proporcionan a Interquim muestras para estudios de adhesivos.

Se elaboraron tableros de partículas de pino de tres capas con una densidad objetivo de 650 kg/m^3 . Las pruebas de caracterización se llevaron a cabo en las instalaciones de la empresa Interquim.

2.2. Preparación de las partículas de pino

Para la elaboración de los tableros se trabajó con dos tamaños de partículas. Las capas exteriores (CE) del tablero se formaron con partículas de madera fina y la capa interna (CI) con viruta de madera de un mayor tamaño. La distribución fue de 45% para la capa interna y 55% distribuido en las dos capas externas.

2.3. Preparación de dispersión de proteína (SPI)

Para la elaboración de la dispersión de proteína se empleó proteína comercial de soya, también conocida como *Soy Protein Isolate* (SPI) al 90% de pureza. Como agente dispersante para la proteína se empleó una solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH) 0.1M; la elección de éste se hace de acuerdo a estudios previos (Cardona A. F., 2013). Para la preparación de la dispersión se adicionó la SPI poco a poco a la solución acuosa con agitación constante de 250 rpm, hasta obtener una solución viscosa al 12% (w/v) de sólidos. Durante el proceso se añadió una gota de agente antiespumante para eliminar las burbujas presentes.

2.4. Impregnación y eliminación de humedad

Las capas del tablero (interna y externa) se impregnaron con la dispersión de proteína de soya; para la capa externa la cantidad de proteína varió entre 280-535g, mientras que para la capa interna la variación fue entre 235-436 g de acuerdo a la relación %proteína/madera seca que varió entre un 7% y 13%. Posteriormente el conjunto madera/dispersión fue secado en un horno precalentado a 105-110 °C hasta alcanzar un porcentaje de humedad de aproximadamente 12%. A continuación se adicionaron el agente entrecruzante (PAAE) y el modificante urea (1M) o alcohol furfurílico de pureza industrial.

2.4.1. Ensayos preliminares

Se realizaron 5 pruebas empleando proteína, PAAE, y alcohol furfurílico o urea, con el fin de elegir el modificante más adecuado, además de observar el comportamiento de los tableros en ausencia o presencia de proteína, PAAE y modificante. Las cantidades de madera, proteína, PAAE y modificante se muestran a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3. Composición de tableros aglomerados. Ensayos preliminares

Composición							
Madera (g)		Proteína (g)		PAAE (g)		Modificante (g)	
CI	CE	CI	CE	CI	CE	Alcohol	Úrea
394,4	482,6	335,9	411,1	67,2	82,2	37,4	37,4

Se evaluó el comportamiento de los tableros al adicionar solo la dispersión, solo el entrecruzante (PAAE), la proteína y el PAAE. Adicionalmente se evaluó si la adición de un modificante (urea o alcohol) sobre el sistema proteína/entrecruzante tenía efectos sobre las propiedades objeto de estudio (tracción, absorción de humedad e hinchamiento) como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Variables para la elaboración de los tableros (ensayo preliminar)

Prueba	Composición						Abreviación
	Proteína (g)		PAAE (g)		Modificante (g)		
	CI	CE	CI	CE	Alcohol	Urea	
1	SI	SI	SI	SI	NO	NO	MED
2	SI	SI	NO	NO	NO	NO	MD
3	SI	SI	SI	SI	NO	SI	MEDU
4	SI	SI	SI	SI	SI	NO	MEDA
5	NO	NO	SI	SI	NO	NO	ME

2.4.2. Diseño de experimentos

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos preliminares se seleccionaron tres variables en el diseño de experimentos final, las cuales son:

Variable 1: Relación dispersión de proteína / PAAE

Variable 2: % de proteína base madera seca

Variable 3: Adición de alcohol furfurílico como agente modificador

El modelo de experimentos seguido para dichas pruebas se muestra en la .

Tabla 5.

Tabla 5. Diseño Experimental final

Variable 1	Variable 2	Variable 3	Prueba
100/15	7	SI	1
		NO	2
	10	SI	3
		NO	4
		SI	5
		NO	6
100/20	7	SI	7
		NO	8
	10	SI	9
		NO	10
		SI	11
		NO	12

Variable 1	Variable 2	Variable 3	Prueba
	7	SI	13
		NO	14
100/25	10	SI	15
		NO	16
	13	SI	17
		NO	18

2.5. Conformación y prensado de los tableros aglomerados

Con las partículas de madera de pino impregnadas con la dispersión de proteína, el entrecruzante y el modificante; se conformó un tendido organizado en las diferentes capas (externa-interna-externa). La capa externa se dividió en dos partes iguales, las cuales constituyen la parte superior e inferior del tablero.

Cada capa se distribuyó de manera uniforme en un molde metálico de 30 x 30 x 1.5 cm. El conjunto fue llevado a una prensa hidráulica, marca Codreisa D.S.T 991117 previamente calentada a 185°C y llevada hasta su presión máxima de 7000 Lbf. El prensado se llevó a cabo disminuyendo 1000 Lbf cada 30 s. Una vez se alcanzó una presión de 1000 Lbf, se disminuyó 500 Lbf cada 30 s, para un total de 4 min. Finalizado el proceso de prensado se sacó el molde de la prensa y los tableros resultantes se dejaron a temperatura ambiente para su acondicionamiento.

El material resultante fue sometido a pruebas de enlace interno (*Internal Bond-IB*) en una máquina universal Thwing Albert referencia QC 3A de acuerdo a la norma europea EN 319, y a pruebas de absorción de agua (*Water absorption-WA*) e hinchamiento en el espesor (*Thickness Swelling-TS*) de acuerdo a la norma SS-EN 317. En todas las pruebas se emplearon probetas de 5 × 5 cm como lo indica la norma. Las pruebas de absorción de humedad (WA) e hinchamiento en el espesor (TS) se realizaron durante 2, 8 y 24 h.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Resultados ensayos preliminares

Es importante mencionar que las probetas de la prueba 5 (madera y entrecruzante) se deshicieron durante el corte de las mismas, por lo que no se pudo evaluar sus propiedades; lo anterior demuestra un efecto adhesivo pobre. Si bien el PAAE es un polímero que puede ser empleado para la adhesión entre sustancias, en la proporción empleada proteína/PAAE (100/20) no se observó un efecto considerable con la madera, debido, entre otras razones, a la falta de una matriz que soportara el sistema (Wool y Sun 2005).

3.1.1. Apariencia física del tablero

Esta es una variable de tipo apreciativo. La mejoría en la apariencia e integridad del tablero fue un factor diferenciador para los tableros realizados con alcohol furfurílico y con urea, puesto que ofrecen un aspecto con menor tendencia a desintegrarse y más lisos al tacto.

De igual forma, el color final del tablero se vio afectado por la adición del modificante, específicamente por el alcohol furfurílico. al tomar una tonalidad parda Esto se considera posible gracias a la oxidación del alcohol, que en contacto con el aire cambia de color (Conley & Metil, 1963).

3.1.2. Hinchamiento en el espesor (TS) y absorción de agua (WA)

En la Ilustración 6 se muestran las probetas luego de ser sometidas a la prueba después de 24 h.



Ilustración 6. Probetas sometidas a pruebas de absorción e hinchamiento

Los resultados obtenidos para el hinchamiento en el espesor muestran un buen comportamiento para los tableros MEDU y MED, ya que están por debajo del 20% de hinchamiento para cada tiempo analizado, y presentan una variabilidad baja promedio de 5.3% y 5.4% respectivamente (Ver Figura 1). Además, se observa que el máximo hinchamiento se alcanza a las 2 horas de inmersión, ya que después de este tiempo, las dimensiones permanecen sin variaciones significativas.

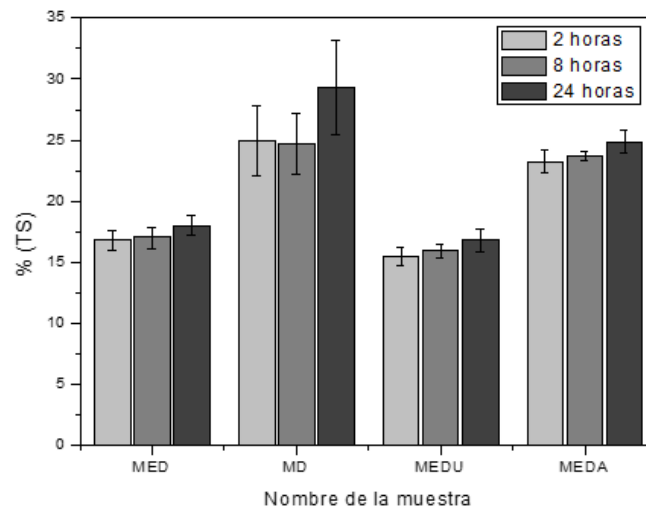


Figura 1. Hinchamiento en el espesor (TS) de las pruebas preliminares

En lo que respecta a los tableros elaborados sólo con dispersión de proteína (MD) se presenta un valor máximo de hinchamiento de - 30% luego de 24 h de

inmersión, lo que comparado con los tableros con entrecruzante y modificante es aproximadamente un 10% superior. Cabe resaltar que la variabilidad de los datos para la prueba MD es mayor (-13%) comparada con las demás pruebas. Esto, muestra el papel del entrecruzante y de los modificantes en la disminución en la captación de agua, debido a la reacción de los grupos azetidinio del PAAE con los grupos más higroscópicos de la proteína, disminuyendo así la capacidad de ésta última para absorber agua.

Respecto al uso del modificante se puede observar un mejor efecto con el uso urea, ya que comparado con el tablero elaborado con alcohol furfurílico éste presentó un menor porcentaje de absorción. Estos resultados se deben a que la urea juega un papel fundamental en la desnaturalización de la proteína al romper aquellos enlaces que forman puentes de hidrógeno, haciéndola más hidrófoba y disminuyendo la cantidad de agua que absorbe el tablero una vez es aplicada la proteína con urea (Sun & Bian, 1999).

En el caso de la absorción de agua, cómo se observa en la Figura 2, la prueba que presenta una mayor absorción de agua luego de 24 h de inmersión es la MD, seguida por las pruebas MEDU y MEDA, las cuales no mostraron una diferencia significativa entre sí. La prueba con menor porcentaje de absorción de agua correspondió a MED, sin ser muy significativa respecto a MEDU y MEDA. A diferencia de la prueba de hinchamiento en el espesor, en esta prueba se observó un efecto del tiempo de inmersión sobre la absorción de humedad de los tableros.

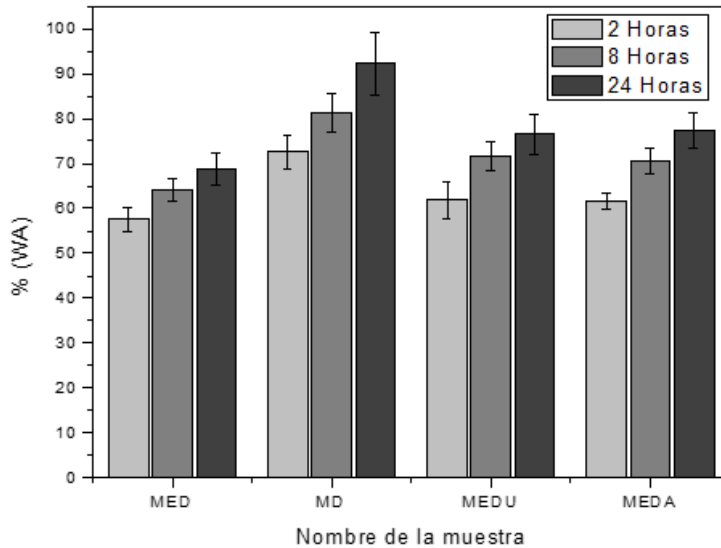


Figura 2. Absorción de agua pruebas preliminares (WA)

En la modificación de la formulación del tablero, la adición del entrecruzante PAAE ayuda a incrementar la resistencia al agua, ya que éste posee un grupo azetidinio reactivo, el cual puede formar enlaces con los grupos amino y carboxílicos presentes en las proteínas, disminuyendo así el número de grupos activos disponibles en ella para interactuar con el agua (Gui *et al*, 2013).

La incorporación de urea como modificantes se hace con el fin de incrementar las propiedades de los materiales desarrollados, además de combatir uno de los principales problemas que se presenta en los tableros elaborados con compuestos orgánicos: la degradabilidad biológica. Adicionalmente, se ha comprobado que la urea en la preparación de la dispersión de proteína puede contribuir a mejorar la viscosidad de la solución, disminuir la absorción de agua hasta en un 40% (Mo & Sun, 2001) y desplegar la proteína hasta cierto grado, haciéndola más enredada (compleja), lo cual permite que entrecruce durante el proceso de moldeo térmico (Wool & Sun, 2005).

3.1.3. Enlace interno (IB)

Cómo se observa en la Figura 3, el tablero con mayor resistencia a la enlace interno es el material MED, con un valor promedio de 11 kgf/cm², seguido de la

prueba MEDA con un valor promedio de tracción de 10.5 kgf/cm². De acuerdo a los estándares comerciales de empresas como Tablemac, estas dos muestras cumplen con los requisitos de calidad en resistencia mecánica exigidos en Colombia para tableros de partículas. Para los tableros MEDU y MD se obtuvo un valor promedio de 6 kgf/cm². En este último caso se puede evidenciar que cuando sólo se usa la dispersión de proteína como aglutinante, la fuerza de unión entre las partículas de madera es pobre, comparado con las pruebas MEDA y MED donde se adiciona un entrecruzante y alcohol furfurílico. Para el caso de los tableros con la adición de urea, no se evidencia una diferencia significativa respecto a la prueba con solo proteína.

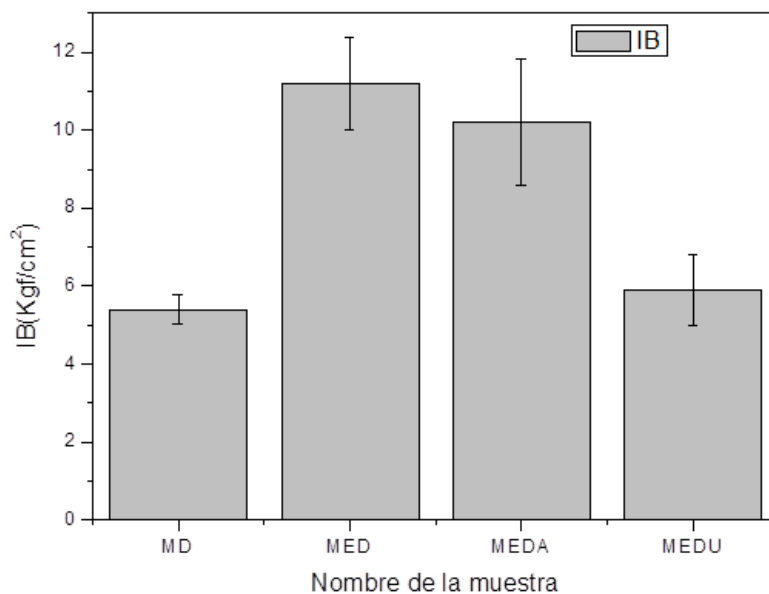


Figura 3. Prueba de tracción pruebas preliminares (IB)

La interacción entre la madera y la proteína se da debido a la formación de un enlace químico, ya que la proteína posee grupos carboxilo e hidroxilo que interactúan fácilmente con los grupos OH de las fibras de celulosa. Además de la adhesión química, existe una adhesión mecánica, representada por el entrecruzamiento, la penetración y atracción con las fibras. Estos son factores de vital importancia en la interacción con el sustrato (Wool & Sun, 2005). De

acuerdo a los resultados es posible comprobar que se da una interacción de la madera con la proteína, que permite la conformación de los tableros.

Al analizar el comportamiento de los tableros elaborados con la adición de PAAE, es importante tener en cuenta el tipo de interacción que se da entre la proteína y el entrecruzante, de manera que permita analizar su influencia en la tracción del tablero. Como se observa en la Ilustración 7, la interacción entre estos dos compuestos depende del pH, así como de la presencia de los grupos azetidinio presentes en el PAAE y los grupos carboxilos provenientes de los aminoácidos activos en la proteína (Wool & Sun, 2005).

Retomando lo que se observa en la ilustración, cabe resaltar la influencia de las variaciones de pH, ya que las propiedades adhesivas óptimas para la proteína de soya se obtienen en un pH cercano al punto isoeléctrico de ésta, el cual se encuentra entre 3.6 y 5.5. Según lo reportado por la literatura, el mayor valor registrado para la tracción del tablero con PAAE y proteína de soya se encuentra en un valor de pH alrededor de 5.5 (Wool & Sun, 2005). La importancia de éste parámetro radica en la naturaleza de la proteína, su contenido de aminoácidos y su estructura primaria. Los cambios de pH afectan la distribución de cargas que se dan en la proteína y con ello la posibilidad de interacción con otros compuestos, en este caso, con los componentes de la madera, el entrecruzante y los modificantes. Por ejemplo, en el punto isoeléctrico, la proteína puede formar un complejo iónico con el PAAE, lo que le permite mejorar sus propiedades adhesivas y con ello su IB y resistencia al agua (Wool & Sun, 2005). Si bien ésta variable no fue objeto de estudio en éste trabajo, se sugiere tenerla en cuenta en futuras experimentaciones, de manera que se analice más a fondo las condiciones adhesivas de la proteína con diferentes valores de pH.

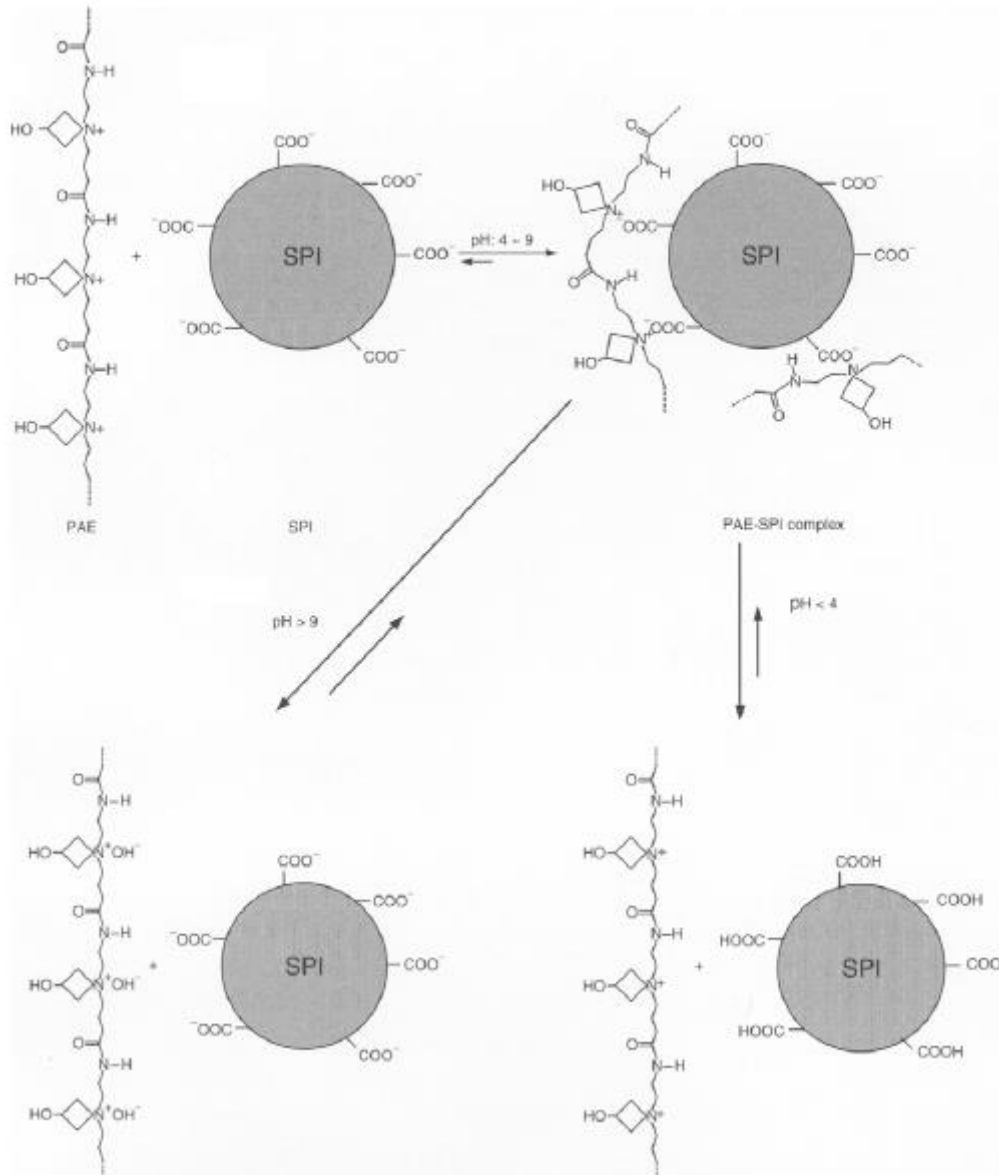


Ilustración 7. Diagrama esquemático de la formación del complejo SPI-PAE y su disociación. Tomado de (Wool & Sun, 2005)

Con respecto a los efectos de la urea en el tablero, se ha demostrado que a mayores concentraciones se obtiene un mejor efecto sobre las propiedades del material, específicamente sobre la tracción, como lo muestra el trabajo de (Huang & Sun, 2000), en el cual se trabajó con soluciones entre 1 y 3 M de Urea observando el efecto de ésta variable sobre las propiedades fisicomecánicas del tablero. Para el caso del presente estudio, se trabajó con

una concentración de 1 M por lo que el efecto sobre la tracción de éste compuesto no fue notable en los resultados obtenidos.

Bajo condiciones ácidas, el alcohol furfúrico forma cadenas abiertas de formaldehído, lo que le permite su reacción con otros compuestos por lo que la adición de éste compuesto en el tablero, ayuda al curado del sistema, haciéndolo más resistente mediante los enlaces que forma. Dada la conversión del alcohol en una resina insoluble en agua que forma un polímero fuerte (Conley & Metil, 1963).

3.2. Resultados pruebas finales

En esta sección se pretenderá explicar el efecto que tiene la variación de tres parámetros (ver Tabla 1) en el enlace interno (IB), el hinchamiento en el espesor (TS) y la absorción de humedad (WA). Se utilizó un diseño factorial multinivel en el cual se tenían dos variables en tres niveles y una variable de dos niveles, dando un total de 18 corridas experimentales.

Tabla 6. Parámetros usados y sus niveles

Variable	Símbolo	Parámetro	Nivel			Unidades
			1	2	3	
1	A	Relación Proteína/PAEE	4	5	6.67	-
2	B	Proteína seca de madera	7	10	13	%
3	C	Modificante	Si	No	-	-

El efecto que generan los parámetros de control anteriormente definidos fueron estudiados usando un análisis de varianza ANOVA, para cada una de las respuestas de salida que interesaba estudiar. Esta técnica permite analizar el efecto que tiene un factor independiente en uno dependiente (Rutherford, 2001). El sistema de análisis de varianza ANOVA genera una superficie de respuesta, donde se muestra el comportamiento de un parámetro frente a la

variación de los otros dos; formando así una superficie tridimensional donde se podrá observar el efecto generado.

Cabe destacar que el tercer parámetro corresponde a la adición de modificante, para esta se tomó en el sistema de varianza ANOVA un valor numérico para la distinción de este, es decir, 0 para la ausencia y 1 para la presencia de este.

3.2.1. Absorción de humedad (WA)

Como se muestra en la Figura 4, se generan tres filas en las que se muestra de manera independiente como varían dos parámetros frente a otro que se mantiene estático.

Parámetro fijo: Relación Proteína/PAAE

Se observa que en la relación igual a 6.6 se obtiene una disminución de la zona naranja (82%). Por otro lado se evidencia que un incremento en el contenido de proteína y la presencia del modificante permiten una disminución de la absorción de humedad.

Parámetro fijo: Porcentaje de proteína

Como se mencionó en el parámetro anterior, un incremento en el contenido de proteína permite una disminución en la absorción de humedad, ya que se observa claramente como predomina el color azul oscuro cuando se adiciona el 13% de soya (55%). Adicionalmente se corrobora que el modificante tiene un efecto favorable ya que se observa un cambio de coloración en el eje correspondiente a esta variable, mientras que el de la relación proteína/PAAE es casi despreciable.

Parámetro fijo: Adición del modificante

Al igual que en los dos parámetros anteriores se observa que en el eje del contenido de proteína se dan los mayores cambios de coloración, mientras que para la relación proteína/PAAE esto es imperceptible. Para el valor 1 del

modificante, se presentan valores más bajos de absorción de humedad, correspondiente a coloraciones con tendencia al azul oscuro.

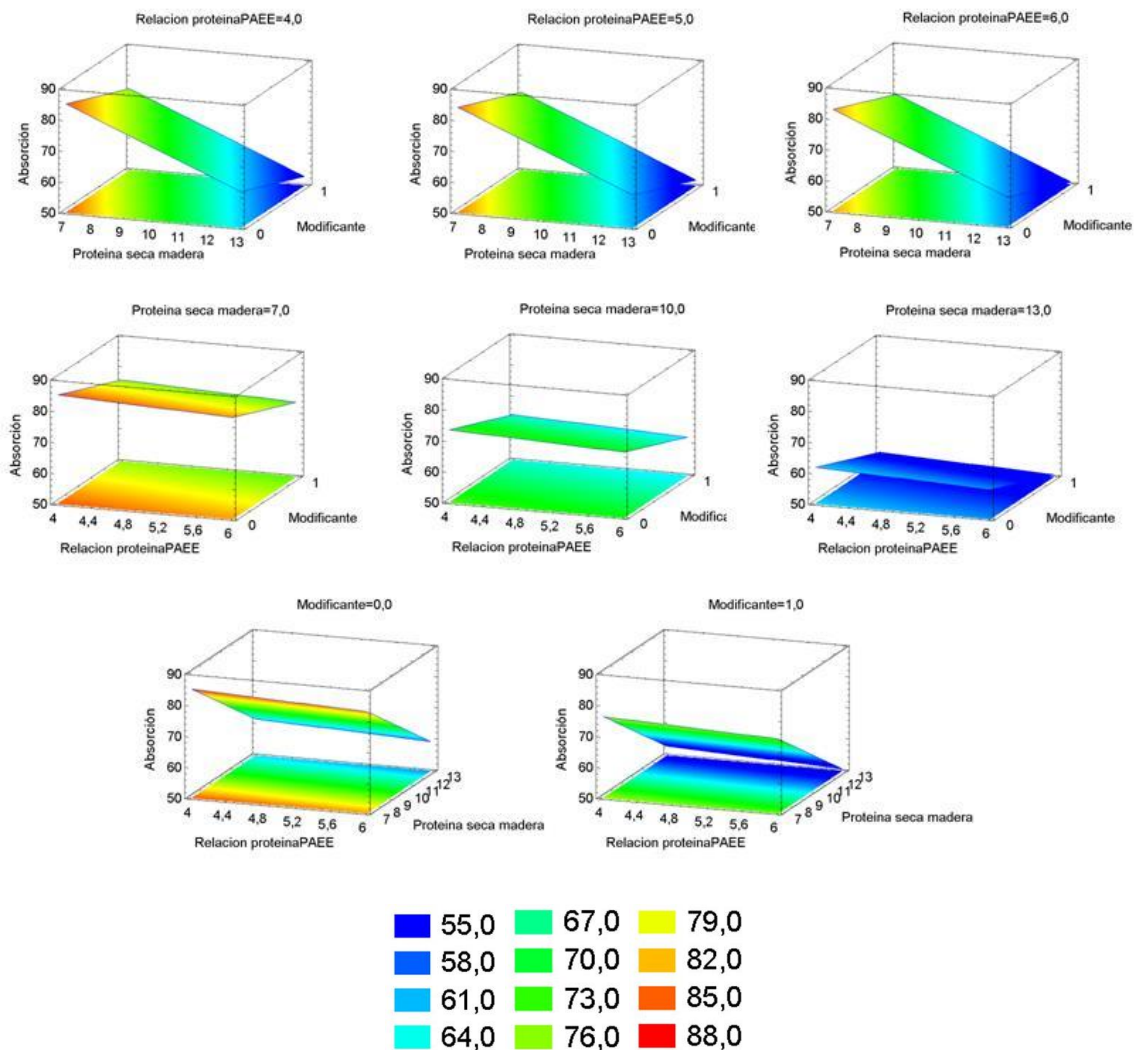


Figura 1. Absorción de agua diseño experimental

Esto es debido principalmente ya que lo que se busca con la adición de la alcohol furfúrico, es la modificación de madera, ya que con la furfurilación se busca formar enlaces covalentes con la madera, dicho tratamiento generalmente resulta en una mejora significativa de las características mecánicas y estabilidad dimensional de un material modificado, es decir, el tablero fabricado (Szymona, Borysiuk, San H'ng, Chin, & Mamiński, 2014).

3.2.2. Hinchamiento en el espesor (TS)

Como se muestra en la Figura 5, se generan tres filas en las que se muestra de manera independiente como varían dos parámetros frente a otro que se mantiene estático.

Parámetro fijo: Relación Proteína/PAEE

Se observa que a mayor cantidad de proteína y con modificante (alcohol furfurílico) se genera un menor porcentaje de hinchamiento, ya que se obtiene valores cerca de la zona azul, correspondiente a un porcentaje de hinchamiento en el espesor de 10. También ocurre que a menor cantidad de proteína y sin modificante, se genera un menor porcentaje de hinchamiento puesto que se ven resultados cerca a la coloración azul.

Parámetro fijo: Porcentaje de proteína

Un incremento en el contenido de proteína permite una disminución en la absorción de humedad, ya que se observa claramente como predomina el color azul oscuro cuando se adiciona el 13% de soya. Sumado a ello, se observa que al incrementar la cantidad de PAAE se obtiene un comportamiento similar ya que se observa un cambio de coloración de un naranja a un verde limón.

Parámetro fijo: Adición del modificante

En este nivel se pudo comprobar la dualidad encontrado en el primer nivel, es decir, que a mayor cantidad de proteína y con modificante (alcohol furfurílico) se genera un menor porcentaje de hinchamiento, mientras que a menor cantidad de proteína y sin modificante (alcohol furfurílico) se obtiene un menor porcentaje de hinchamiento, ya que predomina el color azul.

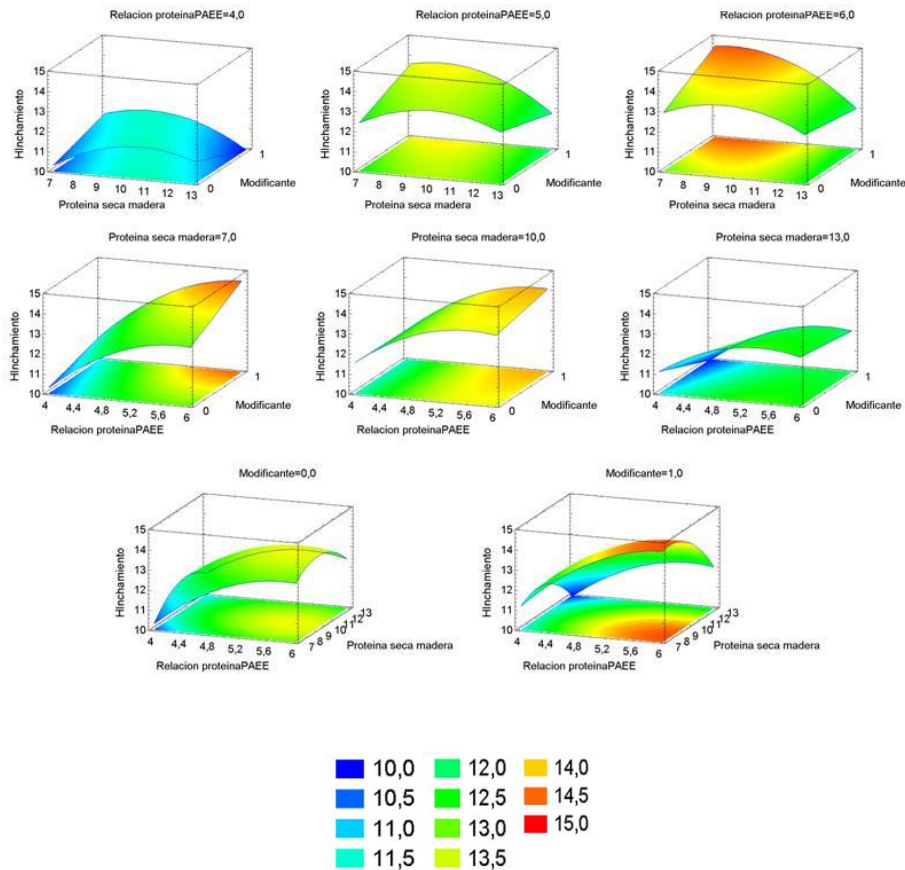


Figura 2. Hinchamiento en el espesor diseño experimental

Li Geng y encontraron que la poliamino amida epiclorhidrina (PAAE) es un buen agente, el cual ayuda a la reticulación con lignina, produciendo un aumento en las propiedades físico-mecánicas (resistencia al corte y resistencia al agua) de los compuestos de madera unidas con los adhesivos de lignina-PAAE (Lu & Ralph, 2010).

3.2.3. Enlace interno (IB)

Como se muestra en la Figura 6, se generan tres filas en las que se muestra de manera independiente como varían dos parámetros frente a otro que se mantiene estático.

Cabe resaltar que a diferencia de los otros dos parámetros, es decir, absorción de agua e hinchamiento en el espesor, en la tracción se buscan valores altos, es decir, coloración roja.

Parámetro fijo: Relación Proteína/PAEE

Se observa que a mayor cantidad de proteína y altos niveles de PAEE, es decir, 13% y 6,6 respectivamente, se obtienen niveles altos en la tracción perpendicular (12%) lo que se ve reflejado en la coloración roja.

Parámetro fijo: Porcentaje de proteína

Al igual que en el parámetro anterior, se obtuvo un resultado similar puesto que se obtuvo una coloración roja, es decir, un 12% a valores altos de proteína y PAEE, ya que se ve de forma clara el cambio de color de azul a rojo.

Parámetro fijo: Adición del modificante

En este nivel se muestra que el modificante no tiene un resultado relevante en las pruebas de tracción, ya que con o sin la adición de este, la superficie de respuesta no varía.

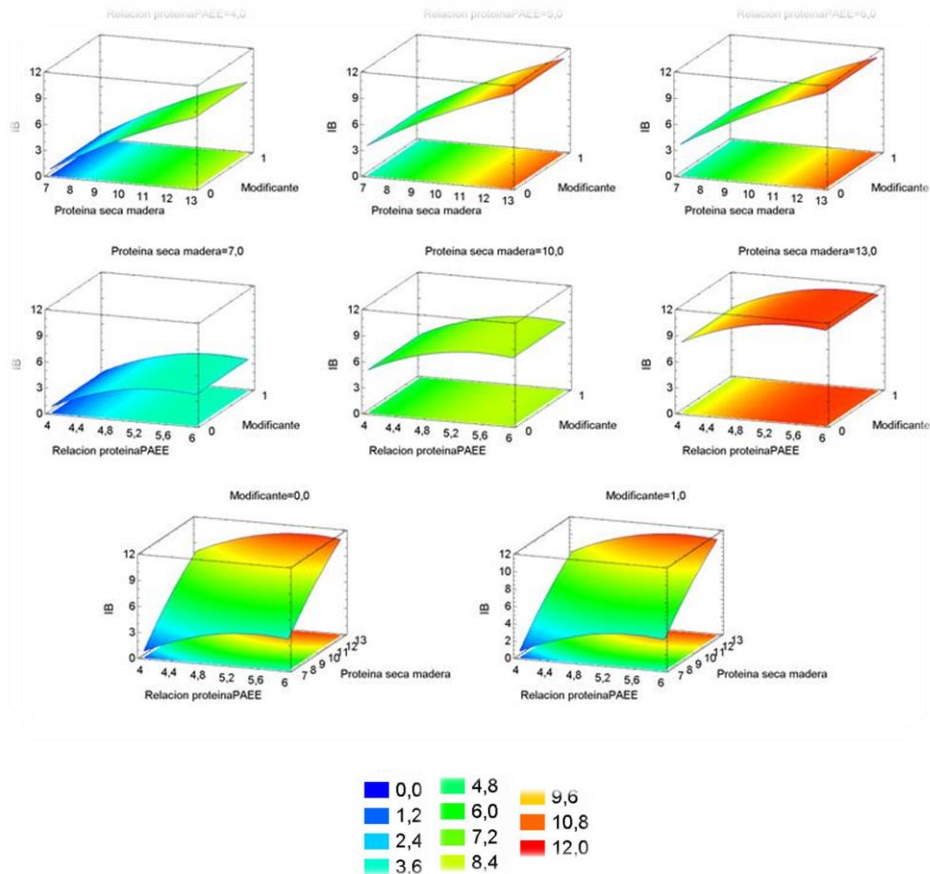


Figura 3. Tracción diseño experimental

Debido a que la dispersión de proteína en nuestra investigación es fabricada en un medio acuoso básico, provoca en la proteína un despliegue, con el que se incrementa el área de contacto y las interacciones con el sustrato; en consecuencia se incrementa resistencia de la unión (Mo, Hu, Sun, & Ratto, 2001).

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se comprobó que mediante la incorporación de proteína de soya, entrecruzante (PAAE) y un modificante (alcohol furfúrico), es posible obtener tableros aglomerados con propiedades semejantes a las de tableros comerciales, ya que en las superficies de respuesta de la pruebas finales la tracción obtuvo un valor de 12 kgf/cm², valor mayor comparado con la norma europea la cual está en 6.5 kgf/cm². Condición obtenida en el tablero elaborado con la adición de 13% de proteína y un 6,67 de PAAE.

El modificante juega un papel fundamental en la disminución del porcentaje de absorción de humedad ya que como se dijo anteriormente le brinda al tablero y a la superficie donde éste se aplique, propiedades hidrofóbicas, debido a su capacidad de disminuir interacciones con el agua (Deka, Misra, & Mohanty, 2013), alcanzando valores hasta de 55% de absorción de humedad en los tableros. No obstante, en las pruebas de tracción el modificante no representa un papel relevante, ya que las gráficas muestran un comportamiento estable con o sin la adición de este. De igual manera, cabe resaltar que la absorción de humedad e hinchamiento en el espesor son propiedades que están ligadas al agua, por este motivo el modificante obtuvo un resultado satisfactorio frente al hinchamiento en el espesor, ya que de igual manera que en la absorción de humedad se obtuvieron valores cercanos a 10% siempre y cuando el contenido de proteína fuera bajo.

Referente a la implementación del entrecruzante (PAAE), se observó que presenta un comportamiento inverso al observado en el modificante, es decir, en las propiedades de absorción de humedad, no se obtuvo resultados relevantes, ya que durante el incremento en la adición de este los resultados fueron estables, por otro lado, para las pruebas de hinchamiento en el espesor, se encontró que a medida que incrementa la cantidad de PAAE aumenta el

porcentaje de hinchamiento, no obstante, frente a la propiedad de la tracción, se encontró que el entrecruzante ayuda a incrementar la resistencia mecánica de los tableros, ya que se encontraron valores de 12 kgf/cm².

Por último referente a la dispersión de proteína de soya, se puede afirmar que a diferencia del modificante (alcohol furfurilico) y el entrecruzante Poliamino amida epiclohidrina (PAAE), a valores altos de proteína favorecen tanto las propiedades mecánicas como las físicas, ya que según lo observado en las pruebas de físicas de los tableros, se muestra una notoria disminución en los porcentajes de estas, cabe resaltar que es necesario que con el incremento de dispersión de proteína haya de igual manera una adición de entrecruzante, debido a que es necesario la reacción de estos para provocar la hidrofobicidad de la mezcla. Y referente a las pruebas mecánicas se encontró que la proteína de soya posee un buen poder de unión con la madera, ya que se obtuvieron valores altos en las pruebas de tracción, para los tableros elaborados con 13% de soya y 6,6 de PAAE.

Dentro de las recomendaciones que se deben tener en cuenta, es que a pesar de que las pruebas fisicomecánicas de los tableros se ven favorecidas con el incremento de la cantidad de dispersión de proteína de soya, se debe evitar la adición de grandes cantidades de esta, ya que durante el prensado el molde de los tableros exudan dicha dispersión, lo que muestra a la gran carga que posee el tablero, mostrando de una u otra manera desperdicio de material.

5. BIBLIOGRAFÍA

- Acuña Arias, F. (2006). *Química Orgánica*. Costa Rica: EUNED.
- Addleson, L. (1983). *Materiales para la construcción*. Sevilla: Editorial Reverté S.A.
- Addleson, L. (1983). *Materiales para la construcción*. Barcelona: Reverté.
- Akzonobel. (8 de Septiembre de 2013). *Akzonobel Casco Adhesives*. Obtenido de http://www.akzonobel.com/cascoadhesives/products_solutions/wood_based_panels/latin_america/index.aspx
- Arriola, B. (2003). *Revista de arquitectura y detalles constructivos*. Bilbao.
- Badila, M., Jocham, C., Zhang, W., Schmidt, T., Wuzella, G., Müller, U., y otros. (2013). Powder coating of veneered particle board surfaces by hot pressing. *Progress in Organic Coatings*.
- Barroso, S., Gil, J. R., & Camacho, A. (2008). *Introducción al conocimiento de los materiales y a sus aplicaciones*. Madrid.
- Birkeland, M., Frihart, C., Allen, A., & Wescott, J. (s.f.). SOY ADHESIVES THAT CAN FORM DURABLE BONDS FOR PLYWOOD, LAMINATED WOOD FLOORING, AND PARTICLEBOARD.
- Bolaños, N., Lutz, G., & Herrera, C. (2003). *Química de los alimentos*. Costa Rica.
- Bowyer, J., Shmulsky, R., & Haygreen, J. (2007). *Forest Products and Wood Science: An Introduction*.
- British Petroleum . (Septiembre de 2013). *British Petroleum* . Obtenido de <http://www.bp.com/en/global/corporate/about-bp/statistical-review-of-world-energy-2013.html>
- Buenaventura, M. (1982). *Técnicas de construcción*. Barcelona: Eyrolles.
- Cardona, A. (2012). Desarrollo de un sistema adhesivo proteínico para la fabricación de tableros aglomerados de densidad media.

- Cardona, A. (2013). Desarrollo de un sistema adhesivo proteínico para la fabricación de tableros aglomerados de densidad media.
- Cardona, A. F. (2013). Desarrollo de un sistema adhesivo proteínico para la fabricación de tableros aglomerados de densidad media.
- Charles, V. (2012). *Adhesive Bonding of Wood Materials* .
- Conley, R., & Metil, I. (2003). An investigation of the structure of Fururil Alcohol Polycondensates with Infrared Spectroscopy. *Journal of applied polymer science*, 37-52.
- Da Silva, L., Öchsner, A., & Adams, R. D. (2011). *Handbook of Adhesion Technology*. Berlín : Springer-Verlag.
- Deka, H., Misra, M., & Mohanty, A. (2013). Renewable resource based “all green composites” from kenaf biofiber and poly(furfuryl alcohol) bioresin. *Industrial Crops and Products*, 1-2.
- Departamento nacional de planeación. (2012). Recuperado el 8 de Septiembre de 2013, de <https://www.dnp.gov.co/Portals/0/archivos/documentos/DDE/Plasticos.pdf>
- Dunky, M. (1998). Urea–formaldehyde (UF) adhesive resins for wood. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 1-2.
- Ebnesajjad, S. (2011). *Handbook of Adhesives and Surface Preparation. Technology, Applications and Manufacturing*.
- Forsyth, J. (2000). Teorías de la adhesión y su aplicación a adhesivos sensibles a la presión. *Revista de plásticos modernos*, 49-54.
- Frihart, C. R., Birkeland, M. J., Allen, A. J., & Wescott, J. M. (2010). Soy adhesives that can form durable bonds for plywood, laminated wood flooring and particleboard.

- Frihart, C., & Hunt, C. (2010). Adhesives with Wood Materials: Bond Formation and Performance.
- Groover, M. (1997). *Fundamentos de manufactura moderna*. Raela Maels.
- Gui, C., Wang, G., Wu, D., Zhu, J., & Liu, X. (2013). Synthesis of a bio-based polyamidoamine-epichlorohydrin resin and its application for soy-based adhesives. *Adhesion and Adhesives*.
- Gui, Chengsheng; Wang, Guyue; Wu, Di; Zhu, Jin; Liu, Xiaoqing. (2013). Synthesis of a bio-based polyamidoamine-epichlorohydrin resin and its application for soy-based adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*.
- Gürü, M., Tekeli, S., & Bilicic, İ. (2006). Manufacturing of urea–formaldehyde-based composite particleboard from almond shell. *Materials & Design*, 1-3.
- Halvarsson, S., Edlund, H., & Norgrena, M. (2008). Properties of medium-density fibreboard (MDF) based on wheat straw and melamine modified urea formaldehyde (UMF) resin. *Industrial crops and products*.
- Hua-Neng, X., Qiu-Yun, S., Xiao-Kun, O., & Li-Ye, Y. (2012). Wetting of soy protein adhesives modified by urea on wood surfaces. *European Journal of Wood Products*, 11-16.
- Huang, J., & Li, K. (2000). A new soy flour adhesive for making interior type II. *Journal of american oil and chemistry society*, 77-101.
- Huang, W., & Sun, X. (2000). Adhesive properties of soy proteins modified by urea and guanidine hydrochloride. *Journal of american oil chemists society*, 101-104.
- Jang, Y., Huang, J., & Li, K. C. (2011). A new formaldehyde-free wood adhesive from renewable materials. *International Journal of Adhesion and Adhesives*.

- Kelly, M. (1997). *Critical literature review of relationships between processing parameters and physical properties of particleboard*. General Technical report.
- Khabbaz, F. (2007). *Patente nº 139503 A1*. Suecia.
- Khosravia, S., Khabbazc, F., Nordqvista, P., & Johansson, M. (2010). Protein-based adhesives for particleboards. *Industrial Crops and Products*, 275-283.
- Kinsella, J. E. (1979). Functional Properties of Soy Proteins. *Journal of the American oil chemists' society* , 242-258.
- Kleber, D., Emmler, R., Krug, D., Mäbert, M., Brendler, B., & Schäfer, F. (2012). Pulverlackdirektbeschichtung auf Holzwerkstoffe. *Scopus*.
- Kumar, R., Choudhary, V., Mishra, S., Varma, I., & Mattiason, B. (2002). Adhesives and plastics based on soy protein products. *Industrial Crops and Products*.
- Kumar, R., Choudhary, V., Mishra, S., Varma, I., & Mattiason, B. (2002). Adhesives and plastics based on soy protein products. *Industrial Crops and Products*.
- Lambuth, A. (1994). *Handbook of adhesives technology*. New York : Marcel Dekker Inc.
- Lambuth, A., Hermingway, R., & Conner, A. (1989). Adhesives from renewable resources.
- Lei, H., Du, G., Wu, Z., Xi, X., & Dong, Z. (2014). Cross-linked soy-based wood adhesives for plywood. *International Journal of Adhesion and Adhesives*.
- Li, K. (2005). *Patente nº 7722712 B2*. Estados Unidos.
- Liesa, B. (????). *Adhesivos industriales*. ????: ???

- Liesa, F. B. (1990). *Adhesivos industriales*. Barcelona.
- Liesa, F., & Bilurbina, L. (1990). *Adhesivos industriales*. Barcelona.
- Lu, F., & Ralph, J. (2010). Chapter 6 – Lignin. *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels*.
- Marra, G. (1984). The role of adhesion and adhesives in the wood industry. 2-9.
- Matteini, M., & Moles, A. (2008). *La química en la restauración*. Nardini.
- McMurry, J. (2009). *Química Orgánica*. Canadá.
- Meijer, M., & Militz, H. (2001). Holz als Roh und Werkstoff. *Scopus*.
- Melo, V., & Cuamatzi, O. (2007). *Bioquímica de los procesos metabólicos*. Mexico: Reverté.
- Mo, X., Hu, J., Sun, X., & Ratto, J. A. (2001). Compression and tensile strength of low-density straw-protein particleboard. *Industrial Crops and Products*.
- Moa, X., Cheng, E., Wang, D., & Sun, S. (2003). Physical properties of medium-density wheat straw particleboard using different adhesives. *Industrial Crops and Products*, 47-53.
- Morrison, & Boyd. (1998). *Química Orgánica*. Mexico: Wesley.
- Muttil, N., Ravichandra, G., Bigger, S. W., Thorpe, G. R., Shailaja, D., & Singh, S. K. (2014). Comparative Study of Bond Strength of Formaldehyde and Soya based Adhesive in Wood Fibre Plywood. *Procedia Materials Science*.
- Ordóñez, C., Ordóñez, L., & rotaeche, M. (2006). *Mueble. Conservacion y restauración*. San sebastian: Nardini.
- Oxford business Group. (16 de Agosto de 2012). *Oxford business group*.
Obtenido de <http://www.oxfordbusinessgroup.com/>:

http://www.oxfordbusinessgroup.com/economic_updates/colombia-expansi%C3%B3n-de-la-producci%C3%B3n-petroqu%C3%ADmica

- Pascual Cortés, J. M. (2013). *Mecanizado de maderas y derivados*. IC.
- Peña. (2004). *Bioquímica*. Ciudad de México: Limusa.
- Prasittisopin, L. (2009). *A New Method of Making Particleboard With a Formaldehyde-free Soy-based*. Oregon .
- Qi, G., & Sun, X. S. (2011). Soy Protein Adhesive Blends with Synthetic Latex on Wood Veneer. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 271–281.
- Qiu, Y., Li, C., Zhang, J., Jiang, J., Zhang, S., & Li, J. (2011). Study of amino polymer modified soy protein adhesive.
- Ramírez, M. V. (2005). *Funciones, test, casos Prácticos* . España: Mad.
- Rutherford, A. (2001). Introducing ANOVA and ANCOVA a GLM approach. En A. Rutherford, *Introducing ANOVA and ANCOVA a GLM approach*. London : SAGE.
- Sarralde, J. (2002). *Revestimientos en láminas*.
- Schwartz, J. (2000). Packaging. *Adhesives age*, 23-25.
- Schwarzkopf, M. J. (2009). *Development and Evaluation of Oriented Strandboard Bonded with Soy-Based Formaldehyde-Free Adhesives*. Oregón.
- Sellers T, J. (1998). Adhesive industry matching wood composite needs. *Panel World*, 12-15.
- Smith, A. (1978). *Soybeans: Chemistry and Technology*. Westport: AVI Publishing Co.
- Solvay. (2012). *Solvay Asking mor for chemistry* . Recuperado el 7 de Octubre de 2014

- Spraul, B. K., Brady, R. L., & Allen, A. J. (2008). *Patente nº 0050602 A1*. Estados Unidos.
- Suaréz, J. C. (2011). Bioadhesives. *Handbook of adhesion technology* , 1386-1408.
- Sun, X., & Bian, K. (1999). Shear Strength and Water Resistance of Modified Soy Protein Adhesives. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 977-980.
- Szymona, K., Borysiuk, P., H'ngb, P. S., Chin, K. L., & Mamiński, M. (2013). Valorization of waste oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) biomass through furfurylation. *Elsevier*, 1-2.
- Szymona, K., Borysiuk, P., San H'ng, P., Chin, K. L., & Mamiński, M. (2014). Valorization of waste oil palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) biomass through furfurylation. *Materials & Design*.
- Tanford, C. (1968). *Advances in protein chemistry* . New York : Academic Press Inc .
- Thanh, V. h., & Shibasaki, K. (1976). Major proteins of soybean seeds. A straightforward fractionation and their characterization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1117–1121.
- The dow Chemical company . (2008). Glycerin as a Renewable Feedstock for Epichlorohydrin Production. The GTE Process. *Clean* , 657-661.
- United Soybean Board (USB). (2009). *Sustainability of U.S. Soybean Production: Organic, Traditional, and Transgenic Production Systems*. Estados Unidos : Council for Agricultural Science and Technology (CAST).
- US Energy information administration. (2012). *EIA*. Obtenido de <http://www.eia.gov/>

- Vignote, S., & Martínez, I. (2005). *Teconología de la madera*.
- Wescott, J., Birkeland, M., & Yarvoski, J. B. (2010). Recent advances in soy containing PB and MDF. *Wood Adhesives*, 136–141.
- William, D., & Callister, J. (2007). *Ciencia e ingeniería de los materiales 2*. Barcelona: Reverté.
- Wolf, W. (1970). Soybean Proteins: Their Functional, Chemical, and Physical Properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 969–976 .
- Wool, R., & Sun, X. (2005). *Bio-based polymers and composites*. Kansas: Elsevier.
- Yonghwan, J., Huang, J., & LI, K. (2011). A new Formaldehyde-free wood adhesive from renewable materials . *International Journal of adhesion & adhesives* , 754-759.
- Zhong, Z. (2006). Isoelectric pH pf Polyamide – Epichlorohydrin Modified Soy Protein Improved Water Resistance and Adhesion Propertie. *Applied Polymer Science*.

ANEXO 1 ARTÍCULO PRESENTADO EN LA FERIA DE INGENIERÍA INGENIAR

Evaluación de Propiedades Físico-Mecánicas de Tableros Aglomerados
Usando Diferentes Formulaciones Adhesivas de Proteína de Soya

*Carolina LONDOÑO, Manuel A. DOMÍNGUEZ, Andrés F. CARDONA, Catalina
ÁLVAREZ*

*Universidad Pontificia Bolivariana, Cir. 1#70-01, B11, Medellín, Colombia.
manuelalejandro.domingues@alfa.upb.edu.co*

Resumen: En este artículo se evalúan las propiedades físicas y mecánicas de tableros de partículas empleando como adhesivo una dispersión de proteína de soya, ayudada por un entrecruzante Poliamino Amida Epiclorhidrina (PAAE) y adicionando un agente modificante como la urea y el alcohol furfurílico. Los resultados mostraron buena adhesión, además de un incremento en propiedades como la tracción con el uso de la proteína y el entrecruzante. La adición del modificante mostró buenos resultados en cuanto mejora la apariencia física del tablero. *Copyright © UPB 2013*

Palabras clave: Tableros de partículas, proteína de soya, entrecruzamiento, PAAE.

Abstract: In this paper, physic and mechanical properties of particleboard are evaluated. Soy protein dispersion as adhesive, polyamino amide epichlorohydrin crosslinking (PAAE), and a modifying agent such as urea and furfuryl alcohol were added. The results showed good adhesion, as well as an increase in tensile properties with the use of the protein and crosslinking. The addition of the modifier showed good results in improving the physical appearance of the materials.

Keywords: Particleboard, soy protein, crosslinking, PAAE.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente los tableros de partículas son de amplio uso en la elaboración de estanterías, muebles, armarios, entre otros productos para interiores. Éstos son producidos generalmente a partir partículas de madera y de resinas a base de Urea-Formaldehído, las cuales a pesar de brindarle al tablero una buena funcionalidad, están siendo cada vez menos utilizadas en el sector, debido a que provienen de fuentes no renovables como el petróleo, y a que pueden generar emisiones altas de formaldehído (Prasittisopin, 2009), que es un compuesto contaminante y cancerígeno (Lui & Li, 2007). Estas razones han sido un factor de gran influencia en la investigación y desarrollo de diversas alternativas en cuanto a la elaboración de adhesivos naturales, con los cuales se puedan obtener propiedades físicas y mecánicas que igualen o mejoren las obtenidas con las resinas de formaldehído. Es allí donde fuentes renovables como las proteínas, taninos, entre otros compuestos, entran a jugar un papel importante, ya que presentan un impacto ambiental mínimo.

Las proteínas han sido usadas por siglos para la preparación de adhesivos. Sin embargo, desde que los adhesivos a base de petróleo empezaron a dominar el mercado con costos favorables y desempeño satisfactorio (Jang *et al.*, 2011; Frihart *et al.*, 2010), éstas fueron dejadas de lado. La proteína de soya, específicamente, es abundante, renovable, de bajo costo y fácil acceso (Jang, *et al.*, 2011), lo que la hace preferible sobre otro tipo de proteínas como el Gluten de trigo, también empleada para la elaboración de adhesivos. No obstante, es importante resaltar que el uso de adhesivos a base de formaldehído permite obtener materiales aglomerados con características superiores en fuerza y resistencia al agua, en comparación con los adhesivos a base de proteínas. Por esto, uno de los retos que presentan los adhesivos a base de compuestos de origen orgánico, es alcanzar o superar las propiedades otorgadas por las resinas comerciales (Prasittisopin, 2009).

Las propiedades adhesivas de la soya dependen del tipo de harina empleada y de la formulación del adhesivo, para que la proteína una vez desnaturalizada

sea utilizada como adhesivo debe ser dispersada en un solvente que tenga el pH alejado de su punto isoeléctrico, evitando así la precipitación de la proteína (Cardona, 2013). Para el desarrollo del presente trabajo, el agente dispersante empleado fue una solución de hidróxido de sodio, ya que se obtienen mejores propiedades reológicas en comparación a dispersiones preparadas en un medio ácido como el cítrico o en agua (Wool & Sun, 2005). Es también necesario incluir en la formulación del tablero, el uso de un agente entrecruzante, esto con el fin de mejorar la interacción entre la madera y el adhesivo, obteniendo así mejores propiedades mecánicas. Por otro lado, la adición del modificante, se hace con el objetivo de incrementar la resistencia al agua, creando enlaces hidrofóbicos que disminuyen la absorción de humedad y evitan el hinchamiento del tablero.

Por lo anterior, en el presente trabajo se busca evaluar la influencia del entrecruzante y el modificante, además de determinar el papel que juega la proteína de soya en las propiedades mecánicas (resistencia a la tracción – IB) y físicas (hinchamiento en el espesor – TS y absorción de humedad – WA) de tableros aglomerados de partículas de pino.

2. DISEÑO EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA

2.1. Materiales

Para la elaboración de las dispersiones se utilizó harina de soya – SPI (90 % w/w), un agente antiespumante siliconado, una solución de NaOH 0.1 M, entrecruzante Poliamino Amida Epiclorhidrina – PAAE al 13 % (w/w), alcohol furfurílico (pureza industrial) y una solución de urea al 30 % (w/w). Se empleó viruta de madera de pino en dos presentaciones: una muy fina (capa externa – 55 %) y una menos fina (capa interna – 45 %), con un porcentaje de humedad aproximadamente de 8 %. Todos los materiales fueron suministrados por la empresa INTERQUIM S.A.

2.2. Métodos

Preparación de proteína. La proteína de soya (SPI) se adicionó poco a poco con agitación constante a una solución acuosa de NaOH 0.1 M, hasta obtener una solución viscosa al 12 % (w/v) de sólidos. Durante el proceso se agregó un agente antiespumante con el fin de eliminar las burbujas presentes en la preparación y disminuir la tensión superficial de la solución.

Impregnación de las partículas de madera. Previo a la elaboración de los tableros, la capa externa se dividió en dos partes iguales, las cuales constituyen la parte superior e inferior del material. Posteriormente, cada capa fue impregnada con la dispersión de soya (SPI). Puesto que el sistema queda con un contenido alto de agua, fue necesario retirarla mediante secado en un horno precalentado a 105-110 °C hasta alcanzar un 12 % de humedad. Luego del secado se adiciona el entrecruzante (PAAE) (Cardona, 2013) y el modificante buscando una buena impregnación con el material.

Conformación y prensado. Para la elaboración de los tableros se incorporó la capa externa inferior en un molde metálico de 30 x30 x 1cm y se distribuyó de manera uniforme. Posteriormente, y conservando la uniformidad en la distribución, se adicionan la capa interna y la capa externa superior. El conjunto fue llevado a una prensa hidráulica, precalentada a 185 °C hasta alcanzar una presión máxima de 7000 Lbf. La compresión se llevó a cabo disminuyendo 1000 Lbf cada 30 s. Una vez alcanzada una presión cercana a 1000 Lb, se disminuye la presión a razón de 500 Lb cada 30 s. Luego de 3 min de prensado se extrajo el molde y se dejó enfriar a temperatura ambiente. La densidad objetivo fue de 650 kg/m³. Los tableros elaborados fueron cortados en probetas de 5x5 cm. Pruebas de tracción, absorción de humedad e hinchamiento. *Las propiedades físicas de los tableros se determinaron mediante pruebas de absorción de agua (WA) e hinchamiento en el espesor (TS) basados en la norma EN 317.*

Las probetas se sumergieron por 24 h en agua fría y cada 2, 8 y 24 h se registró el cambio en las dimensiones y el peso de las mismas. Las propiedades mecánicas se evaluaron mediante pruebas de enlace interno (IB)

Tabla 1. Variables para la elaboración del tablero

Prueba	Composición	Abreviación
1	M + E + D	MED
2	M + D	MD
3	M + E + D + U	MEDU
4	M + E + D + A	MEDA
5	M + E	ME

M: Madera, E: Entrecruzante, D: Dispersión, U: Solución de urea (30%), A: Alcohol furfurílico

de soya como de entrecruzante (ver Tabla 1).

basados en la norma EN 319, utilizando una máquina universal de ensayos marca Thwing Albert referencia QC 3A. Todas las pruebas se realizaron por triplicado.

Variables en la elaboración del tablero

Las variables analizadas en cada tablero fueron el uso de un modificante (urea y alcohol furfurílico) y la adición tanto de proteína

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Pruebas preliminares

Es importante mencionar que las probetas de la prueba 5 (madera y entrecruzante) se deshicieron durante el corte de las mismas, por lo que no se pudo evaluar sus propiedades; lo anterior demuestra un efecto adhesivo pobre. Si bien el PAAE es un polímero que puede ser empleado para la adhesión entre sustancias, en la proporción empleada no se observó un efecto considerable con la matriz de madera. (Wool y Sun 2005).

Por otro lado, la interacción PAAE-proteína, según muestran varios estudios, es importante debido a la interacción del entrecruzante con los grupos activos de la proteína, formando complejos que permiten mejorar la adhesión del tablero (Wool & Sun, 2005).

3.1 *Hinchamiento en el espesor (TS) y absorción de agua (WA)*

Las pruebas de hinchamiento en el espesor (TS) y absorción de agua (WA) se realizaron de acuerdo a la norma EN 317. Las dimensiones y la masa del tablero se tomaron luego de 2, 8 y 24 h de inmersión de las probetas. En la Figura 1 se muestran las probetas luego de ser sometidas a la prueba después de 24 h.

En las Figuras 2 y 3 se presentan los valores y la desviación estándar de las pruebas de hinchamiento en el espesor (TS) y de absorción de agua (WA), obtenidos para cada prueba.

Los resultados obtenidos para el hinchamiento en el espesor muestran un buen comportamiento para los tableros MEDU y MED, ya que están por debajo del 20% de hinchamiento para cada tiempo analizado, y presentan una variabilidad menor entre los datos, comparados con las pruebas MD, como lo evidencia la desviación estándar. Además, se observa que el máximo hinchamiento se alcanza a las 2 horas de inmersión, ya que después de este tiempo, las dimensiones permanecen constantes.

En lo que respecta a los tableros elaborados sólo con dispersión de proteína (MD), se presenta el valor máximo (~ 30%) alcanzado luego de 24 h de inmersión, lo que comparado con los tableros con contenido de entrecruzante y modificante es aproximadamente un 10% superior.

Además, para estos tableros se presentó menor variación entre los datos en los tiempos de prueba testeados.

Cómo se observa en la Figura 3, la prueba que presenta una mayor absorción de agua es MD, seguida por las pruebas MEDU y MEDA. La prueba con menor porcentaje de absorción de agua correspondió a la MED, siendo éstas tres

últimas muy parejas en los resultados arrojados. Cabe resaltar que en la modificación de la formulación del tablero, la adición del entrecruzante ayuda a incrementar la resistencia al agua, para nuestro caso, la poli-amino-amido-epiclorhídrica (PAAE) que es un entrecruzante que posee un grupo azetidinio reactivo, el cual puede formar enlaces con los grupos amino y carboxílicos presentes en las proteínas, disminuyendo el número de grupos activos disponibles para interactuar con el agua (Gui *et al*, 2013).

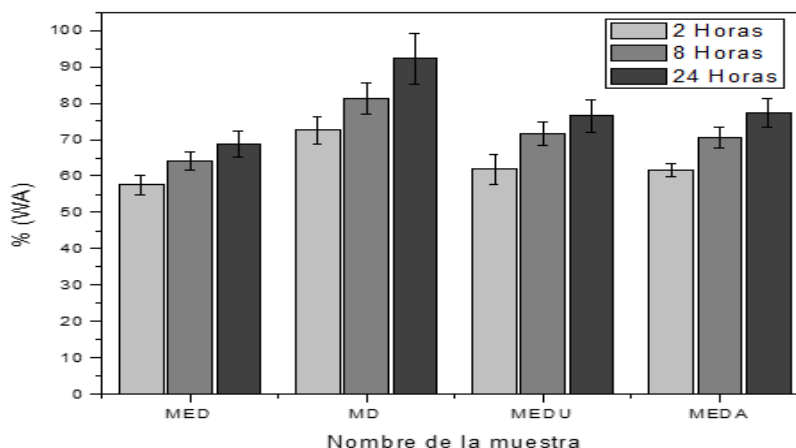


Figura 3. **Absorción de agua (WA)**

El hinchamiento y la absorción, son dos variables que van ligadas, puesto que de acuerdo a los componentes del tablero, a mayor humedad, puede presentarse un incremento en las dimensiones del tablero.

Hoy en día existen compañías que están produciendo Epiclorhidrina a partir de la glicerina, que es un 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 adición de urea y alcohol furfurílico como modificantes, se hace con el fin de incrementar las propiedades de los materiales desarrollados, además de combatir uno de los principales problemas que se presenta en los tableros elaborados con compuestos orgánicos: la degradabilidad biológica.

Se ha comprobado que la adición de urea dentro de la preparación de la proteína puede contribuir a mejorar la viscosidad de la solución, además de

mejorar la absorción de agua hasta en un 40% (Mo & Sun, 2001). La urea puede desplegar la proteína hasta cierto grado, haciéndola más enredada y entrecruzada en el proceso de moldeo térmico, comparado con la proteína plastificada con glicerol, por ejemplo (Wool & Sun, 2005).

3.2. Tracción (IB)

Las pruebas de tracción o esfuerzo perpendicular (IB), se realizaron en una máquina universal Thwing Albert referencia QC 3A. En la realización de la prueba, es importante que la ruptura de la probeta se dé por la mitad, como se muestra en la Figura 4, lo que garantiza que hubo una buena impregnación de



Figura 4. Ruptura de la probeta

Los materiales en las etapas previas del proceso, además que los resultados obtenidos sean confiables.

Los resultados obtenidos para la tracción de los tableros se muestran a continuación en la Figura 5. Como se observa, el tablero con mayor valor de tracción es la prueba MED, con un valor promedio de 11 kgf/cm² seguido de la prueba MEDA, la cual obtuvo un valor promedio de tracción de 10,5 kgf/cm². De acuerdo a los estándares comerciales (de empresas como Tablemac), estas dos muestras cumplen con los requisitos de calidad exigidos en Colombia para tableros de partículas. Para el caso de la prueba MEDU, se obtuvo un valor promedio de 6 kgf/cm² y finalmente, la prueba con menor valor en la tracción fue la MD, con sólo dispersión de proteína, lo que muestra una fuerza de unión

pobre entre la dispersión y la madera comparado con las pruebas con contenido de entrecruzante y Alcohol furfurílico.

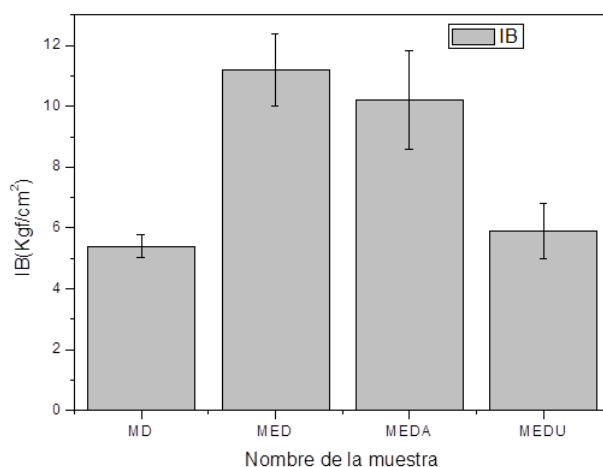


Figura 5. Prueba de reacción (IB)

Es importante tener en cuenta el tipo de interacción que se da entre la proteína y el entrecruzante, de manera que permita analizar su influencia en la tracción del tablero. Inicialmente, entre la madera y la proteína se da la formación de un enlace químico que ocurre en la interface entre el adhesivo y el sustrato, ya que la proteína posee grupos carboxilo e hidroxilo que interactúan fácilmente con las fibras de celulosa. Además de la adhesión química, existe una adhesión mecánica, representada por el entrecruzamiento, la penetración y atracción con las fibras. Estos son factores de vital importancia en la interacción con el sustrato.

Es importante mencionar la influencia de las variaciones de pH, ya que las propiedades adhesivas óptimas para la proteína de soya se obtienen en un pH cercano al punto isoeléctrico de ésta, el cual se encuentra entre 3.6 y 5.5. Según lo reportado por la literatura, el mayor valor registrado para la tracción del tablero con PAAE y proteína de soya se encuentra en un valor de pH alrededor de 5.5. La importancia de éste parámetro radica en la naturaleza de la proteína, su contenido de aminoácidos y su estructura primaria. Los cambios de pH afectan la distribución de cargas que se da en la proteína y con ello la

posibilidad de interacción con otros compuestos. En el punto isoeléctrico, la proteína puede formar un complejo iónico con el PAAE, lo que le permite mejorar sus propiedades adhesivas y con ello su IB y resistencia al agua (Wool & Sun, 2005).

El alcohol furfurílico es un compuesto orgánico derivado del Furfural, el cual mediante tratamiento con ácidos, puede ser empleado para la polimerización de resinas. Esto le da un valor agregado como modificante dentro de la matriz de adhesivo con entrecruzante. Bajo condiciones ácidas, el alcohol furfurílico forma cadenas abiertas de formaldehído, lo que le permite su reacción con otros compuestos. Varios estudios han reportado que los cambios en las propiedades físicas del alcohol furfurílico bajo una prolongada exposición al aire, altas temperaturas (100-260°C), agentes ácidos o la combinación de éstos factores, conducen a convertir este alcohol en una resina insoluble en agua que forma un polímero fuerte (Conley & Metil, 1963). En éste orden de ideas, la adición de éste compuesto en el tablero, ayuda al curado del sistema, haciéndolo más resistente mediante los enlaces que forma. Nuevamente es importante tener en cuenta que en las primeras fases de polimerización ésta depende del pH del sistema.

3.3. Apariencia física del tablero

Esta es una variable de tipo apreciativo en lo que respecta al tablero obtenido como producto final. La mejoría en la apariencia e integridad del tablero fue un factor diferenciador para los tableros realizados con alcohol furfurílico y con urea, puesto que ofrecen un aspecto con menor tendencia a desintegrarse y más liso.

De igual forma, el color final del tablero se ve afectado por la adición del modificante, principalmente el alcohol furfurílico, debido a la oxidación de éste compuesto, que en contacto con el aire cambia de color y éste se adhiere al tablero con la implementación del alcohol en el conjunto (Conley & Metil, 1963).

4. CONCLUSIONES

La adición del entrecruzante es una de las principales variables a evaluar en la composición del tablero.

El PAAE se desempeñó como un buen agente regulador de la absorción de la humedad del tablero, además de mostrar buenos valores en la tracción.

La adición de urea y alcohol furfurílico ayudan de manera significativa a mejorar las propiedades del tablero, sea para disminuir la interacción del sistema con el agua o incrementar sus propiedades mecánicas.

AGRADECIMIENTO

Los investigadores agradecen a la empresa Interquim S.A por proveer el espacio, reactivos e implementos para la elaboración de las pruebas.

REFERENCIAS

- Cardona, A. F. (2013). Desarrollo de un sistema adhesivo proteínico para la fabricación de tableros aglomerados de densidad media; *Maestría en materiales, Universidad Pontificia Bolivariana*, 99 p.
- Conley, R., & Metil, I. (1963). An investigation of the structure of Fururil Alcohol Polycondensates with Infrared Spectroscopy. *Journal of applied polymer science*, **7**, 37-52.
- Frihart, C., Birkeland, M., Allen, A., & Wescott, J. (2010). Soy adhesives that can form durable bonds for plywood laminated wood flooring, and particleboard. *Proceedings of the International Convention of Society of Wood Science and Technology and United Nations Economic Commission for Europe*, 1-12.
- Gui, C., Wang, G., Wu, D., Zhu, J., & Liu, X (2013). Synthesis of a bio-based polyamidoamine-epichlorohydrin resin and its application for soy-based adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **44**, 237-242.
- Jang, Y., Huang, J., & Li, K. C. (2011). A new formaldehyde-free wood adhesive from renewable materials. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **31**, 754-759.
- Khosravi, S., Khabbaz, F., Nordqvist, P., & Johansson, M. (2011). Protein-based adhesives for particleboards. *Industrial Crops and Products*, **32**, 1-9.
- Lui, Y., & Li, K. C. (2007). Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **27**, 59-67.
- Mo, X., Sun, X. S. (2001). Thermal and Mechanical Properties of Plastics Molded from Urea Modified Soy Protein Isolates. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **78**, 867-872.

Prasittisopin, L. (2009). A new method of Making Particleboard with a Formaldehyde-free Soy-based Adhesive. *Master of material Science, Obregon University*, 57 p.

Wool, R., Sun, X. S. (2005). *Bio-based polymers and composites*, Elsevier p. 319-367.