

Proyecto Final

Desarrollo de aglomerados de cáscara de arroz
reforzados con fibra de yute

Autor: Pablo Leiva

Director: Pablo Stefani





RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

A mi familia por darme su apoyo y cariño

A Carina, por estar siempre a mi lado

A mi director, Pablo Stefani, por guiarme en esta tesis

A mi amigo, Pablo Fayó, por tener siempre es apalabra de aliento

Al grupo CoMP, por darme ese último empujón

A INTEMA y a la UNMdP

Índice

Listado de símbolos	3
Resumen	5
Capítulo 1. Introducción y objetivos	6
1.1. Aglomerados	6
1.2. Aglomerados Reforzados con fibras	9
1.3. Objetivos	11
Capítulo 2. Experimental	13
2.1. Listado de materiales y procedencia	14
2.2. Métodos y técnicas	15
Preparación del adhesivo basado en concentrado de proteína de soja	15
Preparación de los aglomerados	15
Incorporación de refuerzo de yute	18
Técnicas utilizadas	19
Capítulo 3. Estudio de los materiales de partida	23
3.1. Cáscara de arroz	24
3.2. Adhesivos	29
3.3. Tejido bidireccional de yute	35
3.4. Conclusiones parciales del Capítulo 3	36
Capítulo 4. Selección de las condiciones de procesamiento	38
4.1. Selección de las condiciones de procesamiento	39
Adhesivos Uréa-Formaldehído y Fenol-Formaldehído	39
Adhesivos en base a proteína de soja	40

Capítulo 5. Análisis de las propiedades de los aglomerados obtenidos	42
5.1. Aglomerados sin refuerzo	43
5.2. Aglomerados reforzados	52
5.3. Conclusiones parciales del Capítulo 5	58
Capítulo 6. Conclusiones	59
6.1. Conclusiones finales	60
Capítulo 7. Publicaciones	61
7.1. Antecedentes en investigación	62
7.2. Publicaciones	62
Capítulo 8. Referencias	55
Anexos	58
Anexo I – Proteína de soja como adhesivo	59

Listado de Símbolos

1TCPS	Aglomerado de cascara de arroz reforzado con 1 tela de yute por lado
2TCPS	Aglomerado de cascara de arroz reforzado con 2 tela de yute por lado
3TCPS	Aglomerado de cascara de arroz reforzado con 3 tela de yute por lado
A	Factor preexponencial gelación
ANSI	American National Standards Institute
APS	Aislado de proteína de soja
ASTM	American Society for Testing and Materials
CPS	Concentrado de proteína de soja
CPSA	Concentrado de proteína de soja control
CPSB	Concentrado de proteína de soja control a temperatura
CRH	Cáscara de arroz lavada (control)
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DTG	Derivada de la curva de pérdida de masa
E	Energía de activación gelación
FTIR	Espectro infrarrojo por transformada de Fourier
HR	Humedad relativa
h_n	Espesor de la probeta en mm
IB	Internal bond (Resistencia interna)
IC	Índice de cristalinidad
MOR	Módulo de rotura
MOE	Módulo de elasticidad
PF	Resina fenol-formaldehído
m_n	Masa en gramos
R	Constante universal de los gases
RH	Cáscara de arroz
ρ	Densidad
ρ_h	Densidad aglomerado con humedad
ρ_s	Densidad aglomerado seco
EM	Microscopía electrónica de barrido
T	Temperatura
t_{GEL}	Tiempo de gelación
TCPS	Concentrado de proteína de soja con tratamiento químico
TCPSA	Concentrado proteína de soja con tratamiento químico a 25°C
TCPSB	Concentrado proteína de soja con tratamiento químico a 50°C
TG	Termogravimetría
TGA	Análisis termogravimétrico
TS	Hinchamiento en agua
UF	Resina urea-formaldehído
W	Porcentaje de humedad
WA	Porcentaje de absorción de agua
YTcps	Placa de yute con adhesivo tratado

Resumen

Se desarrollaron tableros de cáscara de arroz utilizando concentrado de proteína de soja (CPS) como adhesivo. La selección de CPS es una alternativa económica y ecológica a los adhesivos comerciales que utilizan formaldehído en su formulación. Se realizaron tratamientos químicos sobre el adhesivo con el fin de mejorar el grado de adhesión. Se estudió la dependencia de las propiedades mecánicas (módulo de rotura, módulo de elasticidad, y resistencia interna) y las propiedades físicas (absorción e hinchamiento en agua) en función del tipo de tratamiento sobre el CPS y se compararon los resultados obtenidos con adhesivos comerciales. Los tableros obtenidos con CPS tratada con álcali cumplen los requisitos mínimos de resistencia interna, módulo de elasticidad y módulo de ruptura de la Norma ANSI/A208.1 para aglomerados de media densidad (grados M1, MS y M2), pero no alcanzaron los valores de hinchamiento requeridos para los paneles de uso general. Se estudió además el efecto de incorporar tejido de fibra de yute sobre el comportamiento mecánico de los tableros. Se encontró un contenido óptimo de yute que mejora significativamente el comportamiento a la flexión de los aglomerados de cáscara de arroz. La limitación en el uso de CPS se vio contrarrestada por la ventaja de ser libres de formaldehído lo que los hace una alternativa adecuada para aplicaciones en ambiente interior.

Capítulo 1

Introducción y objetivos

1.1 – Aglomerados

La industria de la construcción requiere cada día más de materiales que cumplan con los estándares de resistencia, estética, precio y bajos costos operativos de colocación. En este contexto la industria de los aglomerados y los laminados de madera se han visto fuertemente favorecidas, los primeros para su uso en interiores, y los segundos como materiales de revestimiento que requieran mayores resistencias mecánicas y a la humedad. Los aglomerados de partículas (*particleboards*) se definen como un panel fabricado a partir de partículas discretas comúnmente de madera las cuales se combinan con una resina sintética, o cualquier otra sustancia aglutinante, que sea capaz de unir las de manera permanente, mediante la aplicación de calor y presión. Su principal campo de aplicación es en la industria del mueble, como así también en la industria de la construcción como paneles de cerramiento, paneles acústicos, cielorrasos, etc. Según la normativa ASTM D1554-00 los tableros se clasifican según su densidad. Se pueden encontrar en el mercado tableros de baja densidad (0,4 a 0,65 g/cm³), media (0,65 y 0,80 g/cm³) y alta (densidad mayor a 0.8 g/cm³), sin embargo el mayor volumen de producción se concentra en los tableros de media densidad [1].

Debido al incremento constante en la producción de aglomerados, es cada vez mayor la necesidad de madera forestada especialmente destinada para ese fin, principalmente variedades de crecimiento rápido, como el Eucaliptus Grandis.

Argentina cuenta con 1,15 a 1,20 millones de hectáreas de bosques cultivados. Las cifras de bosques cultivados para las principales zonas indican que Misiones dispone de 385.000 a 420.000 ha, Corrientes alcanza 329.000 a 366.000 ha y Entre Ríos 130.000 a 134.000 ha [1] (Torrán, 2007) [2].

El Eucaliptus Grandis además de ser de crecimiento rápido, genera desertización del suelo por el gran consumo de agua y de nutrientes en particular si el terreno es explotado de manera reiterada. Otro gran inconveniente que se genera es el desplazamiento de bosques nativos de crecimiento lento por madera forestada de rápido crecimiento, para responder a los grandes volúmenes de producción necesarios para cubrir la demanda. Esto lleva a un deterioro del medio ambiente e impacta directamente sobre la fauna y flora silvestre. Es clave entonces la búsqueda de productos alternativos para la producción de aglomerados, donde los residuos

agroindustriales tales como paja de trigo, cáscara de maní y cáscara de arroz, entre otros, se presentan como una interesante alternativa a la madera forestada.

La cáscara de arroz es el residuo de la industria arrocera y se encuentra disponible en grandes cantidades en el mundo y en nuestro país. La producción de arroz es del orden de 500 millones toneladas/ año lo que representa un total de aproximadamente 50–100 millones de toneladas de cáscara (Williams y col. 2000) [3]. De la producción anual de arroz, el 10% se descarta en forma de cáscara, y de esta cantidad, sólo el 10% se recicla en productos de mayor valor agregado, como es el caso de las cenizas ricas en sílice exentas de carbón obtenida por calcinación que son utilizadas como aditivos puzolánicos de mezclas cementicias, o como refuerzo de materiales poliméricos.

La cáscara de arroz no debe ser triturada para la producción de aglomerados, aspecto clave que le otorga competitividad respecto a la madera. La cáscara de arroz posee una composición similar a la de la madera, pero en diferentes proporciones: 25-35% celulosa, 8-21% hemicelulosas, 26-31% lignina, 15-17% sílice amorfa, ceras y 2-5 % de otras sustancias solubles (Gerardi y col. 1998) [4]. Como se desprende de su composición química el principal inconveniente de la cáscara de arroz para su uso en aglomerados es la presencia de abundante sílice, localizada preferentemente en las protuberancias de la cara externa de la cáscara y la presencia de ceras que reducen las interacciones con adhesivos polares como los fenol-formaldehído (PF) o urea-formaldehído (UF) típicamente utilizados en la producción de tableros (Gerardi y col. 1998; Park y col. 2003) [4, 5].

Con el fin de mejorar la capacidad del sustrato para reaccionar con resinas urea-formaldehído, (Gerardi y col.) [4], han analizado el efecto de tratar la cáscara de arroz por vapor (steam explosion). Los autores indican que un aumento en las condiciones del tratamiento con vapor produce paneles con buena resistencia mecánica y a la humedad. Por su parte, Ajiwe y col., [6] han obtenido paneles de bajo costo basados en cáscara tratada con álcali y un adhesivo comercial del tipo urea-formaldehído, para aplicaciones en interiores. Los materiales producidos resultaron ser comparables en propiedades con muestras comerciales destinadas a propósitos similares. Sin embargo es importante destacar que cualquier tratamiento sobre el sustrato implica un incremento de los costos y tiempos de producción que reducen la viabilidad económica del uso de la cáscara como sustituto de la madera en la producción de aglomerados.

Stefani y col. [7], analizaron el efecto de las condiciones de procesamiento sobre las propiedades mecánicas resultantes de tableros obtenidos a partir de cáscara de arroz sin tratamiento previo y resinas fenol-formaldehído. Los valores de los módulos de ruptura (MOR) y de elasticidad (MOE), resultaron ser fuertemente dependientes de las presiones aplicadas durante el prensado y poco dependientes de la concentración de adhesivo y competitivos a los obtenidos con madera.

A pesar de que las resinas tipo urea y fenol formaldehído son muy utilizadas como adhesivos para madera, presentan el inconveniente de eliminar formaldehído tanto durante el proceso de fabricación como durante la vida en servicio del producto final. El formaldehído es considerado un contaminante atmosférico peligroso, en particular cuando se utiliza en ambientes cerrados (Nemli y col. 2006) [8]. Los adhesivos basados en materias primas de bajo impacto ambiental surgen como una alternativa capaz de resolver al menos en parte este problema (Kumar y col. 2002) [9]. Las proteínas de soja pueden utilizarse como adhesivos libres de formaldehído en reemplazo de los adhesivos comerciales. La capacidad de adhesión de las proteínas de soja depende fuertemente de su habilidad para dispersarse y desplegarse en solución, lo que provoca un incremento en el área de contacto de la proteína, favoreciendo la interacción con los sustratos. El desovillado de las proteínas de soja puede ser promovido por distintas estrategias tales como tratamiento térmico, químico o enzimático (Kumar y col. 2002; Mo y col. 2001; Wang y col. 2002; Cheng y col. 2004; Mo y col 2003; Hettiarachchy y col. 1995; Wescott y col. 2004; Liu y col. 2004; Kum y col. 2004) [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16]. Trabajos realizados por Mo y col. y por Sun y col. indican la viabilidad del uso de la proteína de soja para uso en ambientes interiores en combinación con diferentes sustratos lignocelulósicos [1, 2, 3, 4].

1.2 – Aglomerados reforzados con fibras

La utilización de tableros de partículas está restringido principalmente a su uso en interiores, en general para usos no estructurales, sino más bien como paneles separadores, mobiliarios de poca sollicitación, o para aplicaciones decorativas. Siempre que sea posible, se intentará minimizar los espesores y por lo tanto el peso para cada una de las aplicaciones intentando mantener o mejorar cuando sea posible, la resistencia mecánica. Por esta razón aparece como alternativa el refuerzo de los paneles con fibras naturales, ubicadas de manera tal de maximizar la resistencia a la flexión de los paneles y en especial la falla por rotura frágil de los paneles de partículas (Stefani y col 2008) [36]. Los refuerzos naturales además de ser biodegradables y de bajo impacto ambiental, son altamente disponibles, presentan un bajo peso en comparación a otros tipos de fibras, tienen buenas propiedades mecánicas específicas y bajo costo. La fibra de yute se presenta como un candidato atractivo cumpliendo los requisitos previamente mencionados.

De entre las muchas ventajas que poseen las fibras de yute, cabe mencionar algunas que influyen en gran medida a la hora de tomar la decisión de su utilización: i) son recursos renovables, biodegradables y de bajo impacto ambiental; ii) menor desgaste de las herramientas de procesamiento y corte; iii) muy buenas propiedades de aislamiento térmico y acústico debido a la estructura celular de las fibras respecto a otro tipo de fibras. Iv) baja densidad, en este caso en particular similar al de la cáscara de arroz.

Por otra parte desde el punto de vista ambiental numerosos estudios de análisis de ciclo de vida muestran que el consumo de energía necesario para producir materiales con fibras naturales es sustancialmente inferior al necesario para fabricar compuestos con fibras de vidrio o carbono (Joshi y col. 2004) [17].

Sin embargo la incorporación de fibras naturales como material de refuerzo, siempre trae aparejada una serie de desventajas competitivas y problemáticas, que en este caso particular de uso y por el hecho de ser usadas con otro material y un adhesivo de origen natural pasan a un segundo plano: i) la compatibilidad de los adhesivos con las fibras es baja, pero no necesariamente menor a la que presenta el adhesivo con la cáscara de arroz sin tratamiento; ii) la absorción de agua es mucho mayor que si se usara fibras minerales, pero es comparable a la que presenta la madera triturada o la cáscara de arroz .

En este contexto el proyecto final propone desarrollar paneles aglomerados ambientalmente sostenibles basados en cáscara de arroz y yute como sustitutos de la madera, utilizando adhesivos basados en proteínas de soja como reemplazo de los adhesivos sintéticos comerciales.

1.3 – Objetivos

General:

Obtener aglomerados de media densidad reforzados a partir de residuos y subproductos de la agroindustria.

Específicos:

- Obtener adhesivos a partir de la modificación química de la proteína de soja que permita obtener un alto grado de adhesión con la cáscara de arroz, y en consecuencia obtener aglomerados con propiedades adecuadas.
- Establecer las condiciones de procesamiento adecuadas para obtener aglomerados reforzados con tejidos de fibras naturales con propiedades finales mejoradas.
- Caracterizar los aglomerados con y sin refuerzo y establecer la relación entre las condiciones de procesamiento, cantidad de refuerzo, y sus propiedades mecánicas finales.

Capítulo 2

Experimental

2.1 – Listado de materiales y procedencia

Cáscara de arroz (RH): Se utilizó cáscara recuperada del residuo del procesamiento del arroz de la variedad Don Juan. La misma fue provista por la Cooperativa Arrocería Sarmiento de la ciudad de C. del Uruguay de la Provincia de Entre Ríos, Argentina. Las dimensiones de la cáscara tienen muy poca variación respecto al valor medio (8 ± 1 mm; 4 ± 0.5 mm; $0,3 \pm 0.05$ mm).

Concentrado de proteína de soja (CPS): Se utilizó concentrado de proteína de soja comercial SOLCOM S. La misma fue provista por la empresa CORDIS, Provincia de Buenos Aires, Argentina. Tamaño de partícula promedio: malla 100. La composición del CPS es: Proteína 69%, Carbohidratos 15%, humedad 7%, lípidos 1%, fibras 3% y Cenizas 5%

Adhesivo Uréico (UF): Adhesivo uréa-formaldehído con 65% de sólidos fue provisto por Jucarbe (Villa Zagala, Buenos Aires, Argentina).

Adhesivo fenólico (PF): Adhesivo fenol-formaldehído con 51% de sólidos fue suministrado por Atanor (Munro, Buenos Aires, Argentina).

Tela de Yute: Tela bidireccional de yute bidireccional, provista por Castañal Textil Cia, Brasil (densidad superficial $25,5$ kg/m², espesor 0,45mm).

Reactivos de grado analítico

2.2 – Métodos y técnicas

Preparación del adhesivo basado en concentrado de proteína de soja

a) **Adhesivo control:** El adhesivo de soja se preparó agregando el CPS en polvo en agua destilada, en una relación 1:10 en masa, bajo agitación (500 rpm) durante 2 horas a temperatura ambiente codificado CPSA. Con el fin de analizar el efecto de la temperatura durante la preparación del adhesivo se realizó el mismo procedimiento pero a una temperatura de 50°C. El adhesivo así obtenido fue codificado CPSB. Todas las muestras fueron utilizadas inmediatamente luego de su preparación.

b) **Tratamiento alcalino:** Fue preparado en iguales condiciones que el CPSA pero en una solución al 0.2 % de NaOH (TCPSA). También se realizó el mismo procedimiento pero a una temperatura de 50°C. El adhesivo así obtenido se codificó como TCPSB.

Los adhesivos comerciales fueron preparados de acuerdo a lo indicado por el fabricante y en concordancia con los adhesivos usados en la industria de los tableros de partículas.

Preparación de los aglomerados

Se prepararon placas de aglomerados con los distintos adhesivos utilizados, tanto los comerciales para tener un punto de comparación, como los adhesivos de soja.

Las condiciones de procesamiento fueron seleccionadas de acuerdo a trabajos de otros autores y los resultados propios obtenidos para este trabajo, los cuales se detallan en el apartado 3.2 de esta tesis.

El contenido de adhesivo en base sólida y el tiempo de mezclado se ajustaron para cada tipo de adhesivo en función de los tiempos de gelación y viscosidades determinados experimentalmente (ver apartado 3.2): 10% y 10 minutos para PF; 15%, 5 minutos para UF; y 10% y 5 minutos para CPS o TCPS (A o B). La cáscara de arroz, con aproximadamente 6% de humedad inicial, se mezcló con los adhesivos en una mezcladora orbital (M.B.Z., San Justo, Buenos Aires, Argentina).

La obtención de los aglomerados fue realizada en tres etapas: 1) mezclado adhesivo-cáscara, 2) preformado de la placa en molde, y 3) prensado en prensa calefactora.

1) **Mezclado:** Se colocaron la masa de cáscara y el adhesivo líquido en una mezcladora orbital. El proceso de mezclado se realizó a temperatura ambiente en el tiempo necesario para cada tipo de adhesivo con el objeto de lograr un buen mojado de la muestra.

En el caso particular de los aglomerados obtenidos con adhesivo de soja, luego del mezclado la mezcla es colocada en estufa con corriente de aire a 70°C hasta que la misma alcanza una humedad de 40%.

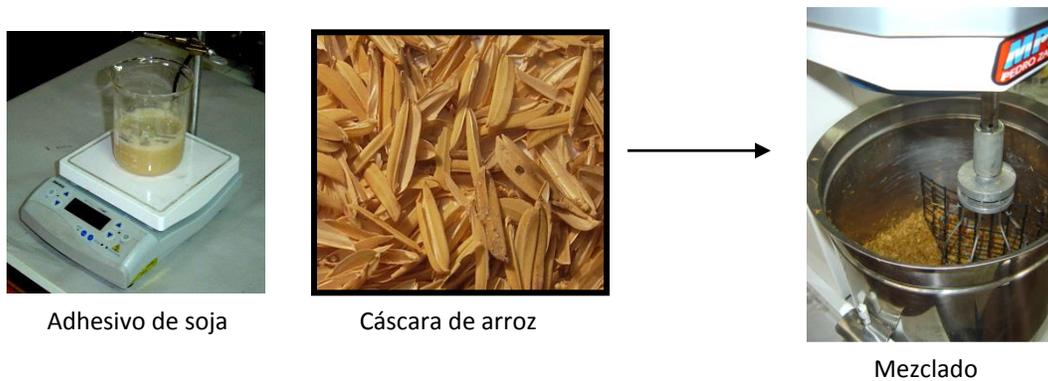


Figura 2.1 – Secuencia de mezclado del adhesivo con la cáscara de arroz.

2) **Preformado de la placa en molde:** La mezcla resinada se vierte sobre el molde de acero abierto recubierto con una lámina de teflón antiadherente y se distribuya con una espátula uniformemente sobre toda la superficie del molde. Con la asistencia de un aro de madera se compacta la mezcla utilizando un palo de amasar alcanzando la preforma una altura de 1.5 cm. Se coloca 4 topes de aluminio en las esquinas del molde que determinarán el volumen final de la placa y por último se coloca la placa de cierre del molde sobre la superficie de la preforma.



Figura 2.2 – Secuencia de preformado, previo al prensado.

3) **Prensado:** El molde abierto con la preforma fue colocado en un prensa calefactora (E.M.S., Argentina) donde se aplicó presión de 2,9MPa. hasta alcanzar un espesor final de 0.55 cm. a partir de la utilización de tacos separadores en el molde. Las condiciones de prensado seleccionadas fueron las siguientes: a. Tableros con PF y UF, 150°C durante 30 min, b. Tableros con CPS o TCPS fue 140°C durante 25 minutos. Una vez finalizado el proceso de curado manteniendo la presión hasta enfriar a temperatura ambiente, se libera la placa de aglomerado del molde.

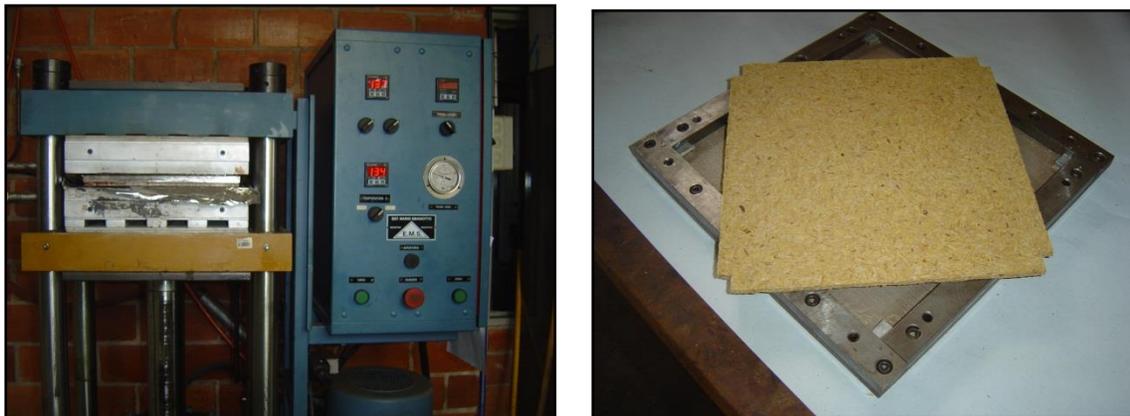


Figura 2.3 – Prensado y obtención de la pieza final.

Incorporación de refuerzo de yute

Se agregaron los refuerzos de tela bidireccional de yute de manera que las mismas sólo se encuentren como capas exteriores, y toda la cáscara entre ellas. Se impregnó la cantidad de telas deseadas de dimensiones 30cm x 30cm con el adhesivo, manteniendo constante la masa del mismo en relación a la masa de sustrato. Una vez impregnadas se introdujeron en estufa de convección forzada a 70°C hasta obtener un contenido de humedad de 40%. Se colocaron la o las telas en la base del molde, con separadores para dar un espesor final de 0,55cm. Se rellenó el mismo con cáscara de arroz, y luego se procedió de la misma manera que lo detallado en la preparación de aglomerados, a fin de obtener densidades comprables con los aglomerados sin refuerzo. En la parte superior del molde se colocó la misma cantidad de telas que en la base, y se colocó la tapa de cierre. El prensado se realizó con las mismas condiciones que para los aglomerados sin refuerzo (20 minutos a 2.9 MPa. y 140°C). Todas las muestras se produjeron por triplicado.

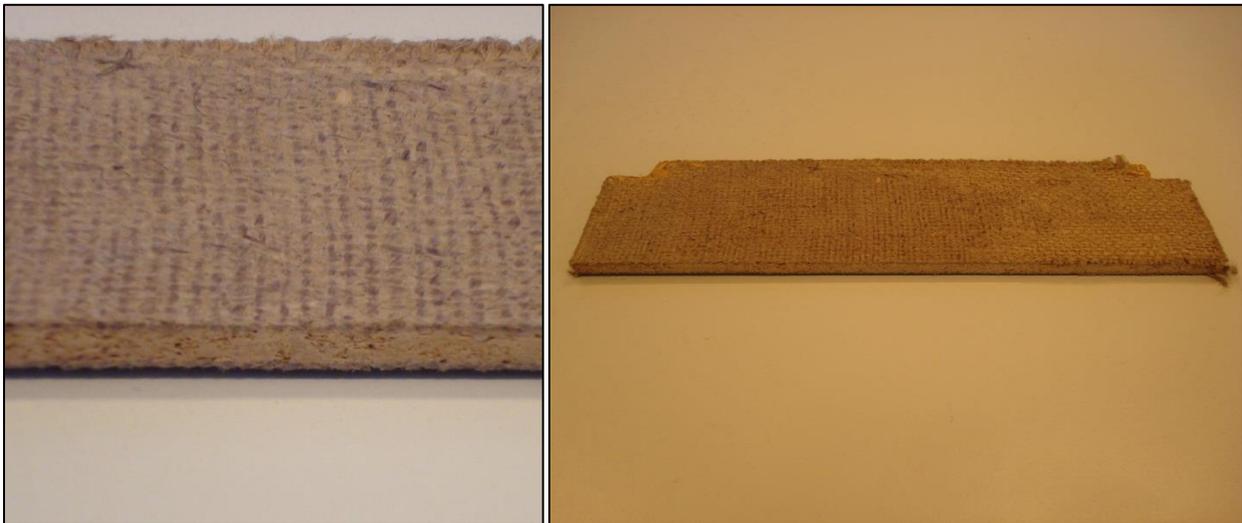


Figura 2.4 – Aglomerado reforzado con fibra de yute.

Técnicas utilizadas

-Análisis termogravimétrico (TGA)

La variación en composición química de la cáscara de arroz en función de los tratamientos aplicados se analizó mediante termogravimetría, utilizando una termobalanza Shimadzu en modo dinámico desde temperatura ambiente y hasta 700°C y a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Se utilizaron dos atmósferas diferentes (nitrógeno y oxígeno) a fin de evaluar el efecto del tratamiento químico sobre la estabilidad térmica y termo-oxidativa de la cáscara de arroz (20ml/min).

-Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), proporciona las características de las estructuras químicas a través de la identificación de los grupos funcionales presentes en cada muestra.

El método utilizado para la preparación de las muestras fue el de matriz de Bromuro de Potasio (KBr). Para la preparación de la pastilla se dispersó la muestra, previamente molida en molino de bolas, en una matriz de KBr, mediante mezcla y trituración hasta la homogeneización de la mezcla dentro de un mortero. El KBr había sido secado en estufa previamente durante dos horas a 120 °C para eliminar la humedad. Seguidamente, la mezcla se introdujo dentro de un molde y se comprimió hasta formar la pastilla.

El equipo empleado fue Mattson Genesis II Spectrometer con una resolución de 2 cm⁻¹. Por cada muestra se llevaron a cabo 96 escaneos en una banda de absorción entre 4000 cm⁻¹ y 450 cm⁻¹

- Difracción por rayos X (DRX)

La difracción por rayos X (DRX) es un ensayo que se utilizó para caracterizar la cáscara de arroz. El índice de cristalinidad (IC) de la celulosa se suele utilizar como parámetro para valorar o interpretar las estructuras celulósicas de la biomasa vegetal.

El índice de cristalinidad se calculó mediante la siguiente ecuación (Mwaikambo y Ansell 2002) [35]:

$$I_C = \frac{I_{(002)} - I_{(am)}}{I_{(002)}} \times 100$$

donde $I_{(002)}$ es el valor de la intensidad del pico para $2\theta = 22^\circ$ representando el material cristalino, e $I_{(am)}$ para $2\theta=16^\circ$, representando el material amorfo.

El equipo utilizado en este ensayo fue PW1710 difractómetro con un generador de rayos X ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) en el rango de 2θ desde 5° hasta 60° a $1^\circ/\text{min}$.

-Determinación de la viscosidad de los adhesivos

La viscosidad de los adhesivos se determinó utilizando un viscosímetro digital Brookfield DV-III de cono y plato. Todas las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente y con velocidades de corte desde 0 a 800 s^{-1} , para así determinar el comportamiento reológico de los adhesivos.

-Determinación del tiempo de gelación de los adhesivos

El tiempo de gelación (t_{GEL}) se define como el tiempo que requiere el sistema para alcanzar la conversión de gelación, para la cual los movimientos cooperativos de cadenas se encuentran restringidos. Este tiempo puede determinarse experimentalmente curando muestras a temperatura constante (inmersas en un baño termostatzado) en tubos capilares. Dentro de las mismas se coloca un alambre inerte y delgado que se mueve dentro de la masa. Cuando el alambre pierde movilidad en la masa de reacción se considera que el sistema ha alcanzado a conversión de gel. Los tiempos de gelación experimentales se correlacionaron con los valores de temperatura utilizados a fin de planificar los tiempos de preparación y prensado del aglomerado que deben ser menores que el tiempo de gelación.

-Determinación de densidad y humedad

Se confeccionaron probetas de $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ para determinación de densidad (ρ) y humedad (W%). Los ensayos se realizaron siguiendo el procedimiento descrito en la norma

ASTM D-1037-99. Los valores obtenidos para cada combinación adhesivo-sustrato resultaron del promedio de nueve ensayos.

- Determinación del porcentaje de hinchamiento y absorción por inmersión en agua

Probetas de dimensiones 7cm x 11 cm obtenidas para cada combinación adhesivo-sustrato se estabilizaron en cámara de humedad controlada y a temperatura ambiente (65%HR a 20°C durante 7 días). Un vez alcanzado el equilibrio, se sumergieron en agua destilada y se determinó el porcentaje de absorción (WA) y el hinchamiento en agua (TS) a tiempos predeterminados de 2 y 24 horas. Los valores se calcularon según las ecuaciones (1) y (2):

$$WA(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (1)$$

$$TS (\%) = \frac{h_2 - h_1}{h_1} \times 100 \quad (2)$$

donde m_1 y h_1 son la masa (g) y el espesor (mm) de las probetas antes de la inmersión en agua, y m_2 y h_2 son la masa (g) y espesor (mm) de las probetas después de 2 ó 24 horas de inmersión en agua. Cada valor de h_1 y h_2 determinó como el promedio de tres mediciones del espesor realizadas con un micrómetro. Los valores obtenidos para cada combinación adhesivo-sustrato resultaron del promedio de seis ensayos.

-Ensayos mecánicos sobre los aglomerados

- Módulo de elasticidad (MOE): Se determina el módulo aparente en flexión de los aglomerados de acuerdo a la norma ASTM D-1037-99.

- Módulo a la rotura (MOR): Se determina el módulo rotura en flexión sobre probetas rectangulares de 5 cm x 19 cm mediante un ensayo de flexión en tres puntos de acuerdo a lo indicado en la norma ASTM D-1037-99.

- Resistencia interna (Internal Bond, IB): Se determinó utilizando probetas cuadradas de 5 cm x 5 cm. de acuerdo a lo indicado en la norma ASTM D-1037-99. Para ello se fabrican los

soportes necesarios y los acoples para la máquina de ensayos utilizada. Esta propiedad nos da una medida de la fuerza de unión del adhesivo con el sustrato.

- Resistencia a la tracción: Se determina la resistencia a la tracción sobre probetas rectangulares de 5cm x 25cm de acuerdo a lo indicado en la norma ASTM D-1037-99.

Todos los ensayos mecánicos se realizaron en una máquina universal de ensayos mecánicos Instron 4467. Previo al ensayo las muestras se estabilizaron al menos 7 días en una cámara de laboratorio con control de humedad. Las condiciones de estabilización fueron 65% de humedad relativa (HR) a 20°C. Los valores de MOE, MOR e IB se determinaron para cada combinación adhesivo-sustrato como el promedio de nueve ensayos. Los valores de resistencia a la tracción se determinaron en aglomerados reforzados con diferente cantidad de telas de yute.

Capítulo 3

Estudio de los materiales de partida

3.1. – Cáscara de arroz

La Figura 1 muestra las microfotografías de las superficies externa e interna de la cáscara obtenidas por SEM. La Fig. 3.1.a, tomada con baja magnificación, representa una vista de ambas superficies externas e interna de la cáscara de arroz. La superficie externa es rugosa y presenta prominencias cónicas (Fig. 3.1 b), donde se localiza la mayor parte de la sílice amorfa que contiene la RH. La alta concentración de sílice confiere a la cara externa rigidez e imparte una efectiva resistencia a la humedad. Por el contrario, la superficie interna es más suave (Fig. 3.1 c) y lisa que la externa y con menor contenido de sílice (Park y col. 2003) [5]. Las diferencias entre ambas superficies deben tenerse en cuenta cuando se considere su aplicación en aglomerados, ya que durante las operaciones de mezclado con el adhesivo, ambas superficies quedarán expuestas y la capacidad de mojado será diferente debido a sus características topográficas. De acuerdo a su composición química, la cáscara de arroz contiene menos celulosa y lignina que la madera, y sílice sobre la superficie, lo que disminuye la interacción con adhesivos (Gerardi y col. 1998; Park y col. 2003; Wang y col. 2002) [4, 5, 11].

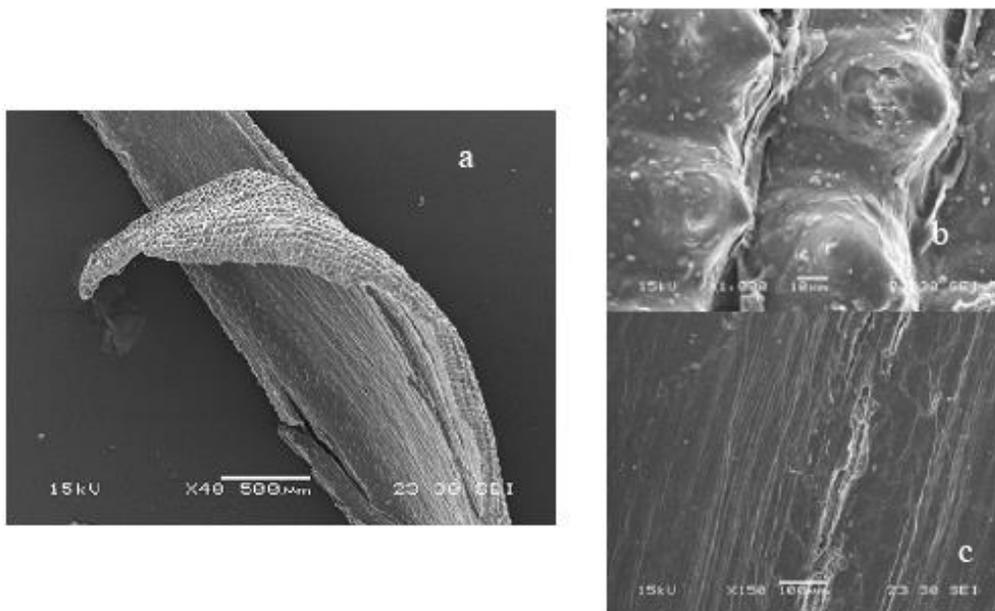


Figura 3.1: Micrografía SEM de las superficies de RH (a) Baja magnificación x40 (b) Epidermis externa x1000 (c) Epidermis interna x150.

Con el fin de mejorar la adhesión sustrato – adhesivo, RH se sometió a lavados con agua (para eliminar restos de polvo)

Se evaluó además la variación cuantitativa en composición química de RH por termogravimetría (TGA). Las curvas de pérdida de masa normalizadas y sus respectivas derivadas obtenidas en atmósfera inerte (nitrógeno) y a 10°C/min se representan en la Figura 3.2 y Figura 3.3 respectivamente.

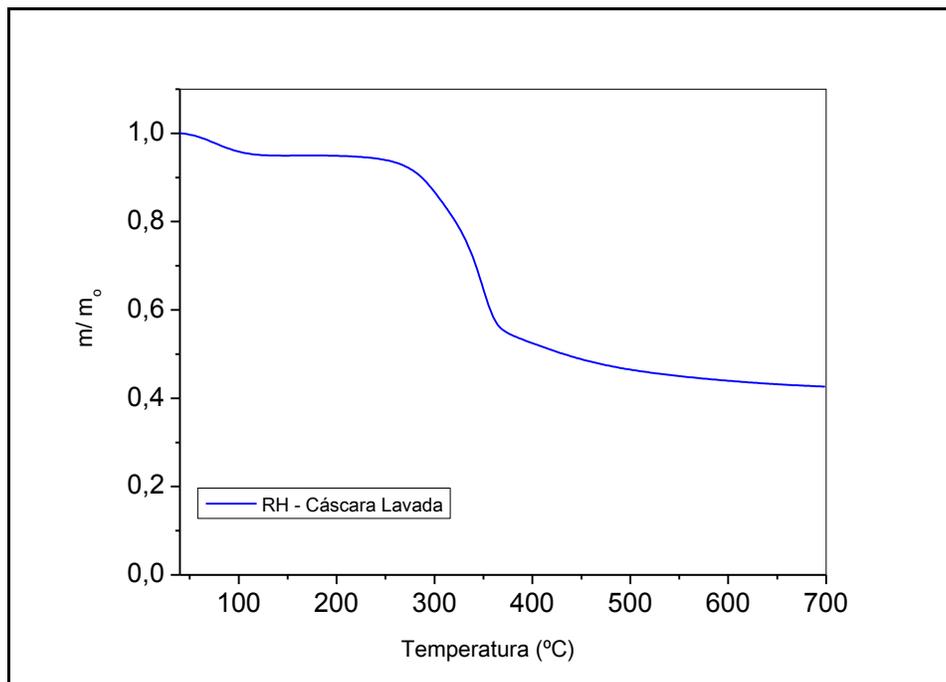


Figura 3.2: Curva de pérdida de masa normalizada (TG) para la cáscara lavada (en atmósfera de nitrógeno)

Se observa que la pérdida de masa de CRH presenta dos zonas y cada una puede relacionarse con la degradación de los distintos componentes. La primera que se extiende hasta aproximadamente 250°C, corresponde a la volatilización del agua adsorbida, y contribuye con alrededor del 7% a la pérdida total. La segunda zona que se extiende hasta 366°C, puede asignarse a la pirólisis de hemicelulosas y celulosa, mientras que la degradación de la lignina se produce en un amplio rango de temperaturas (200-600°C). Esta zona corresponde a un 60% de la pérdida total. El residuo que se observa a 700°C, está compuesto por productos carbonosos

originados en la segunda etapa de la degradación, sílice de la muestra original y pequeñas trazas de otros compuestos inorgánicos.

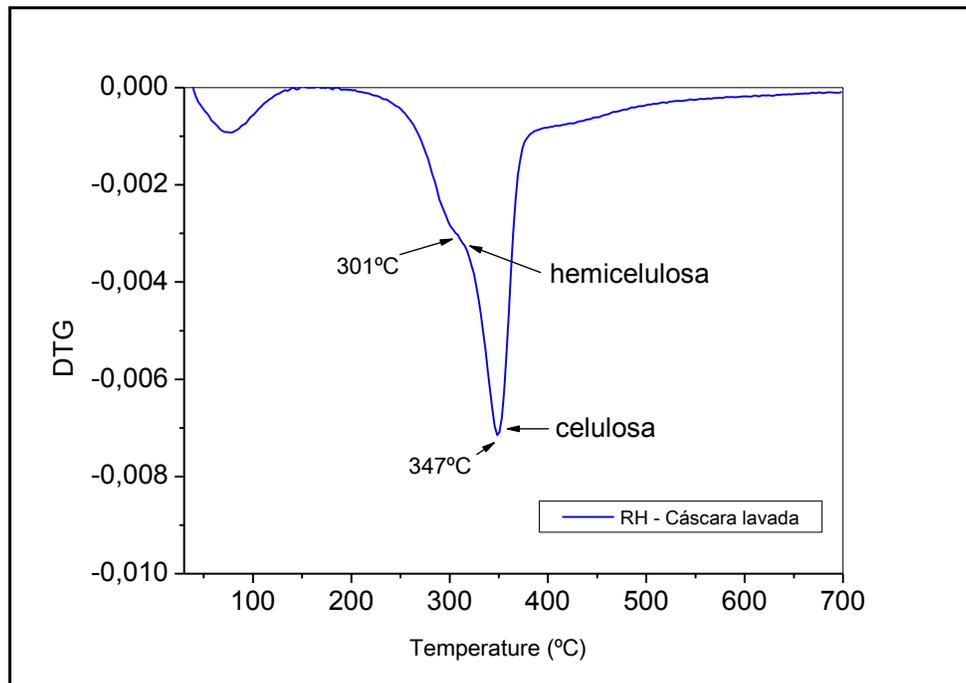


Figura 3.3: Derivada de la curva de pérdida de masa normalizada (DTG para la cáscara lavada (en atmósfera de nitrógeno)

La máxima velocidad de degradación (dada por el pico en DTG, Figura 3) a 347°C corresponde a la degradación de celulosa y el hombro en 301°C, puede asignarse a la degradación de hemicelulosas (Stefani y col. 2005) [22].

Es importante destacar que la degradación térmica de la cáscara de arroz comienza a temperatura mayor a los 200°C, lo que asegura una ventana de procesamiento dentro de la cual el material es estable térmicamente.

La Figura 3.4 muestra el espectro obtenido por FTIR de la cáscara de arroz, donde se puede observar los picos característicos asociados a los componentes orgánicos e inorgánicos que la componen.

Como se explicó anteriormente, la parte orgánica de la cáscara de arroz está principalmente compuesta por celulosa, hemicelulosa, lignina y ceras, que probablemente

incluyen alcanos, ésteres, aromáticos, cetonas y alcoholes, con diferentes grupos funcionales que contienen oxígeno como OH ($3650-3200\text{ cm}^{-1}$) y C=O característico de la hemicelulosa (1732 cm^{-1}). Algunos picos característicos de la celulosa pueden observarse en 1640 , 1420 , 1375 y 1270 cm^{-1} . Por otro lado, las vibraciones de los anillos aromáticos correspondientes a la lignina se pueden observar a 1606 y 1515 cm^{-1} . La parte inorgánica es caracterizada por tres bandas asociadas a la sílice (Si-O-Si) en las frecuencias $1100-1070$, 799 y 465 cm^{-1} (Ludueña y col. 2011) [23]. Las bandas mencionadas anteriormente se resumen en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Tabla de frecuencias características del espectro de infrarrojo Cáscara de arroz

Frecuencia(cm^{-1})	Asignación	Componente
3650	Tensión –OH puentes de hidrógeno intramoleculares	Hemicelulosa
3200	Tensión –OH puentes de hidrógeno intramoleculares	Hemicelulosa
1732	Tensión C=O	Hemicelulosa
1640	OH del agua absorbida por la celulosa	Celulosa
1606	Vibración anillo aromático	Lignina
1515	Vibración anillo aromático	Lignina
1420	Deformación CH_2	Celulosa
1375	Flexión CH	Celulosa
1270	Flexión CH	Celulosa
1100	Si-O-Si	Sílice
1070	Si-O-Si	Sílice
799	Si-O-Si	Sílice
465	Si-O-Si	Sílice

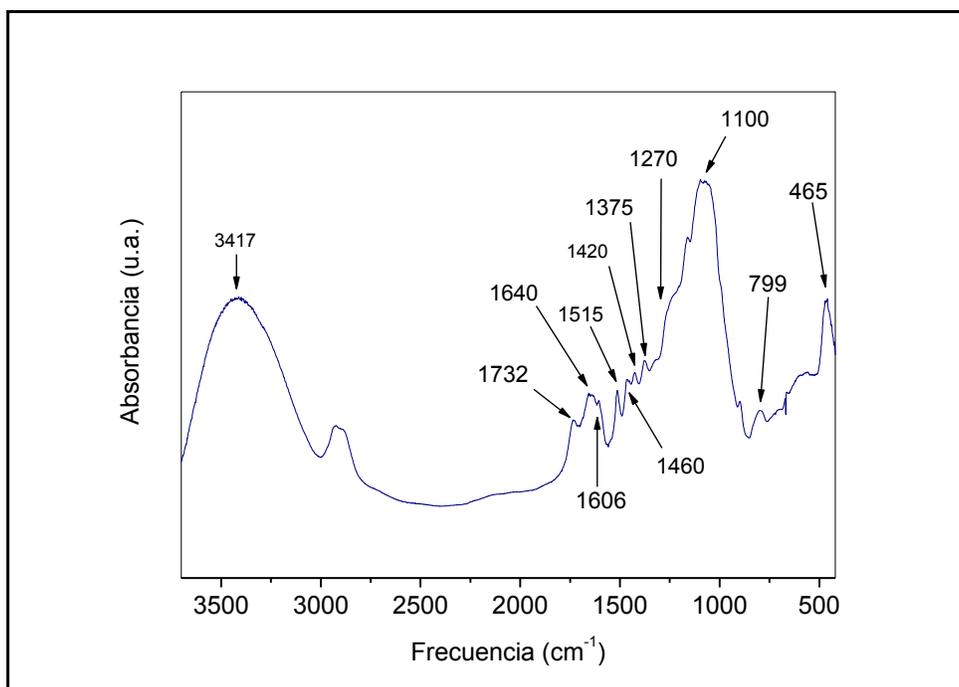


Figura 3.4. Espectro FTIR obtenido de la cáscara de arroz.

La Figura 3.5 muestra la caracterización de la cáscara de arroz a través de la Difracción por Rayos X. Como puede observarse, se presenta una estructura típica de Celulosa tipo I, presentando un máximo alrededor de 22° . El índice de cristalinidad (IC) correspondiente para esta muestra fue de 51,03%. Comparándolo con los IC de otras fuentes naturales de celulosa, este valor resulta similar a fibras naturales como algodón (48,72%) y lino (50,31%); y mayor si se compara con sisal (44,44%) o chala (35,08%) (Álvarez y col. 2012) [24].

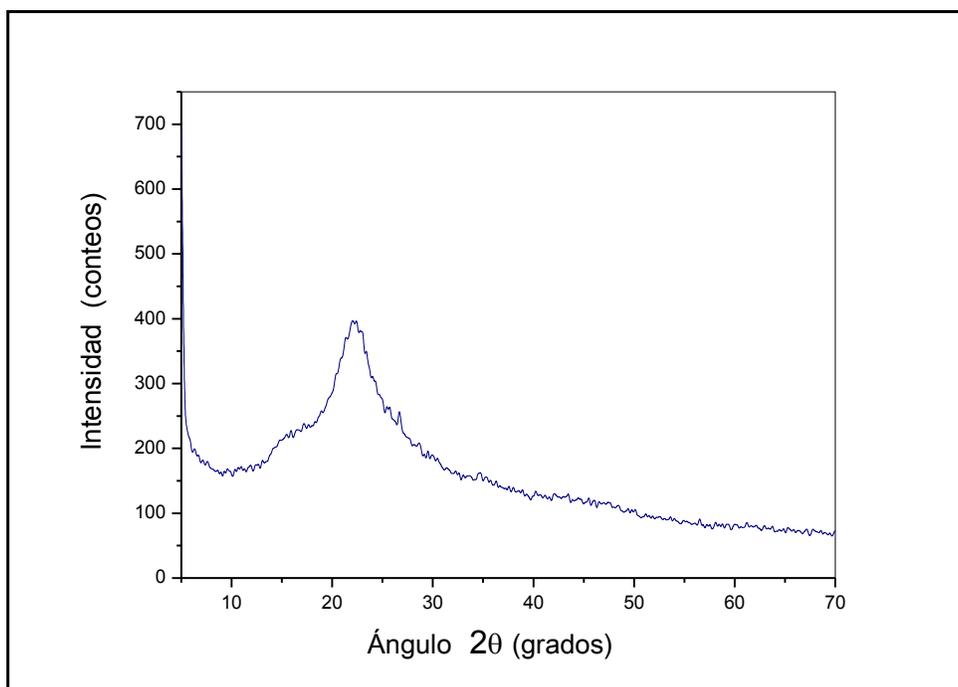


Figura 3.5. Patrón de difracción de rayos X sobre la cáscara de arroz.

3.2 – Adhesivos

La adhesividad de las proteínas de soja dependerá de la capacidad de estas de dispersarse en agua y de las interacciones de grupos polares y no polares de la proteína con el material lignocelulósico (Kumar y col. 2002; Lamburth y col. 1994) [9, 18]. Las proteínas en su conformación nativa poseen estos grupos poco accesibles debido a interacciones internas. Por esta razón, una pasta de proteínas de soja posee poca adhesividad (Wescott y col. 2004) [14]. Sin embargo, algunos de los grupos de las cadenas laterales de los aminoácidos que conforman la estructura primaria de las proteínas (ver Apéndice 1) pueden reaccionar con sustratos lignocelulósicos. Para esto deben romperse las interacciones internas, desenrollar la proteína y dispersarla. Esto puede lograrse mediante tratamientos químicos. Las moléculas desenrolladas reaccionan unas con otras durante el curado, lo que incrementa la fuerza del adhesivo. El tratamiento alcalino rompe los enlaces internos de hidrógeno, desenrolla las proteínas y ayuda

a exponer los grupos polares que permiten incrementar la adhesividad. Hettiarachchy y col. 1995 [13], han obtenido adhesivos de soja mediante esta vía (pH 10/50°C) con importantes mejoras en adhesividad y resistencia a la humedad. Wescott y col. 2004 [14] han preparado un adhesivo basado en harina de soja dispersa en 8-12 % NaOH a 70°C con buenas propiedades. En el presente trabajo, se realizó la modificación alcalina del concentrado de soja a temperatura ambiente y a 50°C durante 2 horas. El adhesivo control se obtuvo en iguales condiciones en agua destilada.

A fin de determinar las variables de procesamiento (tiempo de mezclado, tiempo, temperatura y presión del proceso de moldeo), se analizó el tiempo de gelación de los distintos adhesivos en función de la temperatura de curado. La relación del tiempo de gelación en función de altas temperaturas, permitirá determinar la relación óptima tiempo-temperatura durante la operación de prensado.

Los resultados para las formulaciones UF y PF se resumen en la Figura 3.6. Los símbolos corresponden a los datos experimentales y la línea llena corresponde a la predicción utilizando la ecuación (3).

$$t_{GEL} = A. \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

Donde t_{GEL} es el tiempo de gelación, E es la energía de activación, R la constante universal, T es la temperatura y A es el factor pre-exponencial.

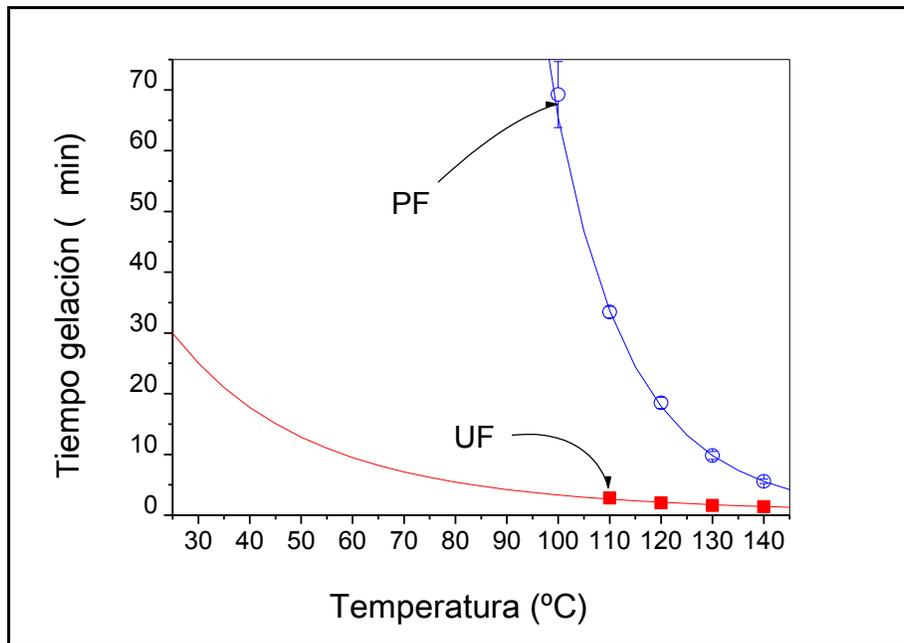


Figura 3.6: Tiempo de gelación en función de la temperatura para UF y PF.

Se observa que el tiempo de gelación para PF es mayor que para UF. Es importante analizar distintos rangos de temperatura, en función de las operaciones de procesamiento que deben realizarse para preparar los paneles. A temperatura ambiente la UF alcanza el punto de gel a tiempos mayores de 25 minutos, lo que determinará el tiempo de mezclado del adhesivo con RH. A medida que la temperatura se incrementa, el tiempo de gelación disminuye para ambos adhesivos. Por ejemplo a 110°C, UF alcanza la gelación en 2,40 minutos (144 segundos), mientras que la PF necesita 34 minutos. Incrementando la temperatura hasta 140°C, la UF necesita apenas 1.5 minutos (90 segundos) para gelar mientras que la PF alcanza el punto de gel en 6 minutos. La relación del tiempo de gelación en función de altas temperaturas, permitirá determinar la relación óptima tiempo-temperatura durante la operación de prensado.

Las proteínas de soja presentan la ventaja de que pueden curar por calentamiento (Wool y col. 2005) [19]. El desenrollamiento y posterior acción de la temperatura en condiciones alcalinas (lejos del punto isoeléctrico) favorece la formación de puentes disulfuro entre cadenas generando así una estructura levemente entrecruzada. Durante el calentamiento, la gelación se produce cuando las moléculas se desenrollan y generan agregados. Se ha determinado que el

curado de las proteínas de soja depende fuertemente de la temperatura. Por ejemplo, la velocidad de curado es mayor a 140°C, lleva aproximadamente 8.5 minutos mientras que a 100°C necesita alrededor de 10 minutos para alcanzar la máxima conversión (Vlaev y col. 2003) [25]. Sin embargo, para el CPS, se observa que a 140°C la gelación se alcanza en aproximadamente a 38 minutos, lo que es poco eficiente desde el punto de vista del procesamiento (Figura 3.7). El tratamiento alcalino no induce cambios significativos. Estos valores son sólo estimativos. Debe tenerse en cuenta que la determinación de la gelación en el seno de una solución de adhesivo al 10% en un tubo capilar diferirá del valor que tendrá el adhesivo disperso como una película delgada sobre el sustrato lignocelulósico.

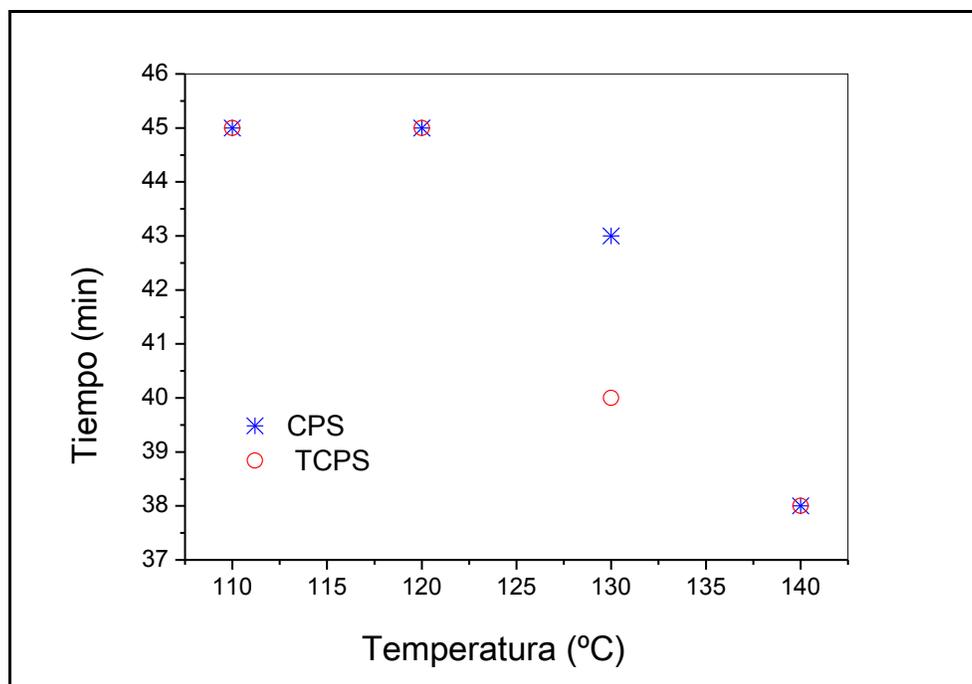


Figura 3.7: Tiempo de gelación vs. Temperatura determinada experimentalmente para CPS y TCPS.

La viscosidad es una propiedad importante que gobierna el comportamiento del adhesivo. Las proteínas de soja en estado nativo poseen una alta viscosidad debido a las interacciones internas. Nuevamente el tratamiento alcalino puede contribuir a controlar esta propiedad. Se determinó la viscosidad de los adhesivos utilizados en función de la velocidad de corte (a temperatura de 25°C). Para los adhesivos de soja, las viscosidades determinadas en

iguales condiciones fueron 1664 MPa.s para TCPSA y 2843 MPa.s CPSA. Los altos valores de viscosidad inicial de los adhesivos de soja no resultan un problema en la preparación de aglomerados. En la Figura 3.8 se observa que los adhesivos de soja presentar shear-thinning, lo que implica que la viscosidad aparente disminuye bajo condiciones de corte (Wescott y col. 2004; Wool y col. 2005) [14, 19]. Este mismo comportamiento se observa durante las operaciones de mezclado en la producción de un aglomerado, lo que garantiza una buena humectación con el sustrato y una buena penetración del adhesivo durante el moldeo a temperatura.

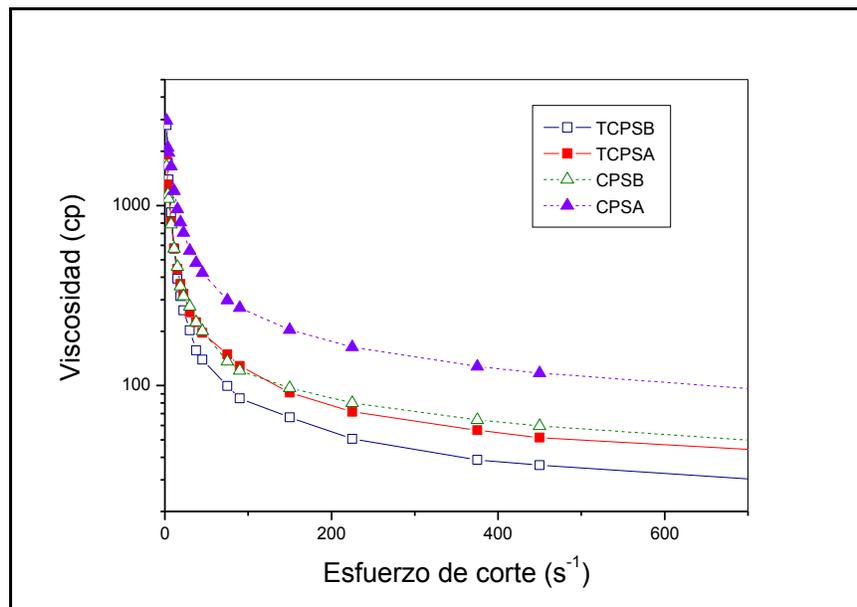


Figura 3.8 viscosidad de los adhesivos de proteína de soja en función de la velocidad de corte.

En la figura 3.9 se observa el efecto de los tratamientos químicos sobre CPS el cual se analizó mediante termogravimetría (TG) en modo dinámico ($10^{\circ}C/min$) y en atmósfera inerte ($20mL/min$).

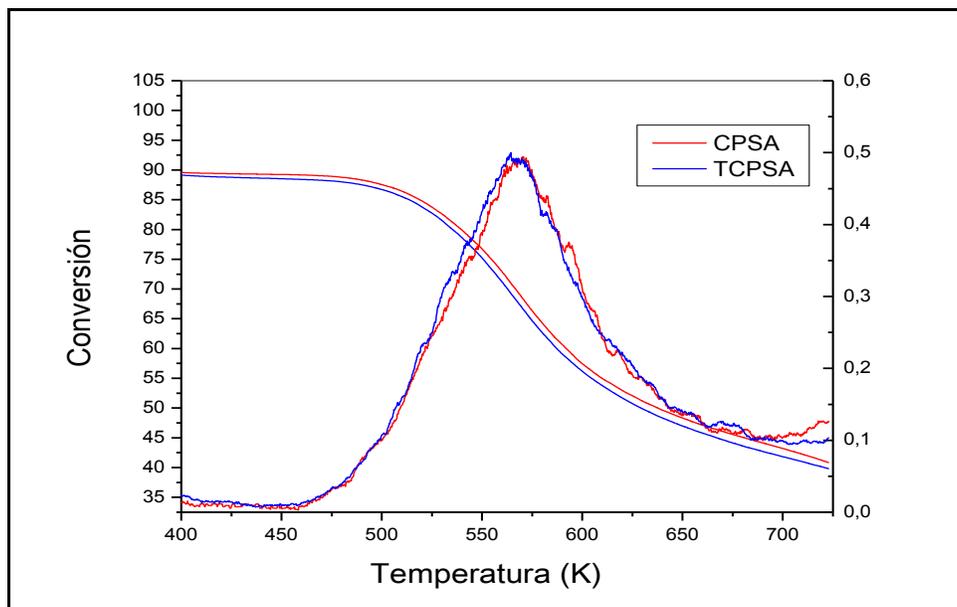


Figura 3.9: Curvas de pérdida de masa normalizadas (TG) y sus derivadas para los adhesivos de soja (en atmósfera de nitrógeno)

Los resultados de TG permitieron seleccionar la temperatura de prensado que favorezca el curado del adhesivo y minimice la degradación térmica de los CPSs tratados.

3.3 – Tejido bidireccional de fibra de yute

En literatura puede encontrarse amplios estudios sobre la caracterización de la fibra de yute, sus propiedades. El Tejido de yute presenta un alto contenido de celulosa siendo de aproximadamente un 65 %. Esta característica junto con la orientación de la fibra le otorga una alta relación módulo/ peso comparable a la fibra de vidrio (ver tabla 3.2). En la literatura se encuentran varios trabajos donde informan la utilización del yute como agente de refuerzo. Gowda y col. (1999) [26] evaluaron las propiedades en flexión, tracción e impacto de compuestos reforzados con tejido de yute bidireccional fabricados por moldeo manual. El tejido bidireccional le otorgó mejores propiedades en el plano que las obtenidas con refuerzos unidireccionales. Ishikawa y Chan (1982) [27] encontraron que en general además de una buena resistencia al daño bajo cargas biaxiales el interlazado de las mechas de fibras en cada capa mejora la resistencia al delaminado y en consecuencia, la resistencia al impacto.

Albuquerque y col. (1999) [28] estudiaron el efecto del tratamiento de las fibras y el envejecimiento sobre las propiedades en flexión, tracción e impacto de compuestos yute-poliéster. Los materiales estudiados se presentan por sus propiedades como posibles reemplazantes de la madera. Singh y col. (2000) [34] evaluaron la durabilidad de compuestos de matriz fenólica reforzados con yute, determinando la variación en las propiedades mecánicas de los compuestos al exponerlos a condiciones ambientales de alta humedad por hasta dos años.

En la Tabla 3.2 se muestra la composición de la tela de yute (Rodríguez, 2005) [29].

Tabla 3.2 – Composición de las fibras de Yute

Componente	Yute
Celulosa	64,4
Hemi-celulosa	12,0
Pectina	0,2
Lignina	11,8
Solubles en agua	1,1
Cera	0,5
Agua	10,0

Tabla 3.3 – Propiedades de las fibras

Fibras	Módulo de Young [GPa.]	Resistencia en tracción [MPa.]	Densidad específica (ρ/ρ_{H_2O})	Módulo específico (E/ρ_{esp}) [GPa.]	Densidad superficial del mat [kg/cm^2]	Espesor del mat [mm]
Yute	30	500	1.3	23	25.5	0.45
Sisal	15	510	1.3	11.5	86.0	3.00
Vidrio	72	3400	2.5	28.8	44.5	0.70

3.4 – Conclusiones parciales del Capítulo 3

El estudio de los materiales de partida permite inferir las siguientes conclusiones parciales que determinarán las variables de procesamiento:

a) La cáscara de arroz es térmicamente estable hasta 200°C. Por lo tanto, el prensado a temperatura deberá realizarse a temperaturas menores de 200°C (preferentemente 150°C), ya que el RH comienza a degradar térmicamente alrededor de 200°C. b) El tiempo de gelación a temperatura ambiente de las formulaciones analizadas de los adhesivos basados en CPS permite establecer un tiempo de mezclado entre 5- 15 minutos, sin que se produzca gelación. Sin embargo, largos tiempos pueden provocar el pre curado por evaporación del agua durante el procedimiento por lo que este tiempo deberá ajustarse experimentalmente.

c) El tiempo de gelación a temperaturas de procesamiento permite proponer los siguientes tiempos de prensado en función del adhesivo: CPS y TCPS: temperaturas en el rango de 120 a 140°C, y el tiempo necesario para que el sistema endurezca sin degrada el adhesivo.

d) Los estudios de viscosidad sobre las formulaciones propuestas, indican que la alta viscosidad inicial de los adhesivos de soja resultó no ser un inconveniente para el mezclado y dispersión. Es conocido que estos adhesivos presentan comportamiento tixotrópico. Esto implica que la viscosidad determinada puede no corresponderse con la habilidad del CPS a esparcirse sobre un sustrato (Leiva y col. 2007; Ruseckaite y col. 2007) [30, 31].

e) del relevamiento de las propiedades de yute se desprende que estas fibras naturales conformadas como un tejido bidireccional poseen buenas propiedades para ser utilizadas como refuerzo de los aglomerados

Capítulo 4

Selección de las condiciones de procesamiento

4.1 – Selección de las condiciones de procesamiento finales

La selección definitiva fue realizada considerando las etapas de mezclado, preformado y prensado necesaria para la obtención de los aglomerados. Considerando las restricciones dadas por la relación tiempo de gelación-temperatura (Figura 3.6 y 3.7) y condiciones operativas se seleccionaron los tiempos y temperaturas de mezclado, preformado y moldeo para los distintos adhesivos y se resumen en la Tabla 4.1. La selección de las condiciones se justifica para los adhesivos comerciales y de soja por separado.

Tabla 4.1 – Variables de procesamiento para los tableros con distintos adhesivos

Adhesivos	Tiempo de mezclado (min)	Tiempo de preformado (min)	Tiempo de prensado ** (min)
UF	5	15	20 (150°C)
PF	10	15	20 (150°C)
CPS (A o B)	5*	15	25 (140°C)
TCPS (A o B)	5*	15	25 (140°C)

* Posterior secado hasta 40% de humedad, previo al preformado

** Entre paréntesis se indica la temperatura seleccionada en la prensa calefactora

Adhesivos Uréa-Formaldehído y Fenol-Formaldehído

El tiempo de mezclado seleccionado fue de 5 min. para las mezclas con UF y 10 min. para PF. Bajo estas condiciones se logró mojar adecuadamente el adhesivo y conseguir una pasta moldeable. Un tiempo de preformado de 15 minutos fue necesario operativamente. El proceso de prensado fue realizado aplicando una presión inicial sobre el preformado de 30 kg/cm² a fin de que la muestra alcance rápidamente el volumen final, fijado por los topes colocados en el molde, sin que el adhesivo llegue a gelar. A medida que se compacta la muestra la presión disminuye hasta un valor mínimo que se mantiene durante todo el proceso de prensado. Se seleccionó una temperatura de 150°C para el prensado, a fin de evitar la degradación térmica de RH, según se determinó por TGA (Stefani y col 2005) [22]. Se observó experimentalmente que ocurre un retraso de aproximadamente 3 a 5 minutos hasta que la muestra alcance la

temperatura máxima seleccionada en la prensa. Por lo tanto se eligió un tiempo de prensado de 20 minutos que asegure el proceso de consolidación de la placa. Tanto la temperatura de curado como el tiempo de prensado seleccionados concuerdan con los valores de la literatura para sistemas similares [32, 33].

Adhesivos en base a proteína de soja

Las condiciones de mezclado se seleccionaron en función de los trabajos de literatura de adhesivos de soja y distintos sustratos lignocelulósicos (Mo y col. 2001; Wang y col. 2002; Cheng y col. 2004; Mo y col 2003) [10, 11, 12, 21]. En función del bajo contenido de sólidos inicial del adhesivo (10%), 5 minutos de mezclado fue suficiente para impregnar correctamente la cáscara. La mezcla resinada se llevó hasta un 40% de humedad por evaporación controlada en estufa con corriente de aire a 70°C a fin de evitar el escurrimiento del adhesivo durante el preformado. El tiempo de preformado aplicado fue el mismo que para los adhesivos comerciales.

El prensado se llevó a cabo a una presión inicial de 30 kg /cm². Para los adhesivos de proteína de soja se debe tener en cuenta que la temperatura y tiempo de prensado deben ser suficientes para que el agua se evapore y el adhesivo cure sin llegar a degradarlo. En la literatura se encuentran datos de temperatura-tiempo de prensado de 140°C por 8 minutos (Mo y col. 2001) [10] para adhesivos basados en soja y sustratos lignocelulósicos. Con el fin de seleccionar la relación temperatura–tiempo de prensado para el sistema bajo estudio, se determinaron experimentalmente los perfiles de temperatura tiempo para posiciones en la pared y en el centro de la muestra fijando la temperatura de la prensa en 140°C. La Figura 4.1 representa las curvas temperatura – tiempo obtenidas experimentalmente para las dos zonas de la placa. Se distinguen diferentes etapas diferentes: durante los 3 primeros minutos se produce un calentamiento brusco en ambos puntos de control. En el centro, se alcanza un plateau alrededor de 100°C debido a la evaporación del agua del sistema, mientras que en la pared la velocidad de calentamiento se estabiliza y disminuye levemente. A medida que disminuye el contenido de agua, la temperatura en el centro aumenta hasta alcanzar la curva de la pared, en alrededor 16 minutos. Ambos perfiles llegan a 140°C para un tiempo de prensado de 22

minutos manteniéndose constante hasta llegar a los 25 minutos. Así, el tiempo seleccionado fue de 25 minutos para ambos adhesivos de soja.

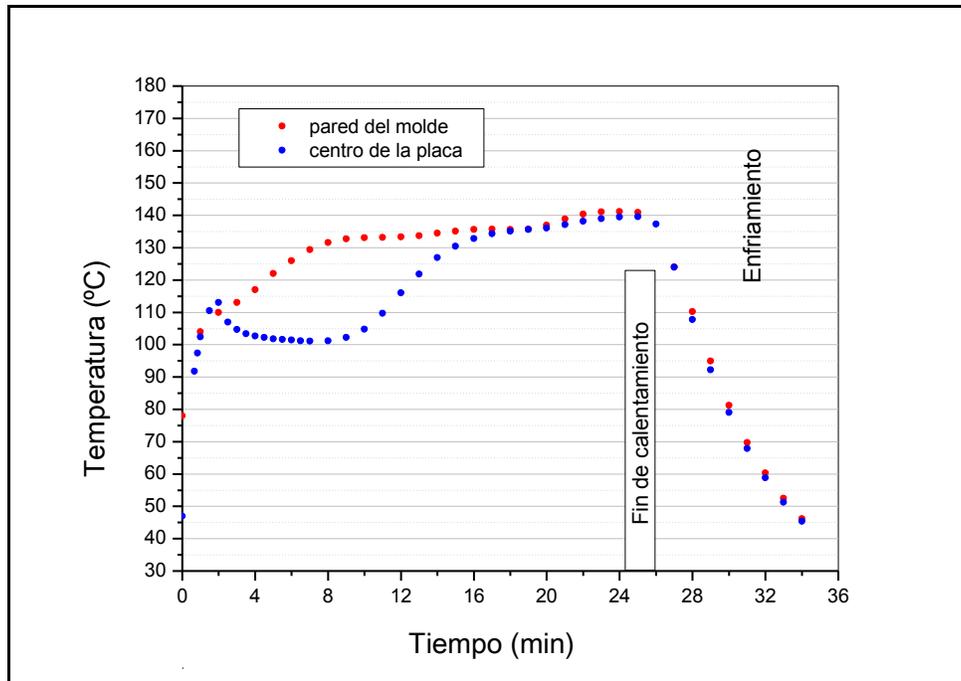


Figura 4.1: Perfiles temperatura - tiempo en el centro y la pared de la placa durante el prensado, para el sistema CRH - CPSA

Capítulo 5

Análisis de las propiedades de los aglomerados obtenidos

5.1 – Aglomerados sin refuerzo

Se analizó el efecto del tratamiento sobre las proteínas de soja y su capacidad como adhesivo utilizando como sustrato cáscara lavada (CRH). En la Tabla 5.1 se resumen los valores de densidad y contenido de humedad de los aglomerados obtenidos a partir de CRH y adhesivos de soja. No se observan diferencias significativas en la densidad y contenido de humedad de los aglomerados respecto al tipo de tratamiento sobre el adhesivo, siendo todos los valores cercanos al valor de diseño de $0.8 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$. Como define la norma ASTM D1554-01 los aglomerados obtenidos corresponden a los designados como de media densidad.

Tabla 5.1. Propiedades físicas de los aglomerados en función del tratamiento sobre el adhesivo

Sistema	ρ (g/cm^3)	W (%)
CPSA	0.79 ± 0.03	6.79 ± 0.08
CPSB	0.79 ± 0.03	7.24 ± 0.04
TCPSA	0.77 ± 0.03	6.63 ± 0.04
TCPSB	0.81 ± 0.05	7.10 ± 0.04

Se comparan los resultados obtenidos en los ensayos de IB, MOR, y MOE de los aglomerados con adhesivos de soja. Los mismos revelan que el tratamiento con NaOH conduce a aglomerados con las mejores propiedades. Esto puede atribuirse a una mejor dispersión de las proteínas de soja por ruptura de las uniones entre cadenas proteicas y por un aumento en el área de contacto de las mismas (Kumar y col. 2002; Lamburth y col. 1994; Hettiarachchy y col. 1994) [9, 13, 18]. Adicionalmente las moléculas de proteína pueden hidrolizar durante el tratamiento alcalino generando polipéptidos de bajo peso molecular que pueden migrar fácilmente en la estructura porosa de la cáscara de arroz incrementando así el anclaje mecánico adhesivo-sustrato (Lamburth y col. 1994; R.P.Wool y col. 2005) [13, 19]. El IB resulta la propiedad más sensible al cambio de adhesivo (Figura 5.1). Este resultado puede atribuirse a las características anisotrópicas del aglomerado ya que la cáscara de arroz quedará orientada preferentemente en la dirección perpendicular a la de prensado. Por otra parte, el tipo de sollicitación aplicada es diferente para los ensayos de módulo y el de IB. En los ensayos de IB se aplica un esfuerzo de tracción en la dirección perpendicular al plano de orientación de la cáscara, mientras que en el ensayo de flexión la probeta se somete a un esfuerzo combinado de

compresión y tracción en una dirección paralela a la orientación de la cáscara. En consecuencia las propiedades en una dirección paralela o perpendicular a la orientación pueden presentar diferencias en cuanto a su comportamiento mecánico y puede relacionarse más o menos con el comportamiento del adhesivo.

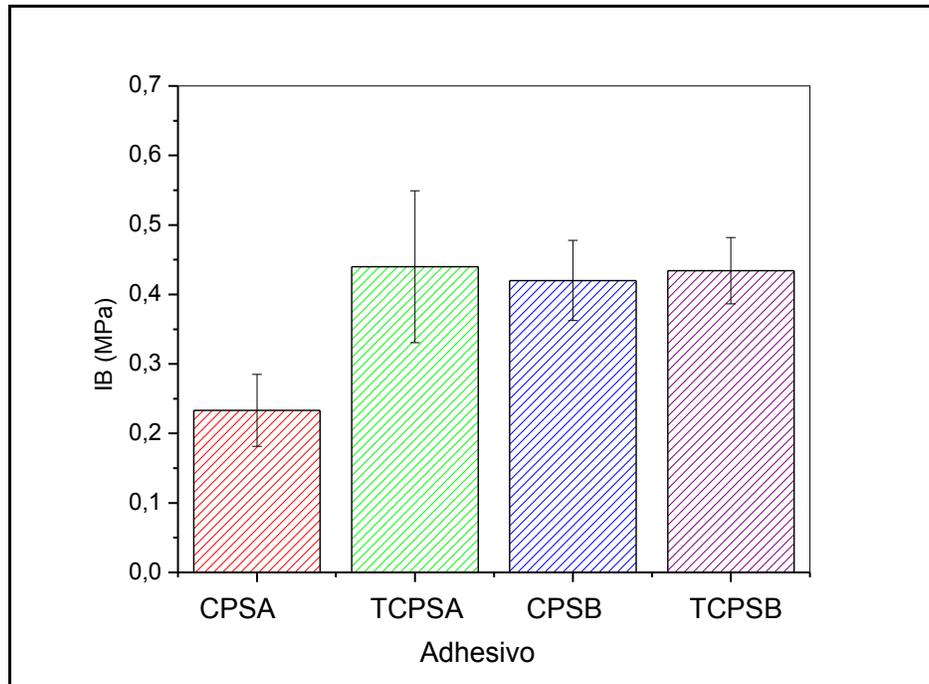


Figura 5.1: Resultados del ensayo de Internal Bond de aglomerados basados en CRH en función del tipo tratamiento sobre el adhesivo de soja.

En la Figura 5.2 se comparan los resultados de MOR obtenidos con los diferentes adhesivos. Se puede observar un aumento en los valores obtenidos para los adhesivos tratados con NaOH.

En la figura 5.3 se muestran los resultados de MOE de los diferentes adhesivos en base a proteína de soja y al igual que lo ocurrido con el MOR, se observa un aumento en los resultados para los adhesivos tratados con NaOH.

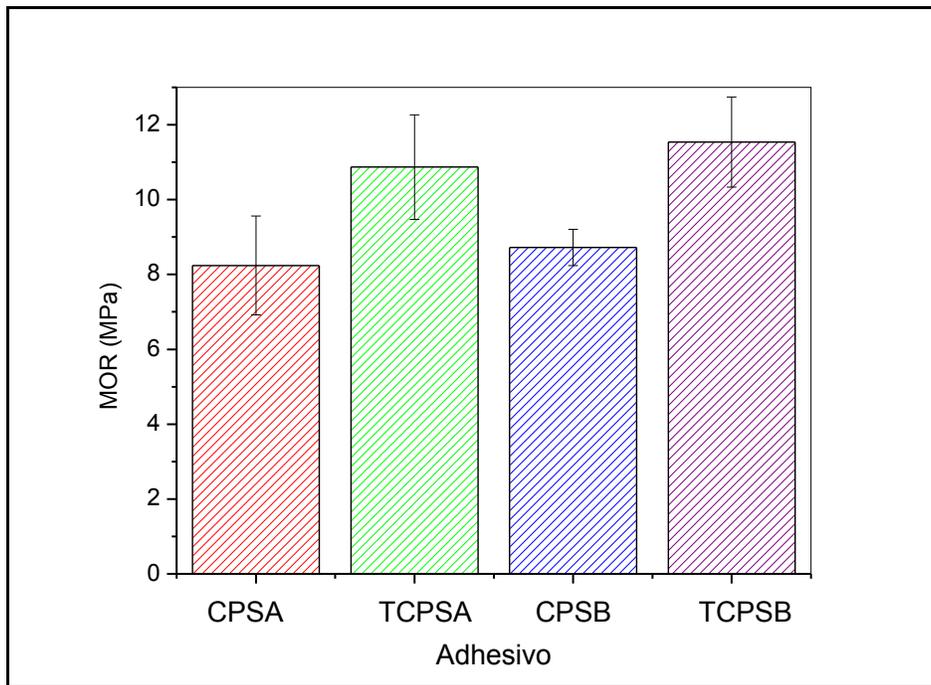


Figura 5.2: Módulo de rotura en flexión (MOR) de los aglomerados basados en CRH en función del tipo tratamiento sobre el adhesivo de soja.

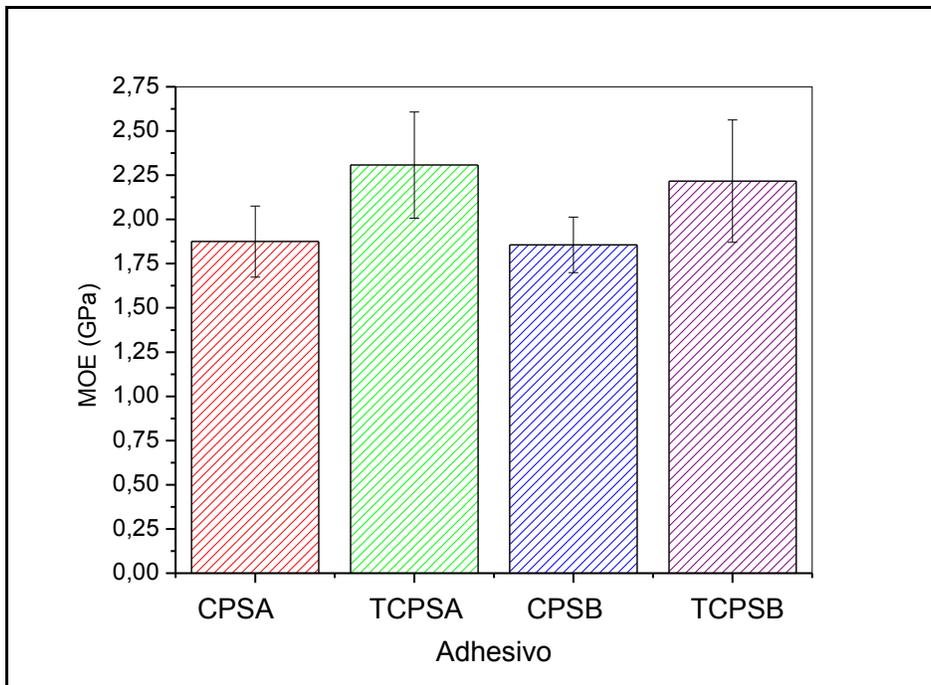


Figura 5.3: Módulo aparente en flexión (MOE) de los aglomerados basados en CRH en función del tipo tratamiento sobre el adhesivo de soja.

Se analizó el comportamiento en inmersión en agua de los aglomerados obtenidos con adhesivos basados en concentrado de soja. El tratamiento alcalino a mayor temperatura (50°C) no sólo mejora las propiedades mecánicas del tablero sino que también incrementa su resistencia al agua, tanto de absorción como de hinchamiento (Figuras 5.4, 5.5, 5.6, y 5.7). El tratamiento con NaOH o temperatura sobre el adhesivo conduce a una disminución en la absorción de agua respecto del no tratado, debido a que también el tratamiento expone grupos hidrofóbicos de la proteína (Wescott y col. 2004) [14]. El porcentaje de hinchamiento a 24 horas (Figura 3.15) decrece desde 49.5% para CPSA (control, 25°C) a 29 % para CPSB (disperso a 50°C), 28.5% para TCPSA (trado con NaOH a 25°C), y 34% para TCPSB (tratado con NaOH a 50°C).

Resumiendo el comportamiento de los distintos adhesivos en función de las propiedades finales de los aglomerados, que los aglomerados producidos a partir de TCPSA (NaOH, 20°C), reúnen las mejores propiedades mecánicas con bajos niveles de absorción e hinchamiento en agua.

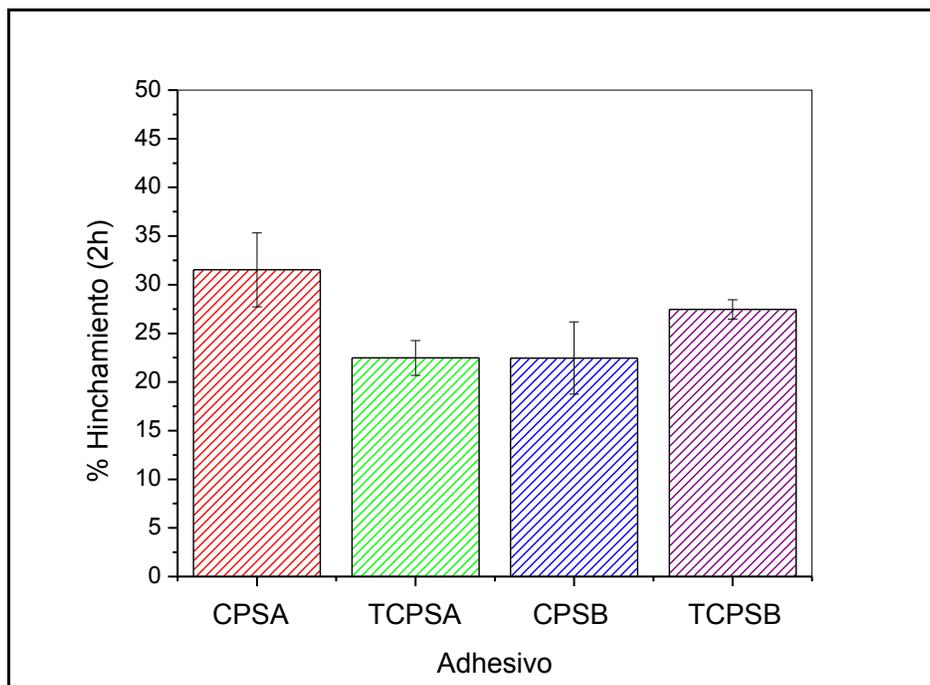


Figura 5.4: Porcentaje de hinchamiento en agua luego de 2 horas en función del tratamiento sobre el adhesivo

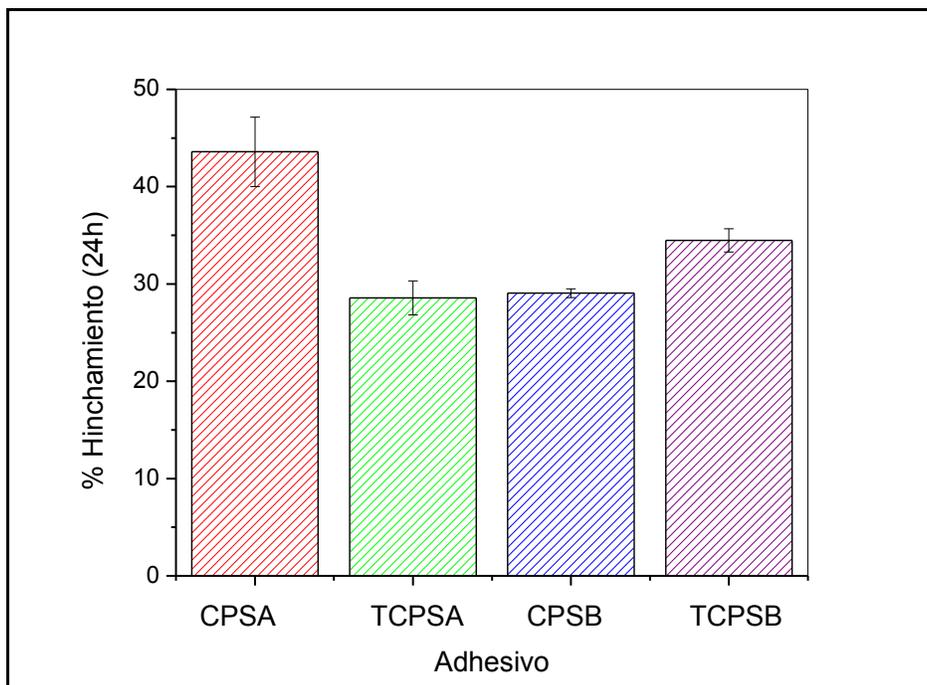


Figura 5.5: Porcentaje de hinchamiento en agua luego de 24 horas en función del tratamiento sobre el adhesivo

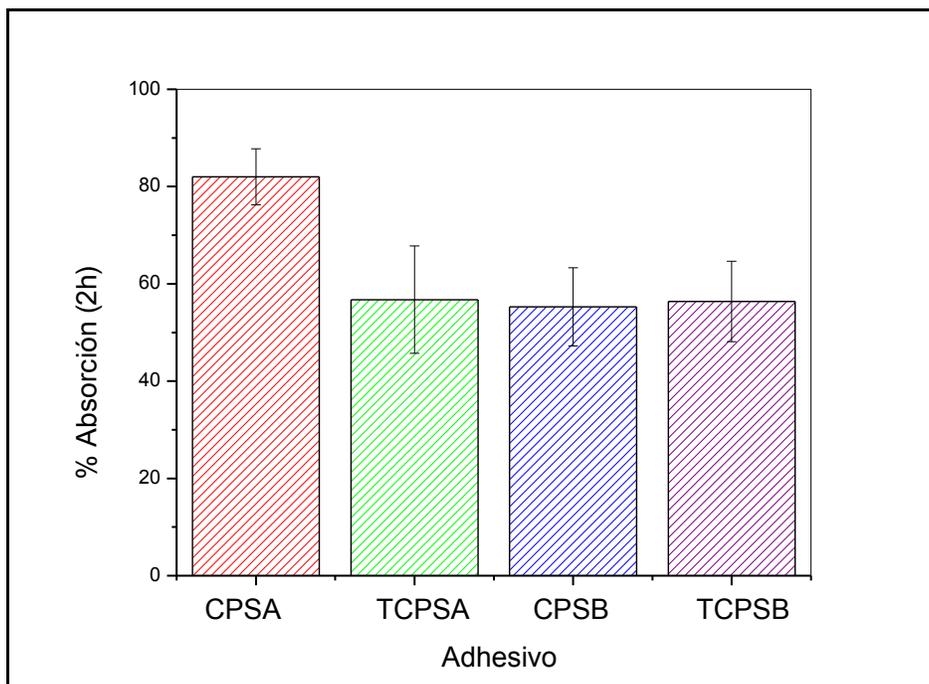


Figura 5.6: Porcentaje de absorción en agua luego de 2 horas en función del tratamiento sobre el adhesivo

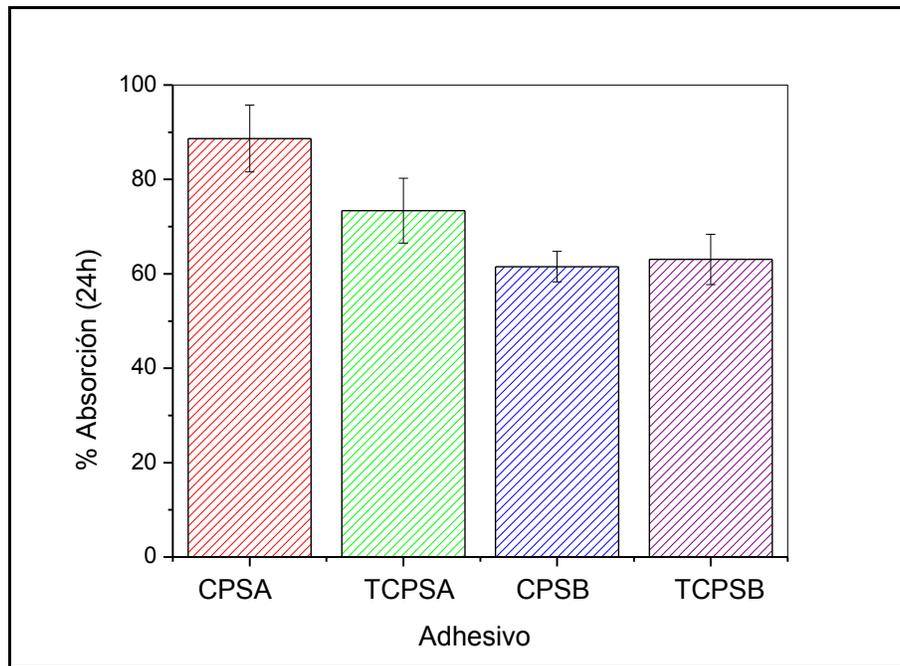


Figura 5.7: Porcentaje de absorción en agua luego de 24 horas en función del tratamiento sobre el adhesivo

A fin de evaluar el comportamiento de los aglomerados basados en cáscara lavada y TCPSA, se compraron los resultados de propiedades mecánicas (Internal Bond y Flexión en tres puntos) con los obtenidos para aglomerados basados en cáscara lavada y adhesivos comerciales de uso común, como urea-formaldehído y fenol-formaldehído. Los resultados se resumen en las Figuras 5.9, 5.10 y 5.11. Las líneas punteadas representan los estándares resistentes para uso general y en ambientes secos, definidos por American National Standard Institute (ANSI). Nuevamente no se observan diferencias significativas en la densidad de los aglomerados siendo todas cercanas al valor de diseño. Los aglomerados con PF presentan los valores más altos de IB, MOR y MOE. Este puede atribuirse, además de las buenas propiedades inherentes de las resinas PF, a la formación de fuertes interacciones puente de hidrógeno entre los grupos oxhidrilos accesibles en la cáscara de arroz y los grupos altamente polares de la PF (Batalla y col. 2005) [20]. Las propiedades mecánicas de los tableros decrecen levemente al cambiar la resina PF por UF o TCPSA. Esto último se relaciona estrechamente con las características inherentes del sustrato. El alto contenido de sílice y la presencia de ceras en la superficie de la cáscara de arroz reduce su capacidad de adhesión en particular al utilizar adhesivos UF o basados en soja (Gerardi y col. 1998; Park y col. 2003; Mo y col. 2003) [4, 5, 21]. Los aglomerados basados TCPSA

presentan valores de IB y MOR comparables a los de UF a pesar del más alto contenido de adhesivo utilizado para este último (15% versus 10 % para los otros adhesivos). Sin embargo, los valores de MOE en los aglomerados con TCPSA alcanzan valores superiores a los de tableros UF, y son comparables con los de los tableros con PF.

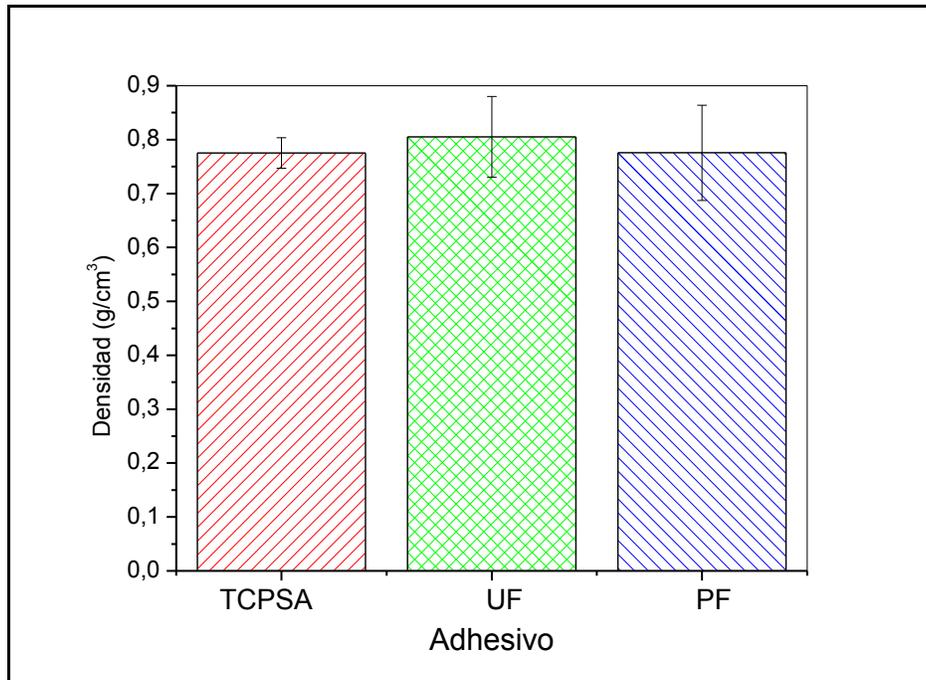


Figura 5.8. Comparación de las propiedades resistentes de aglomerados obtenidos a partir de TCPSA-CRH

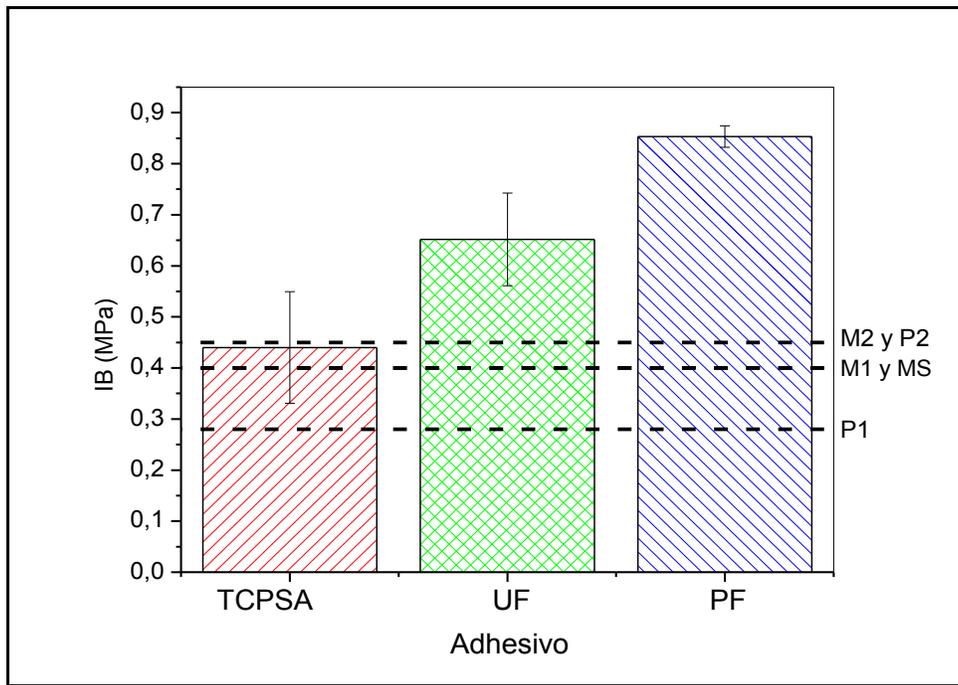


Figura 5.9. Comparación de las propiedades resistentes de aglomerados obtenidos a partir de TCPSA–CRH

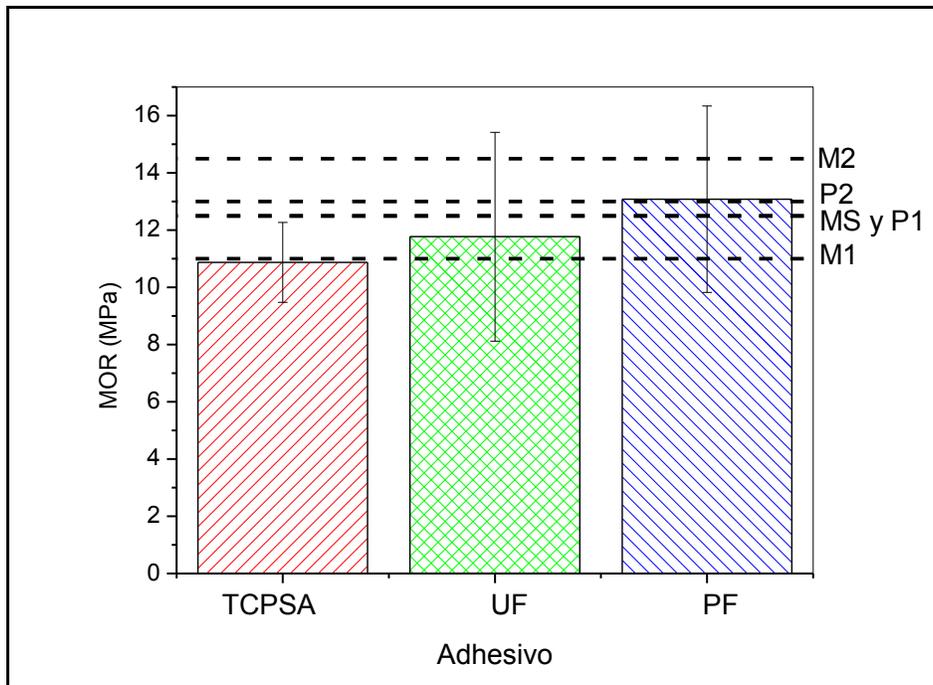


Figura 5.10 Comparación de las propiedades resistentes de aglomerados obtenidos a partir de TCPSA–CRH

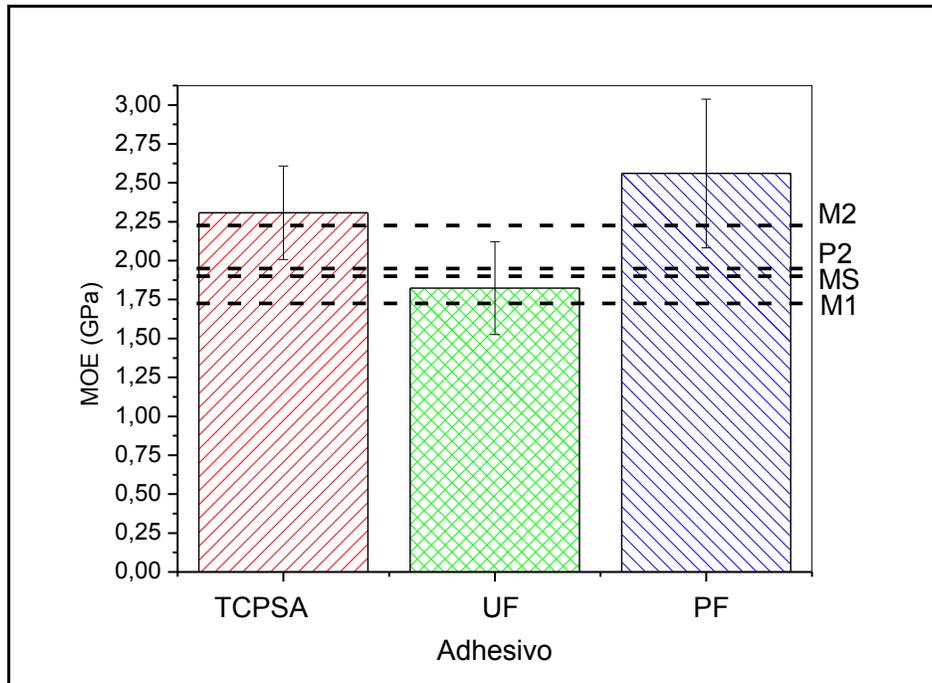


Figura 5.11 Comparación de las propiedades resistentes de aglomerados obtenidos a partir de: TCPSA–CRH

A continuación se muestra una imagen del lateral de un aglomerado que no fue inmerso en agua, en dónde se observa el espesor y la compactación lograda.

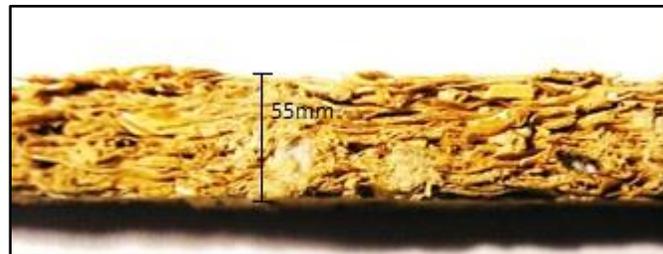


Figura 5.12: Imagen del perfil del aglomerado. Notar la orientación preferencial de la cáscara de arroz por efecto del prensado.

5.2– Aglomerados reforzados

Se evalúan las propiedades mecánicas de los aglomerados con diferente cantidad de refuerzo de tela de yute bidireccional a fin de caracterizar su comportamiento, tanto en flexión como en tracción.

Resultados ensayo flexión:

Se observa una gran mejoría en las propiedades para los paneles reforzados siendo los que presentan valores de MOR y MOE más elevados los correspondientes a los que tienen 2 y 3 telas de refuerzo sobre cada cara (Figuras 5.13 y 5.14).

También se puede ver que los valores caen para el panel realizado íntegramente en tela de yute, esto es debido a que se pierde la rigidez brindada por el aglomerado de cáscara de arroz.

Es importante aclarar que las probetas una vez que llegan a la falla, mantienen aún cierta integridad, debido a que no hay corte de todas las fibras de yute, es decir que se cortan únicamente las de la cara que presente sollicitación en tracción manteniendo la unión entre las partes por la cara de las probetas que estaban sollicitadas en compresión. Este hecho es de gran interés ya que para su uso es importante que aún después de producida la rotura del panel las partes sigan unidas, dando tiempo para su reemplazo o remoción.

Tabla 5.2 – Resultados obtenidos en el ensayo de flexión en tres puntos

Tipo de placa	MOR (MPa.)	MOE (GPa.)
YTCS	23,91 ± 0,88	3,635 ± 0,319
3TCS	27,90 ± 6,07	4,463 ± 0,794
2TCS	27,99 ± 3,31	3,898 ± 0,259
1TCS	12,60 ± 2,98	1,768 ± 0,417
CPS	8,20 ± 1,20	2,000 ± 0,200
PF	12,90 ± 3,10	2,600 ± 0,400
UF	10,00 ± 2,00	1,900 ± 0,300

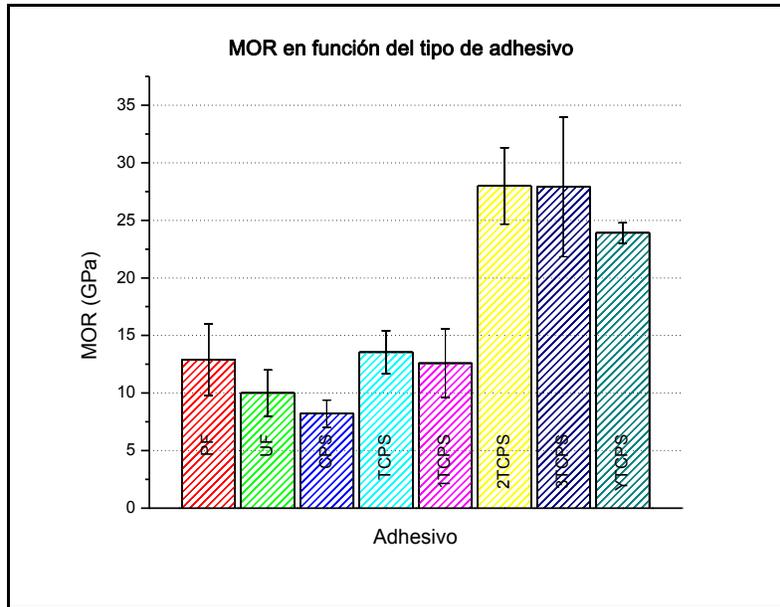


Figura 5.13 – Comparación de los resultados de Módulo de ruptura en flexión para los diferentes sistemas

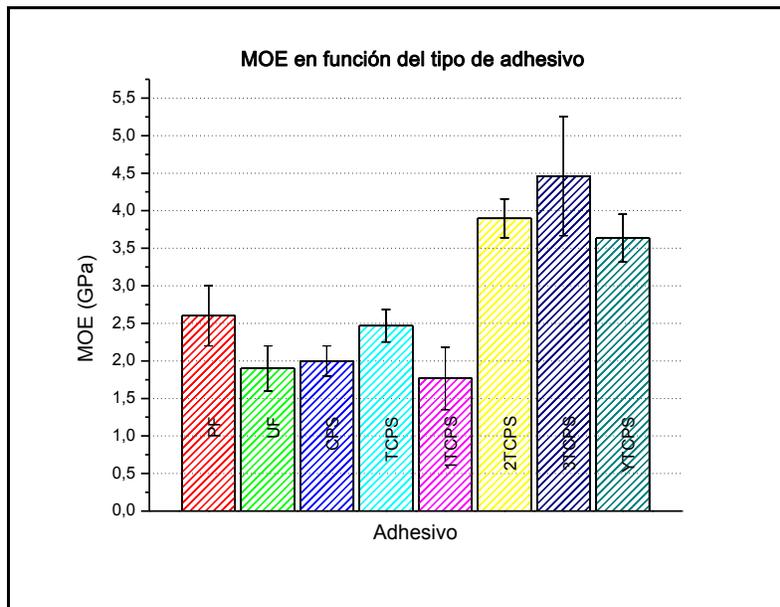


Figura 5.14 – Comparación de los resultados de Módulo aparente en flexión de los diferentes sistemas

Diseño por resistencia – Gráfico de Ashby

Con el propósito de comparar el comportamiento mecánico de los aglomerados, se consideró el criterio de diseño por resistencia a flexión (similar a las condiciones de ensayo experimentales). Este criterio aplicado a una placa sometida a flexión considera la siguiente ecuación:

$$\frac{MOR^{0,5}}{\rho} = C_{MOR} \quad (4)$$

Donde C_{MOR} es una constante que indica el comportamiento según el criterio de diseño elegido.

Para el rango de densidades obtenidos en los aglomerados, se obtuvo el gráfico de Ashby para MOR versus densidad [33]. La Figura 5.15 representa un gráfico de Ashby según el criterio de resistencia. Se observa un excelente comportamiento de los paneles que fueron reforzados con 2 y 3 telas de yute de ambos lados, como así también el buen comportamiento de la placa formada íntegramente por tela de yute y adhesivo TCPSA.

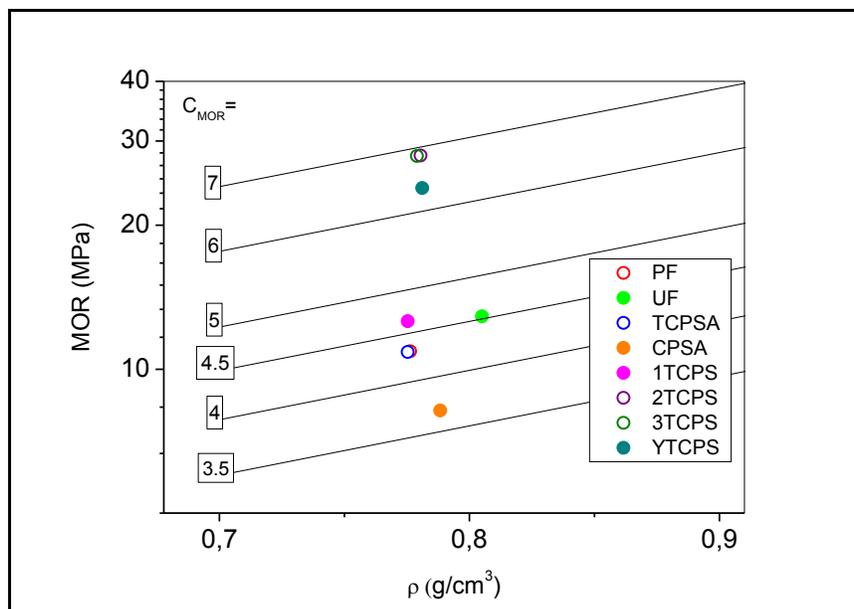


Figura 5.15: Gráficos de Ashby según criterio de diseño por resistencia. Los puntos son los valores experimentales promedio de MOR para cada par adhesivo-cáscara. Los números indican el tipo de tratamiento sobre la cáscara (0) CRH, (1) T1RH, (2) T2RH

Resultados ensayo tracción:

Como se muestra en la Figura 5.16, existe una mejora muy pequeña en el valor del módulo de Young. Esto puede deberse a que el agregado de refuerzo de yute es en realidad reemplazo de cáscara de arroz por su misma masa en tela de refuerzo. Como el módulo es una medida de la rigidez de la probeta, el aumento debido a la incorporación del refuerzo es compensado con el detrimento del por la disminución del aporte de la cáscara de arroz.

Por otro lado, la tensión de rotura para materiales sin refuerzo es de prácticamente la mitad en comparación a los que poseen 2 o 3 telas de refuerzo por cara (Figura 5.17). En este sentido, aunque los valores de tensión de rotura no son elevados, se logra un mejoramiento muy importante en la resistencia a la rotura (Tabla 5.3).

Tabla 5.3 – Resultados obtenidos en el ensayo de tracción

Sistema	Tensión de rotura [MPa.]	Módulo [GPa.]
YTCPS	21,31 ± 0,24	3,07 ± 0.97
3TCPS	9,62 ± 2,43	2,84 ± 0.19
2TCPS	8,16 ± 0,93	2,65 ± 0.16
1TCPS	4,70 ± 1,32	2,11 ± 0.45
TCPS	4,70 ± 0,55	2,32 ± 0.15

Durante la realización del ensayo de tracción se puede observar que la capacidad de soportar carga en tracción de la parte formada por el aglomerado era muy inferior al soportado por la parte formada por la tela de yute. En los paneles tipo sándwich se veía que el centro formado por el aglomerado comenzaba a fisurarse mientras que las capas externas de tela seguían soportando la carga.

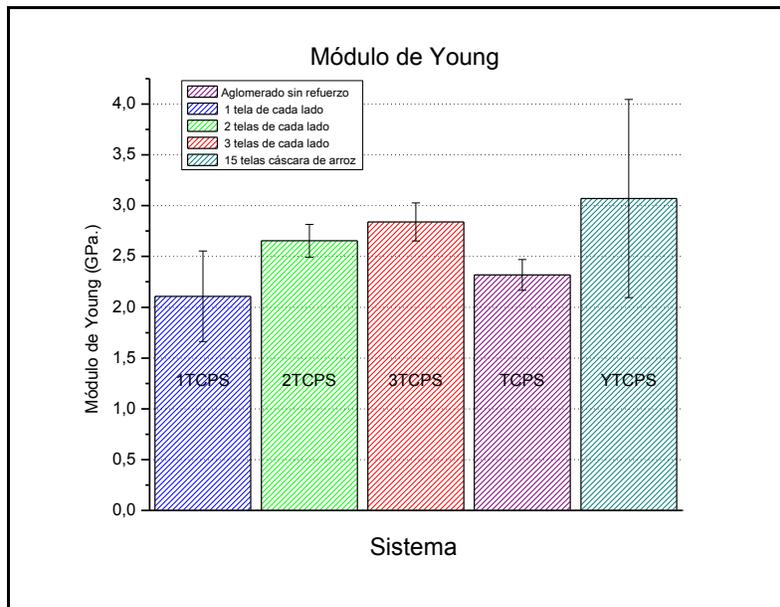


Figura 5.16 – Comparación de los resultados de Módulo de Young de los diferentes sistemas

Se puede observar en la Figura 5.16 la leve variación en el valor de módulo entre los diferentes sistemas. De aquí se puede inferir que el reemplazo de RH por igual masa de tela de yute como refuerzo no afecta considerablemente la rigidez de los paneles.

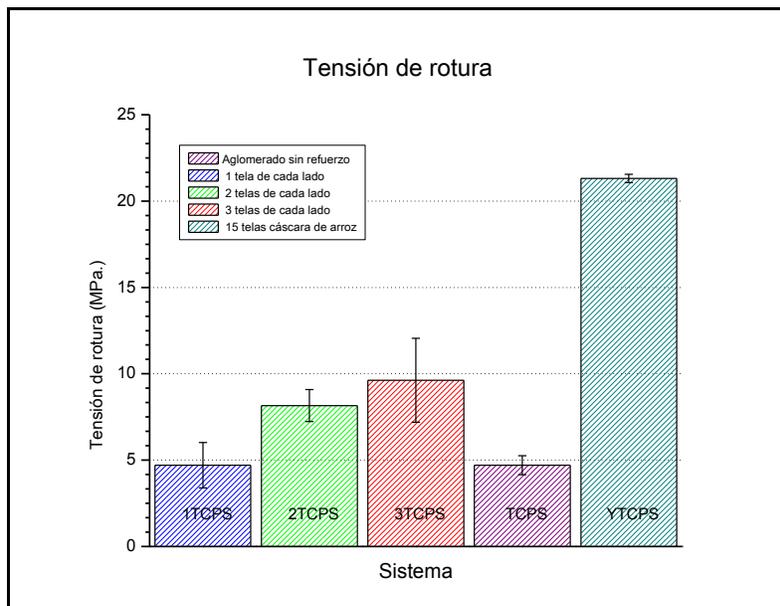


Figura 5.17 – Comparación de los resultados de Tensión de Rotura en los diferentes sistemas

Las curvas Tensión-Deformación de los ensayos realizados permiten observar el comportamiento antes y luego de la falla o rotura de las probetas. En la Figura 5.18 se muestran curvas representativas de los sistemas estudiados.

El refuerzo de yute aumenta la resistencia de la probeta, no solo porque es más resistente en tracción como si se tratara de un componente único, sino que se puede ver un mejoramiento gradual, que aumenta con el mayor contenido de refuerzo, elevando significativamente el valor de rotura.

También se observa que aunque la placa haya perdido integridad, aún es capaz de soportar cierta carga, cualidad que aumenta con la cantidad de telas de refuerzo. Esto se debe a que no todas las fibras fallan simultáneamente. Al mismo tiempo, se puede ver que el valor de deformación a la rotura se desplaza a valores más altos a medida que aumenta la cantidad de refuerzos.

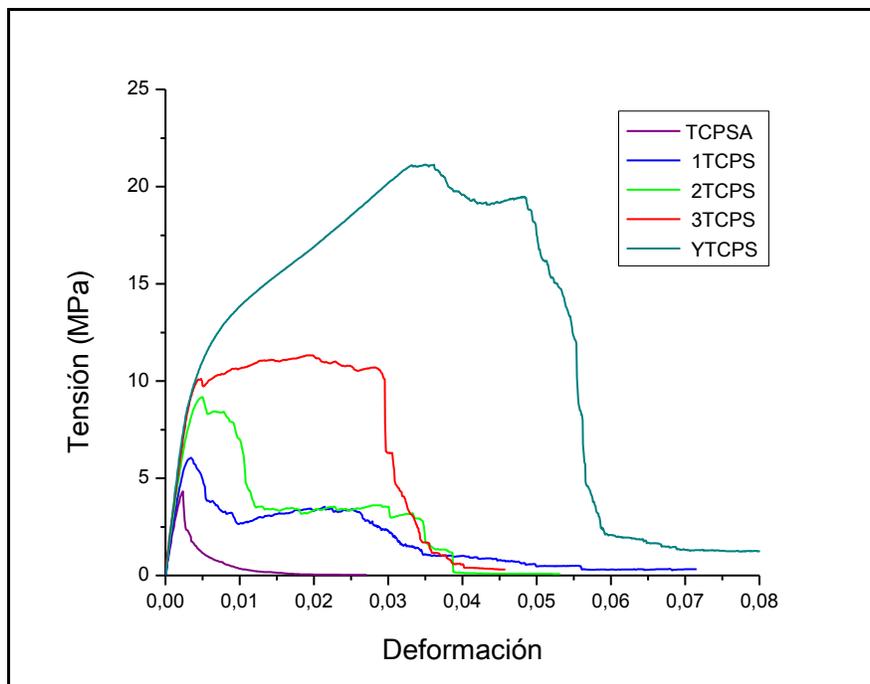


Figura 5.18 – Curvas correspondientes a ensayos de tracción de los diferentes sistemas

5.3 – Conclusiones parciales del Capítulo 5

En resumen, los resultados informados en esta parte permiten extraer las siguientes conclusiones parciales:

1) El tratamiento alcalino del adhesivo de soja a temperatura ambiente (TCPSA) combina buenas propiedades mecánicas (IB, MOR, y MOE) para aglomerados sin refuerzo.

2) Por otra parte los paneles obtenidos, presentan mejores propiedades mecánicas y mayor resistencia al agua que los obtenidos a partir de otros residuos lignocelulósicos y adhesivos basados en proteína de soja (Mo y col. 2003) [21]. Si consideramos que el concentrado de proteína de soja es más barato que el aislado y que la cáscara de arroz no requiere una etapa de molienda previa para su uso, los aglomerados basados en CRH y TCPSA resultan en una interesante alternativa para aplicaciones en ambientes protegidos.

3) Si el comportamiento a la flexión es la propiedad de diseño a considerar, la mejor combinación de propiedades se logra al utilizar 2 o 3 telas de tejido de yute como refuerzo del aglomerado de cáscara de arroz. Además la incorporación de tejido de yute evita que el aglomerado presente una rotura frágil. Si adicionalmente se tiene en cuenta el criterio de diseño por resistencia, encontramos en el gráfico de Ashby que los valores para 2 y 3 telas son muy superiores al resto.

Capítulo 6

Conclusiones

6.1 – Conclusiones finales

Se obtuvieron aglomerados de media densidad basados en cáscara de arroz y adhesivos de proteína de soja. Los aglomerados producidos a partir de cáscara de arroz lavada y proteína de soja dispersa en hidróxido de sodio a temperatura ambiente presentaron las mejores propiedades mecánicas, mayor resistencia a la humedad y menor hinchamiento que los obtenidos a partir del CPS disperso en agua (sin tratar). El tratamiento alcalino sobre el CPS incrementa la habilidad de las proteínas de soja como adhesivo. Las propiedades mecánicas de los paneles basados en adhesivos de soja tratado resultaron ser comparables a las de los aglomerados con urea-formaldehído. La menor resistencia a la humedad de los aglomerados basados de cáscara lavada y adhesivos de soja respecto de los obtenidos a partir del mismo sustrato y adhesivos comerciales, se compensa con el hecho de que estos paneles son libres de formaldehído.

El agregado de refuerzo de telas de yute para formar un material tipo sándwich mejoraron las propiedades en flexión (MOE, MOR) que por su aplicación son de prioritaria importancia. Se encontró que el refuerzo con 2 ó 3 telas de cada lado combina las mejores propiedades del aglomerado reforzado. Mayor cantidad de refuerzo no conduce una mejora substancial en las propiedades mecánicas

Otro aspecto de gran importancia que se logra por el agregado del refuerzo con telas de yute es que aún luego de la falla, se mantiene en gran medida la integridad estructural del panel. En las aplicaciones de paneles para interior es de gran importancia que la rotura de éstos no sea de manera catastrófica. Si bien las piezas deberán ser descartadas luego de producida la rotura, la falla no produce el colapso de la misma o la caída de un parte del panel provocando la lesión a una persona o la pérdida de un equipamiento de valor.

Capítulo 7

Publicaciones

7.1 – Participación en grupos de investigación

Participante del Proyecto de Investigación Titulado: “Desarrollo de aglomerados de bajo costo a partir de residuos o subproductos de la agroindustria nacional”, en el marco del proyectos final para optar por el grado de Ingeniero en Materiales- Banco Río, Convocatoria 2005. Director: Dr. Pablo M. Stefani. Lugar: Div. Polímeros (INTEMA) FI-UNMDP. Período: 3/10/2005 al 3/10/2006.

7.2 – Publicaciones

Capítulos de libros:

R.A. Ruseckaite, E. Ciannamea, P. Leiva, P.M. Stefani. “Particle boards based on rice husk”. Polymer and Biopolymer Analysis and Characterization, G.E. Zaikov, and A. Jiménez (Eds.) ISBN: 1-60021-608-0, Nova Science, Pubs. New York, 2007, p 1-12.

Artículos en revistas internacionales con referato:

P. Leiva, E. Ciannamea, R. A. Ruseckaite, P. M. Stefani. (2007). Medium-Density Particleboards From Rice Husks And Soybean Protein Concentrate. J. Appl. Polym. Sci. 106 (2): 1301-1306. ISSN 0021-8995.

Presentaciones a congresos:

E.M. Ciannamea, F.I. Altuna, P.H. Leiva, R.A. Ruseckaite, P.M. Stefani. Aglomerados Basados en Cáscara de Arroz y Adhesivos de Soja. TANAMAT, Mar del Plata. 19 y 20 de Octubre de 2007. Presentación de trabajo en modalidad oral.

P. M. Stefani, R. A. Ruseckaite, P. Leiva, E. M. Ciannamea. Aglomerados de Media Densidad Obtenidos a partir de Cáscara de Arroz y Proteína de Soja. Jornadas CONAMETSAM 2006, Santiago De Chile (Chile), 28-11 Al 1-12 de 2006. Presentación de trabajo en modalidad póster.

R.A.Ruseckaite, E.M.Ciannamea, P.H. Leiva, P.M.Stefani. Particleboards From Renewable Resources. MODETS 2006, 10-14 Septiembre de 2006, San Sebastián (España). Presentación de trabajo en modalidad póster.

P.M. Stefani, P.H. Leiva, E.M. Ciannamea, R. A. Ruseckaite. Aplicación de adhesivos de soja para aglomerados. Mercosoja 2006, Rosario (Argentina), 27-06 Al 30-06 de 2006. Presentación de trabajo en modalidad póster.

Referencias

- [1] INFORME SECTORIAL - Sector de la Industria de la Madera 2010 - Dirección de Oferta Exportable - Dirección General de Estrategias de Comercio Exterior - Subsecretaría de Comercio Internacional de la República Argentina.
- [2] Tesis para el grado de Máster en Ingeniería Ambiental - Ing. Eduardo Antonio Torrán, Concepción del Uruguay, Diciembre de 2007 Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional Concepción del Uruguay.
- [3] Williams, P.T.; Nugranad, N. *Energy* 2000, 25, 493.
- [4] Gerardi, V.; Minelli, F.; Viggiano, D. *Biomass Bioenergy* 1998, 14, 295.
- [5] Park, B-D; Wi, S.G.; Lee, K.H.; Singh, A.P.; Yoon, T-H; Kim, Y-S. *Biomass Bioenerg.* 2003, 25, 319.
- [6] Ajiwe, V.I.E.; Okeke, C.A.; Ekwuozor, S.C.; Uba, I.C. *Biores. Technol.* 1998, 66, 41.
- [7] Stefani, P.M.; Desirello, C.; Cerini, S.; Charadía, R. Particleboards based on rice husk. Influence of the processing conditions on the final properties in Proceeding of SAM/CONAMET Meeting; La Serena, 2004, pp. 769.
- [8] Nemli, G.; Ozturk, I.; Aydin, I. *J Appl Polym Sci.* 2006, 101, 1787.
- [9] Kumar, R.; Choudhary, V.; Mishra, S.; Varma, I.K.; Mattiason, B. *Ind Crops Prod* 2002, 16, 155.
- [10] Mo, X.; Hu J.; Sun X.S.; Ratto J.A. *Ind Crops Prod.* 2001, 14, 1.
- [11] Wang, D.; Sun, X.S. *Ind Crops Prod* 2002, 15, 43.
- [12] Cheng, E.; Sun, X.; Karr, G.S. *Composites Part A* 2004, 35, 297.
- [13] Hettiarachchy, N.S.; Kalapathy, U.; Myers, D. J. *Am Oil Chem* 1995, 72, 1461.
- [14] Wescott, J.M.; Frihart, C.R. Competitive Soybean Flour/Phenol-formaldehyde adhesives for oriented strandboard in 38th International Wood Composites Symposium Proceedings, Tichy, R.J.; Yamada, V., Eds.; Pullman, WSU, 2004, pp 199.
- [15] Liu, Y.; Li, K. *Macromol Rapid Commun* 2004, 25, 1835.
- [16] Kumar, R.; Choudhary, V.; Mishra, S.; Varma, I.K. *J Adhesion Sci Technol* 2004, 2, 261.
- [17] Joshi y col., *CompositesPart A: 35 (2004) 371-376.*

- [18] Lambuth, A.L. In Handbook of Adhesive Technology, Pizzi, A.; Mittal, K.L.; Eds.; Marcel Dekker, New York, 1994, pp.259-281.
- [19] R.P.Wool, X.S.Sun. Biobased Polymers and Composites, Burlington: Elsevier Academic Press; 2005, pp. 301.
- [20] Batalla, L.; Nuñez, A.J.; Marcovich, N.E. J Appl Polym Sci 2005, 97, 916.
- [21] Mo, X.; Cheng E.; Wang, D.; Sun, X.S. Ind Crops Prod 2003, 18, 47.
- [22] Stefani¹, P.M.; Garcia, D.; Lopez, J.; Jiménez, A. J. Therm. Anal. Cal, 2005, 81, 315.
- [23] L. Ludueña, D. Fasce, V. A. Alvarez, P. M. Stefani, Nanocellulose from rice husk following alkaline treatment to remove silica, BioResources 6 (2011) 1440-1453.
- [24] V. A. Alvarez, L.N. Ludueña, A. Vecchio, P. M. Stefani, Extraction of nanocellulose from natural fibers and agricultural byproducts, XII Encuentro "Superficies y Materiales Nanoestructurados 2012" (Córdoba, mayo 2012).
- [25] Vlaev, L.T.; Markovska, I.G.; Lyubchev, L.A. Thermochim Acta 2003, 406, 1.
- [26] Gowda, M. T., Naidu A.C.B. y Chhaya, R. (1999). Some mechanical properties of untreated jute-fabric –reinforced polyester composites, Composite Part A 30, 277-284.
- [27] Ishikawa, T. and Chou, T.W. (1982). Stiffness and strength behaviour of woven fabric composites, J.Mater.Sci., 17, 3211-3220.
- [28] Albuquerque, A. C., K. Joseph, L. H. de Carvalho y J. R. Morais d’Almeida (2000). Effect of wettability and ageing conditions on the physical and mechanical properties of uniaxially oriented jute-roving-reinforced polyester composites. Composites Sci. and Tech., 60:833-844.
- [29] Exequiel Rodríguez – Tesis Doctoral para optar por el grado de Doctor en Ciencias de Materiales, 2005, Universidad Nacional de Mar del Plata – Tabla 1.2, pag 11, Tabla 1.3, pag 12.
- [30] P. Leiva, E. Ciannamea, R. A. Ruseckaite, P. M. Stefani. (2007). Medium-Density Particleboards From Rice Husks And Soybean Protein Concentrate. J. Appl. Polym. Sci. 106 (2): 1301-1306. ISSN 0021-8995.
- [31] R.A. Ruseckaite, E. Ciannamea, P. Leiva, P.M. Stefani. “Particle boards based on rice husk”. Polymer and Biopolymer Analysis and Characterization, G.E. Zaikov, and A. Jiménez (Eds.) ISBN: 1-60021-608-0, Nova Science, Pubs. New York, 2007, p 1-12.

- [32] Khedari, J.; Charoenvai, S.; Hirunlabh, J. *Build. Environ.* 2003, 38, 435.
- [33] Ashby, M.F. *Materials Selection in Mechanical Design*, Pergamon, USA, 1992.
- [34] B. Singh and M. Gupta - Performance of Pultruded Jute Fibre Reinforced Phenolic Composites as Building Materials for Door Frame *Journal of Polymers and the Environment* - Volume 13, Number 2 (2005), 127-137, DOI: 10.1007/s10924-005-2944-x.
- [35] L. Mwaikambo., M. Ansell - Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization - *Journal of Applied Polymer Science* - Volume 84, Issue 12, pages 2222–2234, 20 June 2002
- [36] P.M. Stefani, C. Peña, R.A. Ruseckaite, J.C. Piter, I. Mondragon Processing conditions analysis of *Eucalyptus globulus* plywood bonded with resol-tannin adhesives, *Bioresource Technology*, Volume 99, 2008, Pages 5977–5980

ANEXOS

ANEXO I

Proteína de soja como adhesivo

Las proteínas de soja son material de reserva que se encuentra en los granos de soja. La composición en aminoácidos se resume en la Tabla A1.1. Las proteínas de soja pueden dividirse en albuminas (solubles en agua) y globulinas (solubles en solución salina), siendo mayoritarias estas últimas. Contiene 4 componentes: 2,7,11 y 15, siendo los mayoritarios la glicinina (11S), con una masa molar de 200-400 kDa y la conglicinina (7 S) con una masa molar de 100-200 kDa. Ambas contienen estructuras secundarias similares: alfa hélice y beta-lámina plegada y ovillos estadísticos. El punto isoeléctrico de las proteínas de soja se encuentra aproximadamente a pH 4.5.

Tabla A1.1 – Composición de aminoácidos presentes en la proteína de soja

Aminoácido	Proteína de soja	Glicinina de soja	Conglicinina de soja
Triptofano	.	0.75	0.30
Isoleucina	2.86	4.24	6.40
Tirosina	2.57	2.81	3.60
Fenilalanina	3.92	3.85	7.40
Prolina	5.73	6.85	4.30
Leucina	8.02	7.05	10.30
Valina	3.39	4.83	5.10
Lisina	5.88	4.44	7
Metionina	1.23	0.98	0.30
Cisteina	0.99	1.44	0
Alanina	6.05	5.16	3.70
Arginina	4.68	5.81	8.8
Treonina	4.05	3.91	2.8
Glicina	9.74	7.5	2.9
Serina	7.46	6.66	6.8
Histidina	5	1.89	
Aspartato	11.55	11.88	14.1
Glutamato	16.89	19.97	20.50

La fuerza de un adhesivo basado en proteínas dependerá de la habilidad de dispersarse en agua y de las interacciones de los grupos polares y no polares con el sustrato lignocelulósico (Nemli y col. 2006) [8, 9]. La dispersión se logra mediante el uso de agente químicos que pueden romper las uniones secundarias de la estructura helicoidal de la proteína (desnaturalizarla). La desnaturalización es el pasaje irreversible de la conformación nativa de la proteína a su forma de ovillo estadístico. Entre ellos se encuentran los detergentes, urea, NaOH. La temperatura también conduce a desnaturalización. En general, esto puede determinarse por calorimetría diferencial dinámica (DSC) y se observan dos picos correspondientes a la conglucina (73°C) y el segundo a la glicina (89°C).

La adhesión de las proteínas de soja puede analizarse mediante distintas teorías (Woll y col. [19] las cuales se detallan a continuación:

Las proteínas de soja útiles para obtener adhesivos son la harina de soja (HS), el concentrado de proteína de soja (CPS) y el aislado de proteínas de soja (APS). La HS contiene alrededor de 40-60% de proteína, combinado con grasas y carbohidratos. El CPS puede obtenerse de dos formas: a partir de una solución alcohólica y por precipitación ácida. El CPS contiene entre 60-70% de proteína, y el resto está constituido preferentemente por carbohidratos. El SPI contiene entre 80-90% de proteínas y es el más utilizado como aditivo. Es más fácilmente modificable ya que no se debe tener en cuenta el aporte de los otros componentes como en el caso de HS o SPC.

Las proteínas de soja se comportan como polímeros termorrígidos que curan por efecto de temperatura. Esta transición de fase tiene influencia en las propiedades mecánicas y reológicas de los materiales generados. El curado involucra fundamentalmente entanglements entre cadenas.

Enlace mecánico: la rugosidad del sustrato y la viscosidad del adhesivo son las variables más importantes que determinan el grado de enlace mecánico. Las proteínas con tamaños pequeños penetran más fácilmente sobre una superficie rugosa y bajo presión puede generar micro "finger joint" incrementando la adhesión.

Adsorción: por adsorción, el adhesivo puede generar interacciones de tipo hidrógeno y Van der Waals con la superficie lignocelulósica. La presión y temperatura también puede favorecer la inmovilización de la proteína debido a gelación y la generación de enlaces por reacción química.

Por enlace químico: el enlace químico, ocurre en la intercara entre el adhesivo y el sustrato, es decir se forman enlaces covalentes durables. Algunos grupos funcionales de las proteínas podrían reaccionar, pero en general, se debe modificar o bien la proteína o bien el sustrato por medio de agentes de acoplamiento.

Los tres mecanismos se ejemplifican en la Figura A1.1.

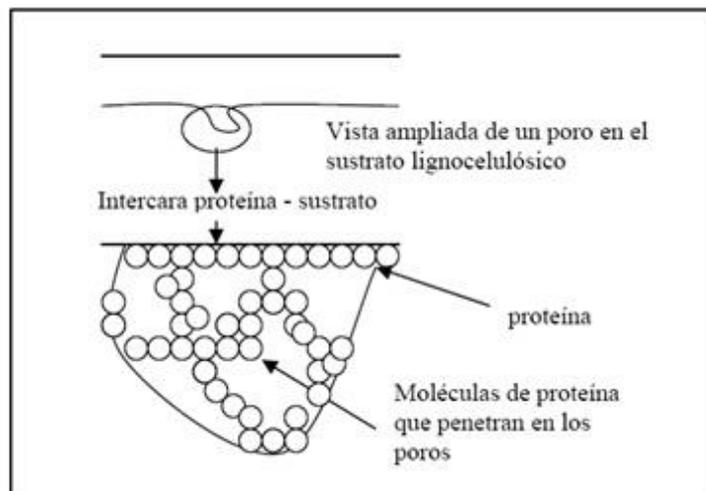


Figura A1.1: Adhesión en la intercara sustrato lignocelulósico- proteína

Las proteínas en su conformación nativa poseen sus grupos polares y no polares poco accesibles debido a interacciones internas. Por esta razón, una pasta de proteínas de soja posee poca adhesividad. Sin embargo, algunos de los grupos de las cadenas laterales de los aminoácidos que conforman la estructura primaria de las proteínas pueden reaccionar con sustratos lignocelulósicos. Para esto deben romperse las interacciones internas, desenrollar la proteína y dispersarla. Esto puede lograrse mediante tratamientos químicos. Las moléculas desenrolladas reaccionan unas con otras durante el curado, lo que incrementa la fuerza del adhesivo. El tratamiento alcalino rompe los enlaces internos de hidrógeno, desenrolla las proteínas y ayuda a exponer los grupos polares que permiten incrementar la adhesividad.

Las proteínas de soja se comportan como polímeros termorrígidos que curan por efecto de temperatura (Woll y col. 2005) [19]. Esta transición de fase tiene influencia en las propiedades mecánicas y reológicas de los materiales generados. El curado involucra fundamentalmente entanglements (o anclajes físicos) entre cadenas.