

# EFECTO DE LA IMPREGNACIÓN CON ACEITES SECANTES SOBRE EL COMPORTAMIENTO FÍSICO-MECÁNICO EN TABLEROS DE CÁSCARA DE ARROZ Y PROTEÍNA DE SOJA

PROYECTO FINAL DE CARRERA - INGENIERÍA EN MATERIALES

FEBRERO 2019

Autor: Maximiliano Herdt

Director: Dr. Pablo M. Stefani

Co-director: Dr. Emiliano M. Ciannamea





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/).

## *Agradecimientos*

En primer lugar, a mis padres y hermanos por su apoyo incondicional en todo momento.

A mi compañera, que estuvo conmigo en éste último año de cambios y de largas horas escribiendo para poder finalizar.

A mis amigos, tanto del colegio como a aquellos que tuve el gusto de conocer en esta Universidad, por estar en el día a día.

A mis directores, Pablo Stefani y Emiliano Ciannamea, por su paciencia, trabajo y dedicación durante todo el proyecto.

A Fabricio Pietrani, por su asistencia y compañía durante los ensayos mecánicos.

A Pablo Leiva, por su colaboración en los inicios del proyecto en la preparación de las muestras.

Y finalmente, al personal no docente de la facultad, que hizo de ésta Facultad un espacio ameno para el trabajo.

# Índice

---

Resumen.....	1
PRIMERA PARTE: Introducción y objetivos .....	2
1.1. Introducción .....	3
1.1.1. Definición – Historia – Actualidad .....	3
1.1.2. Proceso de fabricación de los aglomerados de madera .....	4
1.1.3. Aglomerados a partir de sustitutos de la madera .....	6
1.1.4. Cáscara de arroz .....	6
1.1.5. Adhesivos y clasificación según su uso- Sintéticos y Naturales .....	9
1.1.5.1. Adhesivos basados en proteína de soja .....	12
1.1.6. Protección - Impregnación .....	14
1.1.6.1. Impregnación con Aceite de Tung.....	16
1.2. Trabajos previos .....	18
1.3. Objetivos del proyecto .....	19
SEGUNDA PARTE: Desarrollo experimental .....	20
2.1. Materiales y procedencia .....	21
2.2. Proceso de producción de los tableros de aglomerados .....	22
2.3. Propiedades físicas .....	26
2.3.1. Densidad y contenido de humedad .....	26
2.3.2. Hinchamiento y absorción de agua .....	27
2.3.3. Difusividad y absorción de humedad .....	28
2.4. Propiedades mecánicas.....	31
2.4.1. Flexión en tres puntos .....	31
2.4.2. Adhesión interna (IB).....	32
2.4.3 Evaluación de propiedades mecánicas en función del tiempo en condiciones de humedad ambiente elevada .....	34
2.5. Análisis estadístico de resultados - ANOVA .....	35
TERCERA PARTE: Resultados y discusión .....	36
3.1. Efecto de la impregnación sobre las propiedades físicas de los aglomerados .....	37
3.1.1. Densidad y contenido de humedad .....	37
3.1.2. Absorción de agua e hinchamiento.....	38
3.1.3. Coeficientes de difusividad y curvas de absorción de humedad .....	40
3.2. Efecto de la impregnación sobre las propiedades mecánicas de los aglomerados .....	44
3.2.1. Módulo de elasticidad aparente (MOE) y módulo de rotura a la flexión (MOR) .....	44

3.2.2. Adhesión interna (IB).....	47
3.3. Evaluación de propiedades mecánicas en función del tiempo en condiciones de humedad ambiente elevada .....	51
CUARTA PARTE: Conclusiones y trabajos futuros .....	54
4.1. Conclusiones.....	55
4.2. Trabajos futuros .....	56
PUBLICACIONES.....	57
REFERENCIAS.....	58

## Listado de figuras y tablas

---

<b>Figura 1.1.</b> Distribución mundial de producción de tableros de partículas (FAO, 2016).....	4
<b>Figura 1.2.</b> Proceso de fabricación de tableros de partículas. ....	5
<b>Figura 1.3.</b> Micrografía SEM de las superficies interna (izquierda) y externa (derecha) de CA. ..	8
<b>Figura 1.5.</b> Clasificación de adhesivos.....	11
<b>Figura 1.6.</b> Mecanismo general de polimerización en presencia de oxígeno.....	15
<b>Tabla 1.1.</b> Índice de iodo de aceites vegetales utilizados en la industria. ....	16
<b>Tabla 2.2.</b> Líderes globales de producción de semillas de tung y producción estimada de aceite en 2016 (FAO).....	16
<b>Figura 1.7.</b> $\alpha$ -eleosteárico (18:3 $\Delta^{9cis, 11 trans, 13 trans}$ ) .....	17
<b>Figura 1.8.</b> Vista de la sección transversal de una semilla de tung madura con microscopio óptico [Tom Jacks, USDA-ARS, SRRC]. ....	17
<b>Figura 2.1.</b> Preparación del adhesivo BSPC y mezclado con CA. ....	22
<b>Figura 2.2.</b> Premoldeado del aglomerado de CA-BCPS.....	23
<b>Figura 2.5.</b> Esquema de corte de la placa de aglomerado de CA-BSPC. ....	24
<b>Figura 2.8.</b> Ensayo de hinchamiento y absorción de humedad para probetas de CA-BSPC.....	27
<b>Figura 2.9.</b> Ensayo de difusividad y absorción de humedad para probetas de CA-BSPC con y sin impregnación de aceite de tung. ....	28
<b>Figura 2.10.</b> Curvas de absorción de humedad en función del tiempo. ....	29
<b>Figura 2.11.</b> Ensayo de flexión en tres puntos de probetas de CA-BSPC.....	31
<b>Figura 2.12.</b> Ensayo de adhesión interna para probetas de CA-BSPC.....	32
<b>Tabla 3.1.</b> Densidad de aglomerados CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I. Resumen de análisis estadístico. ....	37
<b>Tabla 3.2.</b> Contenido de humedad de aglomerados CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I. Resumen de análisis estadístico.....	38
<b>Figura 3.1.</b> Muestras de aglomerados de CA-BSPC-SI (izquierda) y CA-BSPC-I (derecha) luego de ensayos de WA. ....	38
<b>Tabla 3.3.</b> WA y TS para las probetas de CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I. Resumen de análisis estadístico. ....	39
<b>Figura 3.2.</b> Contenido de humedad (%) en función del tiempo para distintas humedades ambiente de probetas de CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I. ....	40
<b>Tabla 3.4.</b> Humedades ambiente, tiempos infinitos y humedades infinitas para las muestras de aglomerados CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I. ....	41
<b>Tabla 3.5.</b> Humedades ambiente, difusividad aparente y real para las probetas de CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I. Resumen de análisis estadístico.....	42
<b>Figura 3.3.</b> Imagen SEM de estructura interna de aglomerado de cáscara de arroz.....	43
<b>Figura 3.4.</b> Flexión en tres puntos (Carga vs desplazamiento) para probetas de CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I. ....	44
<b>Figura 3.5.</b> Zona de rotura del material (superficie inferior). ....	45
<b>Figura 3.6.</b> Espesor de probeta de aglomerado luego del ensayo.....	45
<b>Figura 3.7.</b> Gráfico comparativo de MOR entre probetas de BSPC-SI y BSPC-I y límites establecidos por la norma.....	46
<b>Figura 3.8.</b> Gráfico comparativo de MOE entre probetas de CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I y límites establecidos por la norma.....	46

<b>Figura 3.9.</b> Adhesión interna (Carga vs Desplazamiento) para probetas de CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I. ....	47
<b>Figura 3.10.</b> Rotura en ensayo de IB para probetas de CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I. ....	49
<b>Figura 3.11.</b> Gráfico comparativo de IB entre muestras de CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I y límites establecidos por la norma. ....	50
<b>Figura 3.12.</b> Gráficos de tempera y humedad de cámara durante los tres meses de ensayo....	51
<b>Figura 3.13.</b> Gráfico comparativo de MOR entre probetas de CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I para 1, 2 y 3 meses de ensayo a 80 % de humedad relativa. ....	52
<b>Figura 3.14.</b> Gráfico comparativo MOE de entre probetas de CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I para 1, 2 y 3 meses de ensayo a 80 % de humedad. ....	52

## Resumen

---

Se desarrollaron tableros de partículas de alta densidad a partir de cáscara de arroz (CA) y concentrado de proteína de soja modificado con ácido bórico como adhesivo (BSPC). Los aglomerados se impregnaron con aceite de tung (AT) con el objetivo de mejorar su resistencia a la humedad.

Se estudió la dependencia de las propiedades mecánicas, como el módulo de rotura (MOR), el módulo de elasticidad (MOE) y la adhesión interna (IB) y físicas, como la densidad ( $\rho$ ), el contenido de humedad (H%), la absorción de agua (WA%), el hinchamiento (TS%) y, por último, los coeficientes de difusividad aparente ( $D_{ap}$ ) y real (D) en función de la impregnación de las placas de aglomerados con aceite de tung (AT) y el contenido de humedad ambiente. Los resultados obtenidos se compararon con los valores que establece la Norma ANSI A.208.1 para aglomerados de partículas y otros materiales de construcción de uso similar.

El proceso de impregnación mejoró significativamente las propiedades mecánicas y redujo marcadamente la absorción de agua e hinchamiento de las placas, logrando cumplir con los requisitos establecidos para su uso en ambiente exterior con mojado ocasional.

Paralelamente se analizaron las propiedades mecánicas de los aglomerados en función del tiempo bajo condiciones de humedad relativa ambiente elevada (80%). El módulo de elasticidad y la resistencia a la flexión no sufrieron cambios significativos durante al menos tres meses.

## *PRIMERA PARTE: Introducción y objetivos*

---

## 1.1. Introducción

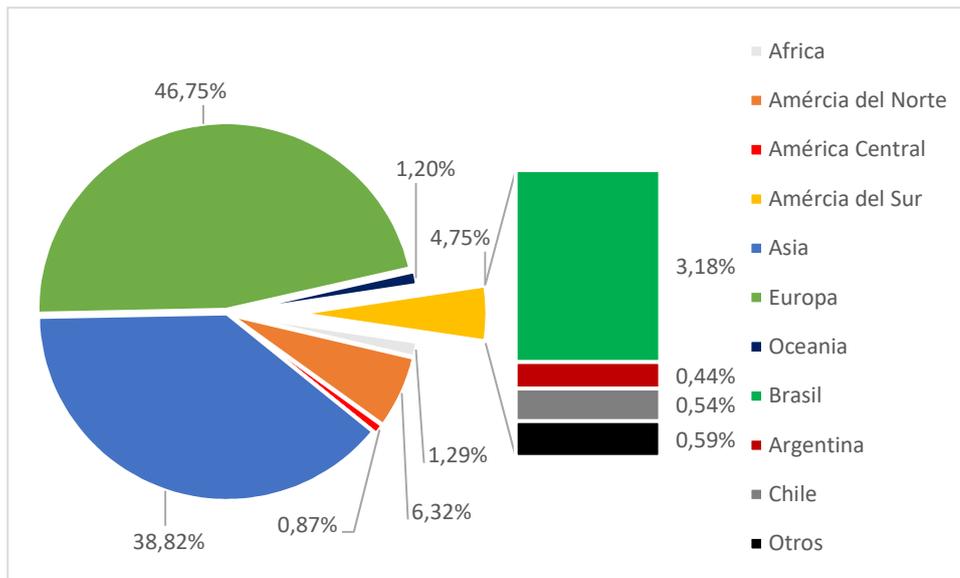
### 1.1.1. Definición – Historia – Actualidad

Se designa con el nombre de tablero de partículas o tablero aglomerado al producto elaborado en forma de tablas de medidas variables, compuesto de partículas de madera u otro material lignocelulósico y una sustancia aglutinante capaz de unirlos de manera permanente [ANSI A208.1]. Según la norma IRAM 11.532 los tableros de partículas son aquellos “elementos fabricados con partículas de madera, aglomerados con agentes orgánicos y con el concurso de uno o más de los siguientes agentes: calor, presión, humedad, catalizador, etc.”.

Este proceso industrial fue creado a fin de darle una utilidad integral al árbol, dado que se estima que tan sólo el 32 % de él se aprovecha cuando se industrializa como madera aserrada y el 35 % cuando con él se fabrican láminas de madera. Al consumir madera fina, ramas y recortes en la Industria de Tableros de Partículas se obtienen rendimientos elevados, que pueden llegar al 90 %. Se cree que la producción de tableros aglomerados se inició en Alemania en la década del '40, debido a la dificultad de obtener maderas de buena calidad para producir tableros contrachapados (“plywood”), como consecuencia de su aislamiento durante la Segunda Guerra Mundial [Iwakiri, 2005; Mendes, 2010]. Sin embargo, la primera publicación data de año 1902, cuando Ernst Hubbard publicó el artículo “The Utilization of Wood-Waste” [Hubbard, 1902]. En ese caso, los tableros fueron fabricados prensando en caliente aserrín con albúmina de sangre como adhesivo. Además de esta proteína que compone la sangre, todos los adhesivos utilizados en un principio estaban basados en diferentes proteínas, así como también en almidón [Lambuth, 1983]. Dentro de estos se encontraban los basados en proteínas de soja, cuyo uso se remonta a principios de siglo XX, aunque su aplicación comercial recién comenzó en 1920 [Brown, 2005]. No obstante, su uso se vio relegado por la aparición de adhesivos a base de petróleo, como fenol-formaldehído y urea-formaldehído, que permitían alcanzar relativamente mejores propiedades mecánicas y relativamente más resistentes a la humedad [Liu y col., 2002].

Desde 1940 hasta la actualidad ha crecido la producción de tableros aglomerados alcanzado hoy en día un valor 88 millones de m<sup>3</sup> por año [FAO, 2016]. Son empleados principalmente en la industria del mueble, tanto de interiores como de oficina, y también en la industria de la construcción en paneles de cerramiento, paneles acústicos y cielorrasos, entre otras aplicaciones [Haygreen y col., 1996; Nemli y col., 2005].

En la **Figura 1.1** se muestra la distribución mundial de la producción de este tipo de materiales. Europa y Asia son las regiones de mayor producción (84%) mientras que en Sudamérica la producción de tableros es liderada por Brasil, seguido por Argentina y Chile.



**Figura 1.1.** Distribución mundial de producción de tableros de partículas (FAO, 2016).

### 1.1.2. Proceso de fabricación de los aglomerados de madera

En la **Figura 1.2.**, se muestran las etapas del proceso de producción de aglomerados a partir de madera.

El primer paso en la fabricación de tableros aglomerados de partículas es acondicionar las partículas de madera. Para esto, el rollizo de madera se reduce a tamaño de astillas mediante el proceso de *chipeado* y su posterior molienda para obtener partículas largas y finas, y de tamaño uniforme [Youngquist, 1999]. Las partículas son tamizadas con el fin de descartar aquellas que son o bien muy finas, o muy grandes. La razón para descartar las partículas excesivamente finas es que por su gran superficie específica, consumen gran cantidad de adhesivo. En el caso de las que están sobredimensionadas, suelen ser las partes débiles del aglomerado dado que aumenta la probabilidad de encontrar fisuras o defectos de tamaño crítico por lo cual deben ser removidas para asegurar propiedades uniformes en el tablero final [Prasittisopin, 2009].

Antes de la etapa de prensado las partículas con distribución de tamaño adecuado son transportadas por sistemas neumáticos o una cinta transportadora hacia un secador. Allí se ajusta su contenido de humedad, reduciéndolo hasta un 2-7 %. En general el secado se realiza en un secador rotatorio, a temperaturas de hasta 260 °C. El contenido de humedad de las partículas previo al prensado juega un rol muy importante en las propiedades finales del aglomerado. Si el contenido de humedad es excesivo se puede fisurar el tablero durante el prensado en caliente debido al vapor de agua generado. Por otro lado, también es baja la

resistencia de adhesión interna si el contenido de humedad inicial de las partículas es muy bajo dado que ocurre una sobre-impregnación del adhesivo en las partículas [Gil A., 1988].



**Figura 1.2.** Proceso de fabricación de tableros de partículas.

Luego del secado, las partículas son impregnadas con el adhesivo (por ejemplo urea-formaldehído) y otros aditivos, como emulsiones de parafina o ceras, que se agregan para reducir el impacto negativo de la humedad sobre el tablero. Las partículas cubiertas con resina son preformadas en un colchón consistente y uniforme, arrastrado a lo largo de una cinta continua, donde es prensado en frío para reducir su espesor. Luego, el colchón formado es seccionado en un tamaño designado y transferido hacia una prensa caliente. Allí es sometido a un ciclo de presión y temperatura en el cual se ponen contacto las partículas entre sí y se produce el curado del adhesivo, quedando conformado el tablero. En esta etapa también se controla el espesor y por lo tanto la densidad del producto aglomerado. Existen dos formas de realizar el prensado en caliente: en forma continua o por lotes. En el primer caso, la prensa tiene una sola abertura y el aglomerado preformado se mueve a través de esta, es decir es producido sin pausa; en el segundo, la prensa tiene múltiples aberturas donde se coloca un lote de tableros (en general 12), que son prensados en simultáneo [Prasittisopin, 2009].

Luego, los tableros son enfriados a temperatura ambiente y se recortan los bordes para ajustar sus dimensiones, perdiendo entre el 0,5 y 8 % de su peso, dependiendo del tamaño del panel y del proceso empleado. Los recortes de este proceso pueden ser reutilizados en la producción de otros tableros de partículas. Finalmente son lijados de manera de obtener cantos lisos, para luego ser embalados y despachados [Prasittisopin, 2009].

### *1.1.3. Aglomerados a partir de sustitutos de la madera*

El agotamiento de los recursos forestales en los últimos años, ha impulsado la búsqueda de alternativas para intentar reemplazar al menos parcialmente la madera en la industria de los tableros de partículas. Los residuos y subproductos de la agroindustria representan fuentes alternativas de materia prima natural, abundantes, de bajo costo y de naturaleza lignocelulósica como la madera, por lo que es esperable que se comporten de manera similar a ésta. Grandes cantidades de residuos de maíz, arroz y maní son producidos anualmente en todo el mundo, la mayoría de los cuales aún no son utilizados [Ciannamea y col., 2017]. La combustión de estos residuos es una práctica frecuente en varias partes del mundo y esto contribuye a la emanación de gases de efecto invernadero [Li y col., 2010]. Si estos residuos agroindustriales fueran convertidos en tableros de partículas en lugar de ser quemados, generarían materiales útiles para la industria de la construcción y los problemas ambientales, ecológicos y sociales relacionados a este mal uso se verían reducidos [Mgbemene y col., 2013].

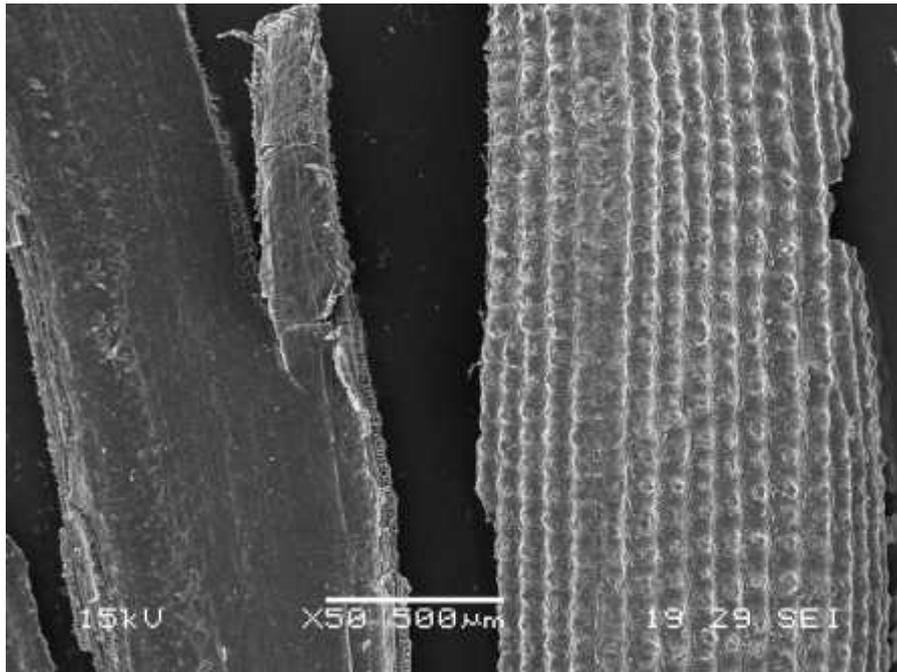
Hoy en día los tableros basados en residuos lignocelulósicos, se encuentran disponibles en bajos volúmenes en el mercado con diferentes nombres comerciales como WheatBoard (paja de trigo, Daproma Company), Ecopanel System (paja de trigo, paja de arroz, palmera, bambú, Ecopanel System Ltd.), PrimeBoard (paja de trigo y cáscara de semilla de girasol), DuraCane (bagazo de caña de azúcar, Acadia Board Company) [Ciannamea y col., 2017]. Esto demuestra que el uso de este tipo de residuos, además de ser una forma de reducir el impacto de las actividades del hombre sobre el medio ambiente, puede resultar una actividad rentable.

### *1.1.4. Cáscara de arroz*

La cáscara de arroz es el principal residuo del procesamiento del arroz, representando un 20% de la producción [Ciannamea y col., 2017]. El arroz es el tercer grano más producido mundialmente, con más de 741 millones de toneladas anuales [FAO, 2016]. En Argentina, la producción anual de arroz es superior a 1,4 millones de toneladas, siendo las provincias de Corrientes (40,75%), Entre Ríos (34,00%), Santa Fe (19,45%), Formosa (3,35%) y Chaco (2,45%) la región de producción habitual [Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca de la Nación, 2015]. Actualmente es utilizado como cama en los galpones para criaderos de pollos, o quemado para producir energía. Además, es utilizado como fuente de sílice, o como adición puzolánica para hormigones [Jung y col, 2018]. Sin embargo, en algunos lugares aún es depositada en el suelo sin ningún tratamiento previo. En otros, es quemada sin control al aire libre, lo cual produce la emisión de grandes cantidades de monóxido y dióxido de carbono (CO, CO<sub>2</sub>) [Della y col., 2001; Marin y col. 2015; Fernandes y col. 2017].

La cáscara de arroz tiene los mismos componentes que la madera, pero en diferentes proporciones, por lo que es esperable que se comporte de manera similar en la producción de aglomerados (composición aproximada: 25 - 35 % celulosa, 8 - 21 % hemicelulosa, 26 - 31 % lignina, 15 - 17 % sílice amorfa y ceras y 2 - 5 % de otras sustancias solubles [Leiva y col., 2007, Marin y col. 2015]. Su tamaño pequeño y relativamente constante (5-11 mm) evita las etapas de molienda y clasificación, pudiendo disminuir los costos operativos a nivel industrial. Sumado esto a la gran disponibilidad del recurso y de las pocas aplicaciones que tiene actualmente para fabricar productos de un valor agregado mayor, hacen que la cáscara de arroz se convierta en un sustituto interesante de la madera en la fabricación de aglomerados [Stefani y col., 2007; Leiva y col., 2007; Ciannamea y col., 2010, 2012, 2017].

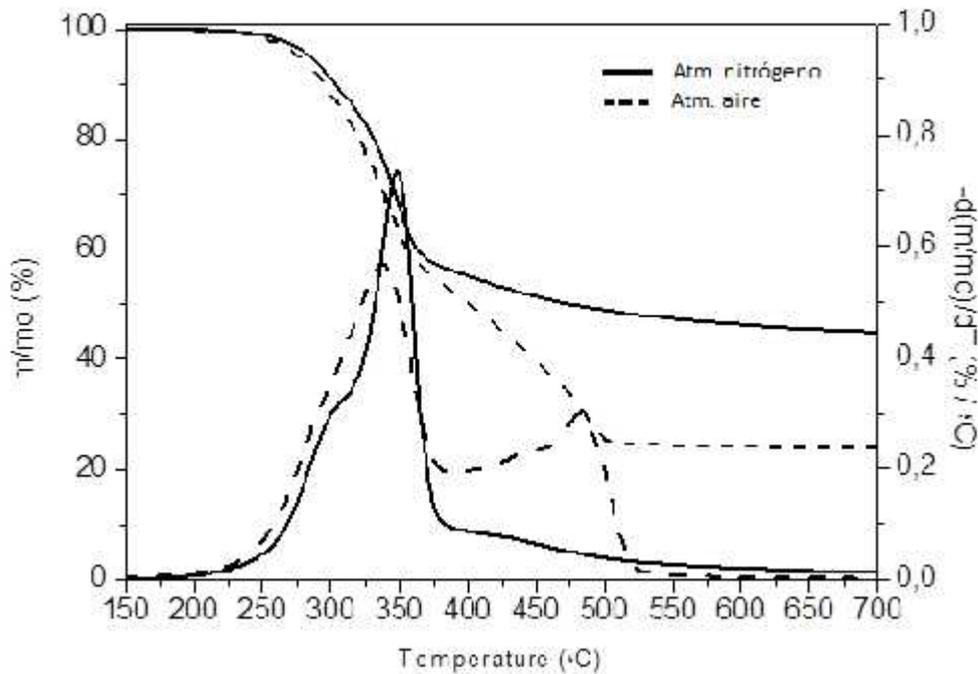
La **Figura 1.3** muestra las microfotografías de la superficie externa e interna de la cáscara obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM). La superficie externa de la cascara muestra pequeños montículos donde se localiza la mayor parte de la sílice. Esto hace que la superficie externa presente una mayor rigidez y una mayor resistencia a la humedad. Mientras que la superficie interna es más suave y lisa que la externa y con menor contenido de sílice [Park y col., 2003, Marin y col. 2015]. La diferencia entre ambas superficies debe tenerse en cuenta cuando se considere su aplicación con aglomerados, ya que durante la operación de mezclado ambas superficies quedarán expuestas y la capacidad de mojado será diferente debido a sus características topográficas. Además, su interacción con los adhesivos en general se ve disminuida a raíz de la presencia de sílice en su superficie [Gerardi y col., 1998; Wang y col., 2002; Park y col., 2003].



**Figura 1.3.** Micrografía SEM de las superficies interna (izquierda) y externa (derecha) de CA.

Leiva y col. [2007] y Stefani y col. [2005] analizaron el comportamiento térmico de la cáscara de arroz. En la **Figura 1.4** se observa la curva del análisis termogravimétrico (TGA) de cáscara de arroz tanto en atmósferas de nitrógeno como de oxígeno. Allí se muestra la pérdida de masa de la cáscara de arroz conforme se va incrementando la temperatura del ensayo.

En atmósfera de nitrógeno, hasta aproximadamente los 150 °C (no se encuentra presente en la figura) la pérdida de masa corresponde a la evaporación del agua absorbida, que constituye alrededor del 7 % del total. A partir de los 200 °C y hasta el final del ensayo, puede observarse la pirólisis de hemicelulosa, celulosa y la lignina. El residuo encontrado a los 700°C, aproximadamente de un 43 %, corresponde principalmente a sílice y residuos carbonosos [Stefani y col., 2005; Marin y col. 2015]. En cambio, en atmósfera de aire, se observa un segundo pico a los 475 °C, correspondiente a la oxidación de los residuos carbonosos. A 700 °C, la masa residual es de 24 %, aproximadamente, la cual está compuesta por sílice y otras sustancias inorgánicas [Ciannamea y col., 2010; Marin y col. 2015].



**Figura 1.4.** Curva de pérdida de masa y picos característicos para CA en TGA  
[Marin y col. 2015].

A partir de los resultados obtenidos, se observa que la degradación térmica de la cáscara de arroz comienza en temperaturas mayores a los 200 °C, lo que asegura una ventana de procesamiento dentro de la cual el material es estable térmicamente para su aplicación en aglomerados [Stefani y col., 2005; Marin y col., 2015].

#### 1.1.5. Adhesivos y clasificación según su uso- Sintéticos y Naturales

Los adhesivos pueden ser clasificados en dos grupos principales: naturales y sintéticos, siendo estos últimos los de mayor uso a escala industrial. Hoy en día, aproximadamente 90% de los tableros de partículas en los que son empleados adhesivos sintéticos son ligados con urea-formaldehído. Las resinas de fenol-formaldehído también son utilizadas, sobre todo para aplicaciones exteriores, y son, ampliamente utilizados en la fabricación de encofrados como reemplazo de maderas [Prasittisopin, 2009]. Si bien las resinas ureicas y fenólicas dominan el mercado de adhesivos para madera, presentan el inconveniente de liberar a la atmósfera formaldehído tanto durante el proceso de fabricación como durante la vida útil del producto terminado [Ciannamea y col., 2010]. Por su carácter irritante y al estar clasificado como cancerígeno de categoría 3 existe una tendencia a eliminar su uso, cuando ello es posible, o bien a reducir la exposición al máximo, tomando las correspondientes medidas de corrección. A bajas concentraciones el formaldehído provoca irritación ocular, del tracto respiratorio y también

sensibiliza la piel. La inhalación de altas concentraciones provoca severa irritación del tracto respiratorio, pudiendo llegar a provocar la muerte. El valor límite ambiental para exposiciones cortas para el formaldehído es de 0,03 ppm (0,37 mg/cm<sup>3</sup>) [Normativa Europea EN 13986].

El actual interés por el cuidado del medio ambiente ha fomentado la búsqueda de adhesivos sostenibles, como los basados en proteínas y polisacáridos, como reemplazo de los adhesivos comerciales sintéticos derivados del petróleo y que utilizan formaldehído en su formulación y que se utilizan comúnmente para la producción de tableros de partículas y contrachapados [Cheng y col., 2004]. Las proteínas obtenidas a partir de sangre animal, por ejemplo, contienen una gran cantidad de grupos funcionales polares. Sin embargo las estructuras de estas proteínas son globulares, con aminoácidos fuertemente unidos a través de interacciones intermoleculares, por lo que tienen que ser dispersadas en una solución alcalina para poder alcanzar la máxima adhesión [Subramanian, 1983]. Los adhesivos basados en proteína animal se obtienen hirviendo en agua la piel o huesos del animal. El resultado es una solución pegajosa ampliamente utilizada para pegar pequeñas piezas de madera. En menor medida siguen siendo usados en algunos muebles, ensamblaje de productos y cintas de papel. Sin embargo, la rápida gelación del adhesivo impide que estos sean usados en la producción de tableros. A esto se suma el hecho de que la disponibilidad de estos adhesivos depende de la industria de la carne y por lo tanto es muy difícil que pueda suplirse la gran demanda de adhesivos por parte de la industria de aglomerados de madera [Sellers, 1985; Pizzi y col., 2017]. La caseína es una proteína animal presente en la leche. Este tipo de adhesivos puede proveer fuertes uniones, pero no son muy resistentes al agua. Generalmente eran utilizados para arcos, puertas y vigas pero han sido reemplazados por los adhesivos sintéticos [Subramanian, 1983].

El almidón es un polisacárido (amilosa y amilopectina) muy abundante y barato. Resulta ser un buen adhesivo para los materiales celulósicos tales como el papel debido a que el almidón posee gran cantidad de grupos hidroxilos, que pueden formar fácilmente puentes de hidrogeno e interacciones de Van der Waals con los componentes de la madera [Zhang y col., 2015]. Los adhesivos de base de almidón son actualmente utilizados para la fabricación de productos tales como bolsas de papel, cartón, cajas de cartón corrugado, sobres y papel para empapelar. Sin embargo, estos no pueden ser usados para fabricar tableros de aglomerados de madera debido a su baja resistencia al agua y la humedad [Li y col., 2014].

Por otra parte, los adhesivos basados en proteínas vegetales, como la de soja se presentan como una alternativa ambientalmente sostenible, en particular en Argentina, donde se producen grandes cantidades de la materia prima (58,6 millones de toneladas - INTA 2016). La proteína de soja es un producto secundario de la industria del aceite de soja y la proporción consumida directamente para nutrición humana y otros usos industriales es realmente pequeña

en nuestro país, por lo que existe la necesidad de investigar nuevas aplicaciones de este producto [Colombo A. y col., 2011; Ciannamea y col., 2012]. Los adhesivos basados en proteínas de soja tienen buenas propiedades, tales como: bajas temperaturas de prensado y fácil manejo. Poseen una mayor durabilidad que los adhesivos basados en almidón, pero son menos resistentes a la humedad que aquellos basados en caseína, que es poco resistentes al agua. Por estas razones, estos tipos de adhesivos pueden ser utilizados para la fabricación de paneles para interiores [Cheng y col., 2004; Leiva y col., 2007; Ciannamea y col., 2010].

Los adhesivos utilizados en aglomerados de madera también pueden ser clasificados de acuerdo a sus aplicaciones, para uso interior o exterior, como se muestra en el esquema de la **Figura 1.5**. A su vez, los de uso interior se subdividen en resistentes a la humedad, que son utilizados en ambientes expuestos a alta humedad o en contacto directo con agua temporalmente, y no resistentes a la humedad. Por otro lado, los aglomerados fabricados con adhesivos de uso exterior están destinados a aplicaciones donde tendrán contacto con agua por un período de tiempo prolongado. Estos productos de madera también se espera que sean resistentes a la degradación microbiológica, degradación por exposición solar y térmica [Prasittisopin, 2009].



**Figura 1.5.** Clasificación de adhesivos.

### *1.1.5.1. Adhesivos basados en proteína de soja*

Como fue enunciado en el apartado anterior, la reducción de los límites permitidos de exposición al formaldehído ha actuado como una verdadera fuerza impulsora hacia la búsqueda de formulaciones de adhesivos más benignas que consideren no sólo la anulación por completo del formaldehído, sino también el origen sostenible de las materias primas y el impacto ambiental total.

En este sentido los adhesivos basados en proteína de soja han sido considerados como una alternativa a los obtenidos como derivados del petróleo en la manufactura de varios adhesivos por su gran disponibilidad, biodegradabilidad y viabilidad. Si bien el principal destino de la soja es la industria alimenticia local y extranjera, el aprovechamiento de los productos de soja en otras aplicaciones de alto valor agregado como químicos, biodiesel, precursores poliméricos, adhesivos, etc., se ha incrementado en los últimos años buscando la diversificación y revalorización de los derivados de soja.

Las proteínas de soja son el material de reserva que se encuentra en los granos de soja, en un rango comprendido entre el 38-44%. Estas proteínas son macromoléculas compuestas por cadenas de polipéptidos asociadas y enlazadas por interacciones de puentes de hidrógeno y disulfuro formando una compleja estructura tridimensional. La mayor parte de las proteínas de soja son globulinas que contienen cerca de 20 aminoácidos diferentes, incluida la lisina, leucina, fenilalanina, tirosina, ácido aspártico y glutámico, etc., de los cuales alrededor del 25% son aminoácidos ácidos, 20% aminoácidos básicos y 20% aminoácidos hidrofóbicos [Sun, 2005; Song y col., 2011]. Comercialmente se hallan disponibles en varios formatos, como harina de soja (SF), concentrado de proteína de soja (SPC) y aislado de proteína de soja (SPI). La SF contiene alrededor de 40-60% de proteína, combinado con grasas y carbohidratos. El SPC contiene entre 60-70% de proteína, y el resto está constituido principalmente por carbohidratos, mientras que el SPI contiene entre 80-90% de proteínas [Hettiarachchy y col., 2005; Jensen, 2012; Ciannamea, 2013]. Sin embargo, se ha demostrado que el concentrado de proteína de soja presenta el mejor balance costo/performance para su uso como adhesivo [Ciannamea y col., 2010].

La adhesividad de las proteínas de soja depende de su habilidad para dispersarse y desovillarse, lo que aumenta el área de contacto y conduce una mayor exposición de los grupos polares y no polares capaces de generar interacciones con el sustrato lignocelulósico. A su vez, el desenrollamiento de las cadenas favorece las reacciones de entrecruzamiento a través de puentes disulfuro durante el proceso de curado [Ciannamea, 2014].

La desnaturalización de las proteínas puede promoverse mediante diferentes tratamientos, físicos (temperatura) y químicos (ej. ácidos o álcalis) [Mo y col., 2001, Hettiarachchy y col., 1995;

Wool y Sun, 2005; Wang y Sun 2002; Mo y col., 2004]. En el grupo de trabajo se han investigado diversos tratamientos para mejorar las propiedades adhesivas y de resistencia a la humedad de concentrado de proteína de soja en sustratos lignocelulósicos, como aglomerados de cáscara de arroz y madera de eucalipto. Algunos de los tratamientos evaluados fueron: tratamientos con temperatura, hidróxido de sodio, urea, ácido cítrico, ácido bórico, taninos, glutaraldehído, entre otros. Dentro de ellos, el tratamiento del SPC con ácido bórico es el que ha resultado con el mejor conjunto de propiedades finales al ser utilizado para la obtención de aglomerados basados en cáscara de arroz [Ciannamea y col., 2012].

Durante el proceso de prensado en caliente, el solvente (agua) se evapora y las moléculas de proteína se inmovilizan. En este proceso, las interacciones físico-químicas entre el adhesivo y la superficie de la cáscara determinan la fuerza de la unión resultante [Wool y col., 2005]. El ácido bórico puede reaccionar con los grupos -OH presentes tanto en la proteína como en la fracción de carbohidratos del SPC y el sustrato lignocelulósicos, creando puntos de entrecruzamiento entre las proteínas y enlaces covalentes entre las proteínas y el sustrato, incrementado de esta manera la fuerza adhesiva [Cheng y col., 2011]. Estas reacciones están favorecidas por la temperatura durante el prensado, teniendo un efecto potencial en la fuerza adhesiva y resistencia a la humedad de los paneles obtenidos [Ciannamea y col., 2012]. Los aglomerados basados en cáscara de arroz (CA) y adhesivo de SPC tratado con ácido bórico tuvieron un performance mecánica similar a la de aglomerados de CA - urea formaldehído y mejor resistencia a la humedad que los obtenidos con SPC sin tratar [Leiva y col., 2007; Ciannamea y col., 2010; Ciannamea y col., 2012]. Sin embargo, aún es necesario seguir explorando estrategias para mejorar la resistencia a la humedad de estos adhesivos.

Un adhesivo con adecuadas propiedades debe mojar, fluir y penetrar en el sustrato lignocelulósico conservando la capacidad de mantener unidas las partículas. Estos factores están directamente relacionados con la viscosidad del adhesivo. Adhesivos de baja viscosidad pueden penetrar excesivamente en el sustrato afectando negativamente la performance mecánica del aglomerado. Contrariamente, adhesivos de muy elevada viscosidad penetran pobremente en el sustrato lignocelulósico lo que no favorece la adhesión física resultante del anclaje mecánico del adhesivo en la cáscara [Leiva y col., 2007]. La viscosidad aparente de los adhesivos de SPC tratados con ácido bórico aumenta respecto a los adhesivos no tratados, debido a la formación de boratos de proteína y ésteres [Ciannamea y col., 2012].

### 1.1.6. Protección - Impregnación

Como tantos otros materiales, los tableros de partículas son susceptibles a la degradación ambiental. Cuando estos materiales son expuestos al exterior, la combinación de factores químicos, mecánicos y de energía lumínica, contribuyen a su deterioro [Feist, 1990]. Esto es perjudicial para las superficies, apariencia y propiedades mecánicas del material, y debe tenerse en cuenta cuando se considera la protección de la misma para exteriores. Numerosos tratamientos por impregnación con aceites secantes y monómeros líquidos (y posterior polimerización) permiten mejorar las propiedades físicas y mecánicas del sustrato lignocelulósico, así como también la resistencia a la biodegradación. Noah y col. [1988] investigaron sobre la impregnación de maderas de zonas tropicales con metilmetacrilato (MMA), incorporando el monómero y haciéndolo polimerizar, mediante el uso de un catalizador específico, y así formar materiales compuestos con la madera. Comprobaron una disminución muy significativa en la permeabilidad del material impregnado. Chao y col. [2003] obtuvieron incrementos en la densidad, repelencia al agua y en la dureza luego de la impregnación con estireno en tableros de partículas de pino, a través de dos métodos: inmersión en estireno (difusión) y en una cámara de vacío, siendo éste último un proceso más efectivo. Nemli y col. [2006] compararon las propiedades de tableros de partículas impregnados con distintas concentraciones de extracto de corteza de pino (*Pinus brutia*), encontrando mejoras en la resistencia a la descomposición y obteniendo los requerimientos mínimos establecidos por la Norma EN 310, respecto a las propiedades mecánicas.

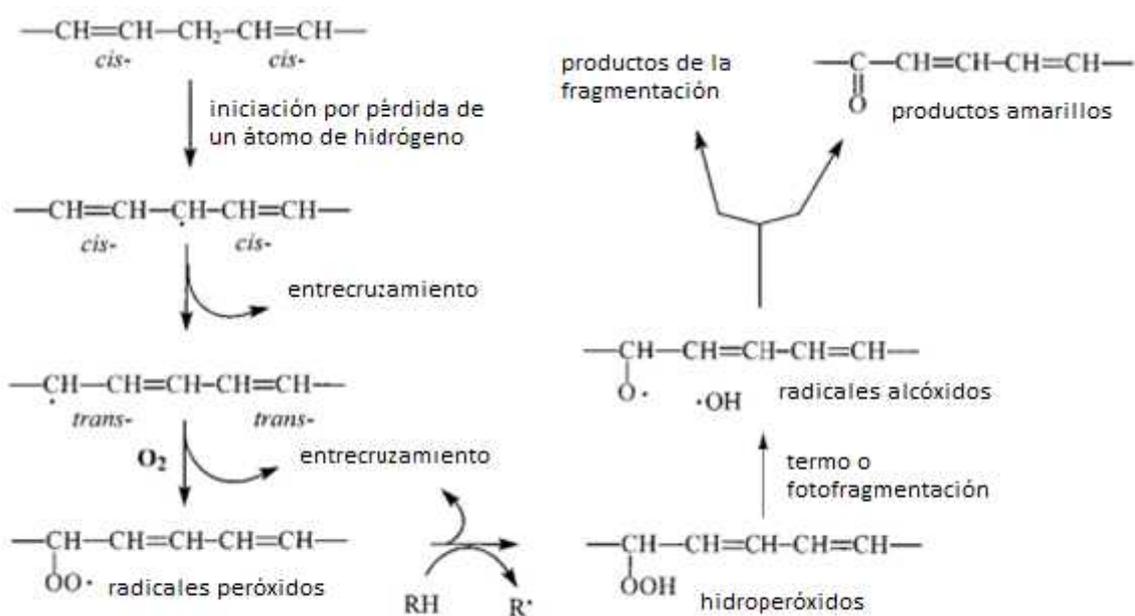
Una de las alternativas ambientalmente sostenibles para el proceso de impregnación de sustratos lignocelulósicos es la utilización de aceites secantes como por ejemplo aceite de palma, oliva, soja, sésamo, girasol, tung, etc. [Xia y col. 2010].

La presencia de enlaces saturados e insaturados permite clasificar los aceites en:

- Secantes: presentan una composición rica en ácidos grasos no saturados (di y poli, superior al 70 %), en proporciones variables de ácidos grasos monoinsaturados (aproximadamente 15%); el nivel de ácidos grasos saturados es inferior al 5%. El índice de iodo oscila entre 150 y 200.
- Semisecantes: exhiben un nivel de ácidos grasos monoinsaturados entre el 15% y el 20% y de di-insaturados superior al 70%; el contenido de ácidos grasos no saturados es bajo, aproximadamente el 10%. El índice de iodo está comprendido entre 100 y 150.
- No secantes: incluyen mezclas ricas en ácidos grasos saturados, en contenidos porcentuales del 90 %; la participación de monoinsaturados es baja, inferior al 10 %.

Es ampliamente conocido el hecho que los grupos químicos más susceptibles a oxidación en los aceites vegetales son las insaturaciones [Lazzari y col., 1999; Schönemann y col., 2011].

Cuanto mayor es el nivel de insaturación, es decir, mayor cantidad de enlaces dobles, la oxidación de los aceites se ve favorecida [Sherwin, 1978]. El oxígeno puede difundir en una dada muestra y con el tiempo suficiente, puede originar reacciones químicas que producen cambios en las propiedades de estos materiales siguiendo el mecanismo detallado en la **Figura 1.6**. [Mosiewicki y col., 2007]. Las reacciones conducen a estructuras entrecruzadas que benefician el comportamiento mecánico del material [Ioakimoglou y col., 1999; Lazzari y col., 1999; Mallégo y col., 2000; Gulmine y col., 2006].



**Figura 1.6.** Mecanismo general de polimerización en presencia de oxígeno.

Particularmente, el aceite de tung posee un índice de iodo (presencia de insaturaciones en los ácidos grasos) con valor superior al resto de los aceites vegetales (**Tabla 1.1**). Esto combinado con la posición conjugada de los enlaces dobles de sus ácidos, que favorece la oxidación y polimerización, tiene un poder secante superior a los aceites secantes ordinarios. Por ello, tiene una gran demanda para la manufactura de barnices, esmaltes y otros recubrimientos protectores [Bailey, 2001- Aceites y grasas industriales].

**Tabla 1.1.** Índice de iodo de aceites vegetales utilizados en la industria.

<b>Aceite</b>	<b>Índice de Iodo</b>	<b>Tipo</b>
Coco	10	No secante
Oliva	85	No secante
Ricino	88	No secante
Soja	132	Semisecante
Tung	165	Secante

#### 1.1.6.1. Impregnación con Aceite de Tung

El aceite de tung es producido a partir de las semillas del árbol de tung y es un importante nicho en el mercado de los aceites vegetales industriales. China es el principal productor del aceite con al menos el 70% de la producción mundial y el uso del mismo en dicho país se remonta al año 400 a.C. (**Tabla 1.1**).

**Tabla 2.2.** Líderes globales de producción de semillas de tung y producción estimada de aceite en 2016 (FAO).

<b>País</b>	<b>Toneladas</b>	<b>Producción estimada de aceite (1000 galones/año)</b>
China	412485	20915
Paraguay	52742	1799
Argentina	5269	340
Malawi	4108	205
Madagascar	2635	130
Brasil	228	13,2

Este tipo de cultivo se estableció en Estados Unidos hace aproximadamente un siglo atrás, donde comenzó a suplir la demanda para aceites de alta calidad y rápido secado en la producción de pinturas, barnices, tintas y otros productos.

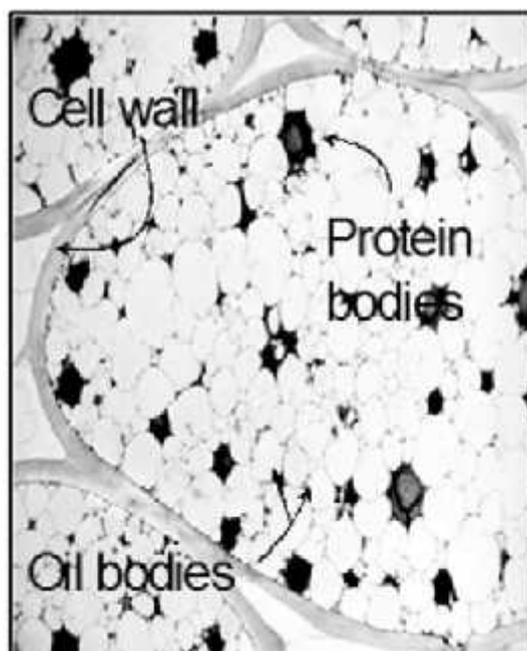
En los últimos años, el aceite de tung ha sido utilizado en esquemas de síntesis para la producción de materiales modernos de alto valor/alta performance como resinas y biodiesel.

Este aceite está formado por triglicéridos con un alto porcentaje de ácido  $\alpha$ -eleosteárico (**Figura 1.7**), responsable de las excelentes propiedades de secado [Quirino y col., 2011]. La composición del aceite de tung es aproximadamente: ácido  $\alpha$ -eleosteárico (82%) ácido linoleico (8,5%), ácido oleico (4%) y ácido palmítico (5,5%). [Tallman y col. 2004].



**Figura 1.7.**  $\alpha$ -eleosteárico ( $18:3\Delta^{9cis, 11trans, 13trans}$ )

En la **Figura 1.8**, se observa un corte transversal de una semilla de tung madura, la cual contiene un 60% p/p de aceite, donde puede apreciarse los numerosos cuerpos de aceite (blanco) y los cuerpos proteicos (negro).



**Figura 1.8.** Vista de la sección transversal de una semilla de tung madura con microscopio óptico [Tom Jacks, USDA-ARS, SRRC].

El aceite de tung puro y en combinación con otros aceites y catalizadores, está siendo comercializado por varias compañías, desde las que lo utilizan bajo el agua (mar) para resistir la corrosión (Biopin), hasta las que lo usan para tratamientos para el acabado superficial sobre maderas y sus derivados (Waterlox y Real Milk Paint Company) [Cheong y col., 2009; Chittavanich y col., 2012; Gallart-Sirventa y col. 2017].

## **1.2. Trabajos previos**

En trabajos anteriores, el equipo de trabajo demostró la factibilidad del empleo de cáscara de arroz y proteína de soja como materias primas para la obtención de tableros, analizando a su vez el efecto de las distintas variables que gobiernan el comportamiento de los mismos.

Leiva y col. [2007] compararon el comportamiento de aglomerados basados en cáscara de arroz y adhesivos tales como fenol-formaldehído, urea-formaldehído y proteína de soja tratada con álcali. Demostraron que el tratamiento con hidróxido de sodio sobre la proteína de soja mejora las propiedades mecánicas y reduce la absorción de agua de los aglomerados obtenidos siendo comparables a los producidos con adhesivos ureicos.

Ciannamea y col. [2010] estudiaron el efecto de distintos tratamientos sobre la cáscara de arroz con el objetivo de mejorar su adhesión con la proteína de soja modificada con álcali. Las mejores propiedades mecánicas resultaron al combinar el tratamiento alcalino con peróxido de hidrógeno.

Ciannamea y col. [2012] estudiaron el efecto sobre las propiedades de tableros al modificar el adhesivo de soja con hidróxido de sodio, ácido cítrico y ácido bórico. Los tableros obtenidos con adhesivos tratados con ácido bórico y aquellos tratados con hidróxido de sodio exhibieron los mejores valores de resistencia interna, mientras que la mayor resistencia a la humedad fue dada por el adhesivo de soja tratado con ácido bórico.

Leiva, Mottin, Negro y col. [2015] estudiaron el comportamiento sobre las propiedades de los tableros modificando el adhesivo con álcali. Obtuvieron tableros de diferentes densidades y demostraron que las propiedades mecánicas mejoran con la densidad del aglomerado. Contrariamente, la aislación acústica y térmica disminuye al incrementar esa propiedad.

A partir de las investigaciones previas, el presente trabajo plantea como objetivo analizar el efecto de la impregnación con productos biogénicos, como lo es el aceite de tung, sobre las propiedades mecánicas y físicas de los tableros de aglomerados de alta densidad de cáscara de arroz y proteína de soja tratada con ácido bórico.

### **1.3. Objetivos del proyecto**

#### Generales

- ) Obtener tableros de aglomerados a partir de cáscara de arroz que combinen buenas propiedades mecánicas, resistencia a la humedad y estabilidad en el tiempo.

#### Específicos:

- ) Obtener aglomerados basados en cáscara de arroz y adhesivos de proteína de soja modificados con ácido bórico.
- ) Evaluar la influencia de la impregnación con productos biogénicos capaces de mejorar la resistencia a la humedad de los aglomerados.
- ) Evaluar el comportamiento físico-mecánico de los materiales diseñados en función del tiempo en condiciones de humedad ambiente elevada.

## *SEGUNDA PARTE: Desarrollo experimental*

---

## **2.1. Materiales y procedencia**

*Cáscara de arroz (CA)*: Se utilizó cáscara recuperada del residuo del procesamiento del arroz. La misma fue provista por arroceras de Concepción del Uruguay, Entre Ríos, Argentina. Las dimensiones de la cáscara tienen muy poca variación respecto al valor medio ( $8 \pm 1$  mm x  $4 \pm 0,5$  mm x  $0,3 \pm 0,05$  mm) [Leiva y col., 2007].

*Concentrado de proteína de soja (SPC)*: 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 media del CPS utilizado fue: proteína 69%, carbohidratos 15%, humedad 7%, lípidos 1%, fibras 3% y cenizas 5%.

*Ácido bórico ( $H_3BO_3$ )*: de 99% de pureza, fue provisto por SIGMA CHEMICAL CO. (Saint Louis, MO).

*Aceite de Tung (AT)*: Se utilizó aceite de tung comercial puro provisto por la empresa SUPRA SRL.

## 2.2. Proceso de producción de los tableros de aglomerados

*Preparación del adhesivo:* La preparación del adhesivo se llevó a cabo siguiendo un procedimiento previamente informado [Leiva y col., 2007; Ciannamea, 2010; Ciannamea, 2012]. El adhesivo de soja se preparó agregando el SPC en polvo en una solución de 0,3% p/v de  $\text{HBO}_3$ , en una relación 1:10 en masa:volumen, bajo agitación (500 rpm) durante 2 horas a temperatura ambiente con el fin de homogeneizar completamente el adhesivo (BSPC). Todas las muestras fueron utilizadas inmediatamente luego de su preparación.

*Acondicionamiento de la cáscara de arroz:* Previo al conformado de los tableros, se lavó repetidamente la cáscara con agua corriente y un posterior enjuague en agua destilada y luego fue secada en estufa a 105 °C hasta alcanzar peso constante. La cáscara de arroz fue almacenada en un desecador hasta su uso.

*Preparación de los aglomerados:* La producción de los tableros se llevó a cabo de acuerdo a experiencias previas del equipo de trabajo en particular [Ciannamea y col. 2012]. Se confeccionaron tableros de una única densidad, siendo las etapas de conformado las que se mencionan a continuación:

- ) Mezclado: luego del acondicionamiento de la cáscara y la preparación del adhesivo tratado (BSPC), se los mezcló en una mezcladora orbital (M.B.Z., San Justo, Buenos Aires, Argentina) durante 10 minutos a temperatura ambiente (**Figura 2.1**). Posteriormente se secó la mezcla en estufa de convección forzada a 80 °C hasta llegar a una humedad total de 40%, determinada gravimétricamente.



**Figura 2.1.** Preparación del adhesivo BSPC y mezclado con CA.

) Premoldeado: se colocó la mezcla de CA-BSPC con 40% de humedad en un molde de acero de 25 cm x 25 cm x 1 cm y se la distribuyó uniformemente en toda la superficie del mismo (**Figura 2.2**). Se colocó una lámina de fibra de vidrio recubierta con teflón (PTFE) a cada a lado del molde para evitar que se adhiera el material al molde durante el curado.

Se ubicaron cuatro topos de aluminio de 5 mm en los vértices del molde con el fin de ajustar el espesor final del tablero.



**Figura 2.2.** Premoldeado del aglomerado de CA-BCPS.

) Prensado: se colocó la tapa del molde y se introdujo en una prensa calefactora (E.M.S., Argentina) precalentada a 140 °C. Se mantuvo esta temperatura constante y se aplicó una presión de 5 MPa durante 25 minutos. Luego del curado, se enfrió la prensa por medio de circulación de agua corriente hasta alcanzar una temperatura de 40 °C, con el fin de evitar alabeos del tablero por enfriamiento rápido (**Figura 2.3**).



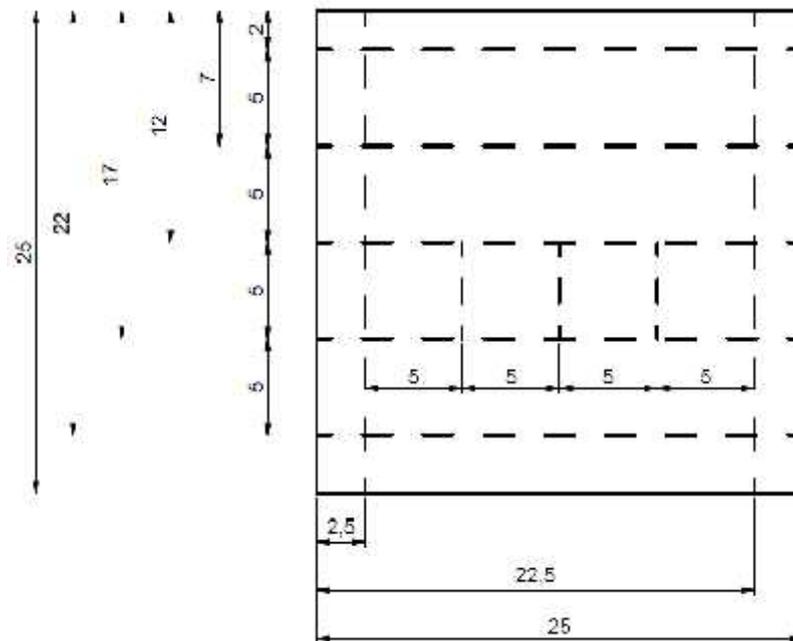
**Figura 2.3.** Prensado de la placa de CA-BSPC.

- ) Desmolde: finalmente, se desarmó el molde y se retiró la placa ya conformada (**Figura 2.4**).



**Figura 2.4.** Desmolde de la placa de CA-BSPC.

*Corte:* para evitar efectos de borde los paneles fueron cortados como indica la **Figura 2.5**, con la ayuda de una sierra circular de banco provista de un disco para cortar madera. En la **Figura 2.6**, se observa una placa de aglomerado ya cortada con el formato para realizar los ensayos pertinentes.



**Figura 2.5.** Esquema de corte de la placa de aglomerado de CA-BSPC.



**Figura 2.6.** *Probetas de CA-BSPC.*

*Acondicionamiento en cámara de humedad:* se acondicionaron las muestras en una cámara de humedad controlada en  $65 \pm 3$  % de humedad relativa, durante al menos 7 días, a  $20 \pm 2$  °C.

*Impregnación:* luego de la etapa de corte y acondicionamiento, se procedió a la aplicación del aceite de tung ( $0,04 \text{ g/cm}^2$ ) sobre las muestras y se dejaron secar. Luego, se volvieron a acondicionar las probetas en la cámara de humedad. En la **Figura 2.7**, puede observarse la coloración final y distintiva entre una muestra Impregnada con aceite de tung y una sin impregnación.



**Figura 2.7.** *Probeta de CA-BSPC sin impregnación (arriba). Probeta de BSPC impregnadas (abajo).*

## 2.3. Propiedades físicas

Previo a la evaluación de las propiedades físicas, todas las muestras fueron acondicionadas en una cámara de humedad controlada en  $65 \pm 3 \%$  de humedad relativa, durante al menos 7 días, a  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 2.3.1. Densidad y contenido de humedad

A partir de probetas de 2,5 x 5 cm y según la norma ASTM D1037-99, se determinó la densidad ( $\rho$ ) y la humedad de los aglomerados (H%). El cálculo de densidad se realizó según la **Ecuación 2.1**. Las dimensiones de las muestras fueron medidas con un calibre Vernier de resolución 0,05 mm y la masa se midió con una balanza OHAUS Pioneer de resolución en la milésima de gramo (0,0001 gramos).

$$\rho = \frac{m}{vt} \quad (2.1)$$

Para determinar el contenido de humedad se colocaron probetas en una estufa de secado con convección forzada (FAC, Industria Argentina) a  $105^\circ\text{C}$  hasta masa constante. La humedad se calculó siguiendo la **Ecuación 2.2**.

$$H(\%) = \left( \frac{m - m_f}{m} \right) * 100\% \quad (2.2)$$

$m_i$  : masa inicial de la probeta.

$m_f$ : masa seca e la probeta.

### 2.3.2. Hinchamiento y absorción de agua

El grado de hinchamiento y absorción en agua se evaluó a partir de probetas de 5 cm x 5 cm, para 2 y 24 horas. Se colocaron las muestras en cubetas con agua destilada y se midieron sus dimensiones y masas para los tiempos establecidos (**Figura 2.8**). Las **Ecuaciones 2.3** y **2.4** muestran los cálculos para absorción de agua e hinchamiento en el espesor, respectivamente.

$$W (\%) = \left( \frac{m_2 - m_1}{m_1} \right) * 100\% \quad (2.3)$$

$$T (\%) = \left( \frac{h_2 - h_1}{h_1} \right) * 100\% \quad (2.4)$$

$m_1, m_2$ : masa inicial y final, respectivamente.

$h_1, h_2$ : espesor inicial y final, respectivamente.



**Figura 2.8.** Ensayo de hinchamiento y absorción de humedad para probetas de CA-BSPC.

### 2.3.3. Difusividad y absorción de humedad

Para evaluar esta propiedad de los aglomerados, se partió de probetas de 5 cm x 2,5 cm que fueron secadas en una estufa de vacío a 60°C durante 24 horas. Se colocaron las mismas en una cámara de humedad controlada para distintas condiciones (50-65-80%) y se pesaron en distintos intervalos de tiempo hasta que la diferencia entre dos mediciones consecutivas fuera menor a 0,001 g (**Figura 2.9**).



**Figura 2.9.** Ensayo de difusividad y absorción de humedad para probetas de CA-BSPC con y sin impregnación de aceite de tung.

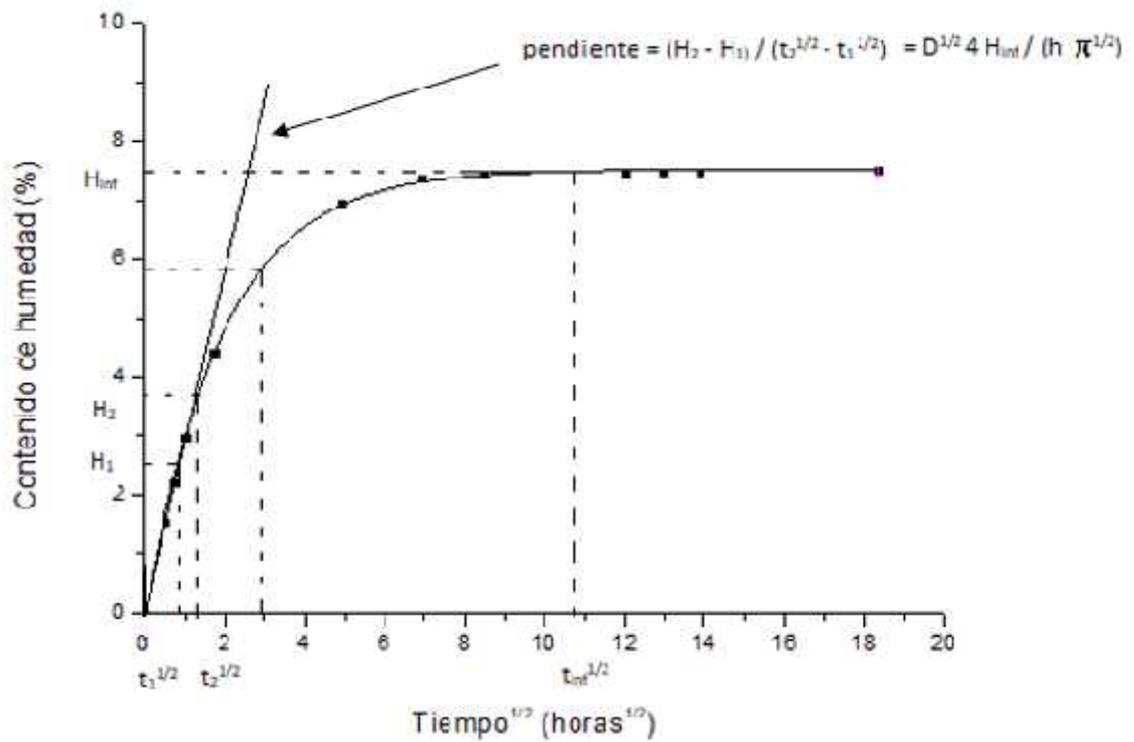
Finalmente, se secaron las muestras en una estufa con convección forzada (FAC, Industria Argentina) a 105°C para extraer toda la humedad de las probetas. Para el cálculo de la humedad porcentual de las muestras en función del tiempo se utilizó la **Ecuación 2.5**.

$$\Delta (\%) = \left( \frac{m_i - m_{s_i}}{m_{s_i}} \right) * 100\% \quad (2.5)$$

$m_i$ : masa a diferentes tiempos.

$m_{s_i}$ : masa luego de extraer toda el agua de la muestra.

A través de estos ensayos, se pudieron obtener curvas como la observada en la **Figura 2.10**.



**Figura 2.10.** Curvas de absorción de humedad en función del tiempo.

Los valores de humedad infinita ( $H_{inf}$ ) y tiempo infinito elevado a la un medio ( $t^{1/2}$ ) son valores que se obtienen de la **Figura 2.10**, en el tiempo a partir del cual el contenido de humedad no varía, es decir, las muestras alcanzan su humedad en equilibrio. Para mayor practicidad, se utilizó como valor de tiempo infinito aquel en el cual se alcanza un 95% de la humedad infinita.

El proceso de absorción de humedad sigue la cinética y mecanismos descritos por la ley de Fick, por lo que el coeficiente de difusión aparente ( $D_{Ap}$ ) se calculó a partir de la relación que muestra la **Ecuación 2.6** [Rangaraj y col., 2000; Espert, 2004; Joseph y col., 2002; Cheng y col., 2010; Ishak, 2001].

$$E_A = \pi * \left( \frac{h}{4H_{\text{inf}}} \right)^2 * \left( \frac{dH_t}{d\sqrt{t}} \right)^2 \quad (2.6)$$

$H_{\text{inf}}$ : contenido de humedad porcentual en el punto de saturación.

$h$ : espesor de la muestra.

$dH_t/dt^{1/2}$ : pendiente de entre el contenido de humedad porcentual versus el valor del tiempo a la un medio en la región lineal.

Una vez obtenido el coeficiente de difusión aparente se procedió con el cálculo del coeficiente de difusión real ( $D$ ) a través de la **Ecuación 2.7**. [Rao, 1988].

$$D = \frac{E_A}{\left[ 1 + \frac{h}{L} + \frac{h}{W} \right]} \quad (2.7)$$

$D_{\text{Ap}}$ : coeficiente de difusión aparente.

$h$ : espesor de la muestra.

$L$ : largo de la muestra.

$W$ : ancho de la muestra.

## 2.4. Propiedades mecánicas

Previo a la evaluación de las propiedades mecánicas, todas las muestras fueron acondicionadas en una cámara de humedad controlada en  $65 \pm 3$  % de humedad relativa, durante al menos 7 días, a  $20 \pm 2$  °C.

### 2.4.1. Flexión en tres puntos

Se evaluaron las propiedades del aglomerado a la flexión, según el procedimiento de ensayos definidos en la norma EN 310-1994.

El ensayo se realizó con una máquina de ensayos universal INSTRON 4467, con una distancia entre apoyos de 14 cm, tal como muestra la **Figura 2.11**.



**Figura 2.11.** Ensayo de flexión en tres puntos de probetas de CA-BSPC.

El módulo de rotura en flexión (MOR) se calculó a partir de la **Ecuación 2.8**.

$$M = \frac{3 * P * L}{2 * b * d^2} \quad (2.8)$$

MOR: Módulo de rotura en flexión (MPa).

P: Carga máxima (N).

L: Separación entre apoyos (mm).

b: Acho del espécimen (mm).

d: Espesor del espécimen (mm).

El módulo de elasticidad en flexión (MOE) se calculó según la **Ecuación 2.9**.

$$M = \frac{P_1 * L^3}{4 * b * d^3 * y_1} \quad (2.9)$$

MOE: Módulo de elasticidad en flexión (MPa).

P<sub>1</sub>: Carga dentro del rango elástico (N).

L: Separación entre apoyos (mm).

b: Ancho del espécimen (mm).

d: Espesor del espécimen (mm).

y<sub>1</sub>: Deflexión producida en el centro de la probeta dentro del rango elástico (mm).

#### 2.4.2. Adhesión interna (IB)

Se realizó el ensayo según el procedimiento descrito en la norma ASTM D1037-99, como se observa en la **Figura 2.12**.



**Figura 2.12.** Ensayo de adhesión interna para probetas de CA-BSPC.

El valor del IB se calculó a partir de la **Ecuación 2.10**.

$$I_1 = \frac{P}{A} \quad (2.10)$$

IB: Resistencia interna (MPa).

P: Carga máxima (N).

A: Área de la cara de la probeta (mm).

### *2.4.3 Evaluación de propiedades mecánicas en función del tiempo en condiciones de humedad ambiente elevada*

Se almacenaron muestras de aglomerados impregnados y sin impregnar en cámara a 80% de humedad relativa y temperatura ambiente. Se realizaron ensayos de flexión en tres puntos para evaluar el módulo de rotura (MOR) y el módulo de elasticidad en flexión (MOE) a uno, dos y tres meses para dicha condición. Para el cálculo de las propiedades mecánicas de flexión en tres puntos, se utilizaron las **Ecuaciones 2.8 y 2.9**, mencionadas anteriormente.

## ***2.5. Análisis estadístico de resultados - ANOVA***

Los resultados de cada ensayo fueron analizados estadísticamente. El análisis de la varianza (ANOVA) fue usado ( $\alpha = 0,05$ ) para evaluar la diferencia significativa entre factores y niveles. Las comparaciones fueron realizadas empleando el método de Tukey para identificar que grupos eran significativamente diferentes respecto a otros grupos con una confianza del 95% ( $P < 0,05$ ) [Tukey, 1949].

## *TERCERA PARTE: Resultados y discusión*

---

En este apartado se presentan los resultados de las propiedades físicas y mecánicas de los aglomerados de cáscara de arroz/proteína de soja con impregnación (CA-BSPC-I) y sin impregnación de aceite de tung (CA-BSPC-SI).

### **3.1. Efecto de la impregnación sobre las propiedades físicas de los aglomerados**

#### **3.1.1. Densidad y contenido de humedad**

En cada uno de los ensayos y propiedades analizadas se determinó la densidad de todos los conjuntos de probetas de CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I. Se puede observar en la **Tabla 3.1** que la densidad de las muestras con y sin impregnación son significativamente diferentes ( $P < 0,05$ ).

Esto se debe a que el volumen de poros del aglomerado es parcialmente ocupado por el aceite. Básicamente, para las mismas dimensiones de probeta tendremos una mayor masa, por lo que la densidad para las muestras de CA-BSPC-I es de mayor magnitud que para las probetas de CA-BSPC-SI.

**Tabla 3.1.** Densidad de aglomerados CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I. Resumen de análisis estadístico.

<b>Sistema</b>	<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>
CA-BSPC-SI	0,91 ± 0,03 <sup>a</sup>
CA-BSPC-I	1,05 ± 0,02 <sup>b</sup>

<sup>a,b</sup> Las propiedades con la misma letra no son significativamente diferentes ( $\alpha = 0,05$ )

En la **Tabla 3.2** se resumen los valores de contenido de humedad de los aglomerados ensayados para los dos sistemas. En la misma se puede observar la diferencia entre las muestras de CA-BSPC-SI y las de CA-BSPC-I, siendo estas últimas las que menor contenido de humedad presentaron.

**Tabla 3.2.** Contenido de humedad de aglomerados CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I. Resumen de análisis estadístico.

Sistema	Humedad (%)
CA-BSPC-SI	7,65 ± 0,01 <sup>a</sup>
CA-BSPC-I	5,59 ± 0,09 <sup>b</sup>

<sup>a,b</sup> Las propiedades con la misma letra no son significativamente diferentes ( $\alpha = 0,05$ ).

Puede mencionarse que el menor contenido de humedad en las muestras de CA-BSPC-I se debe esencialmente, y como se analizará más adelante, a un menor contenido de humedad en el equilibrio. La impregnación con aceite de tung, el cual posee carácter hidrofóbico, ocupa los huecos y poros del aglomerado. Además, forma una película sobre la superficie del aglomerado reduciendo el contenido de humedad de la muestra. Un comportamiento similar observó Lesar y Humar [2011] para madera impregnada con emulsiones de ceras.

### 3.1.2. Absorción de agua e hinchamiento

En la **Figura 3.1** se observan las muestras de aglomerados ensayadas para evaluar la absorción de agua (WA) y el hinchamiento (TS).



**Figura 3.1.** Muestras de aglomerados de CA-BSPC-SI (izquierda) y CA-BSPC-I (derecha) luego de ensayos de WA.

Los resultados de absorción de agua (WA) e hinchamiento en el espesor (TS) para los dos sistemas estudiados, se presentan en la **Tabla 3.3**.

**Tabla 3.3.** WA y TS para las probetas de CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I. Resumen de análisis estadístico.

Sistema	WA 2hs (%)	TS 2hs (%)	WA 24hs (%)	TS 24hs (%)
CA-BSPC-SI	44,78 ± 8,42 <sup>a</sup>	25,09 ± 2,68 <sup>a</sup>	54,80 ± 10,01 <sup>a</sup>	32,48 ± 2,21 <sup>a</sup>
CA-BSPC-I	8,66 ± 0,88 <sup>b</sup>	7,94 ± 1,08 <sup>b</sup>	23,55 ± 1,82 <sup>b</sup>	22,89 ± 1,92 <sup>b</sup>

<sup>a,b</sup> Las propiedades con la misma letra para cada propiedad no son significativamente diferentes ( $\alpha = 0,05$ )

Durante el ensayo se observó que la WA disminuyó significativamente ( $P < 0,05$ ) con la incorporación del aceite de tung (AT), tanto a 2 como 24 horas. Esto se debe principalmente a que el aceite de carácter hidrofóbico sella los poros y cubre la superficie exterior del aglomerado generando una película. Caso contrario, en las probetas sin impregnar, tanto la estructura de poros abierta como la superficie no protegida del aglomerado permiten una mayor velocidad de impregnación del agua.

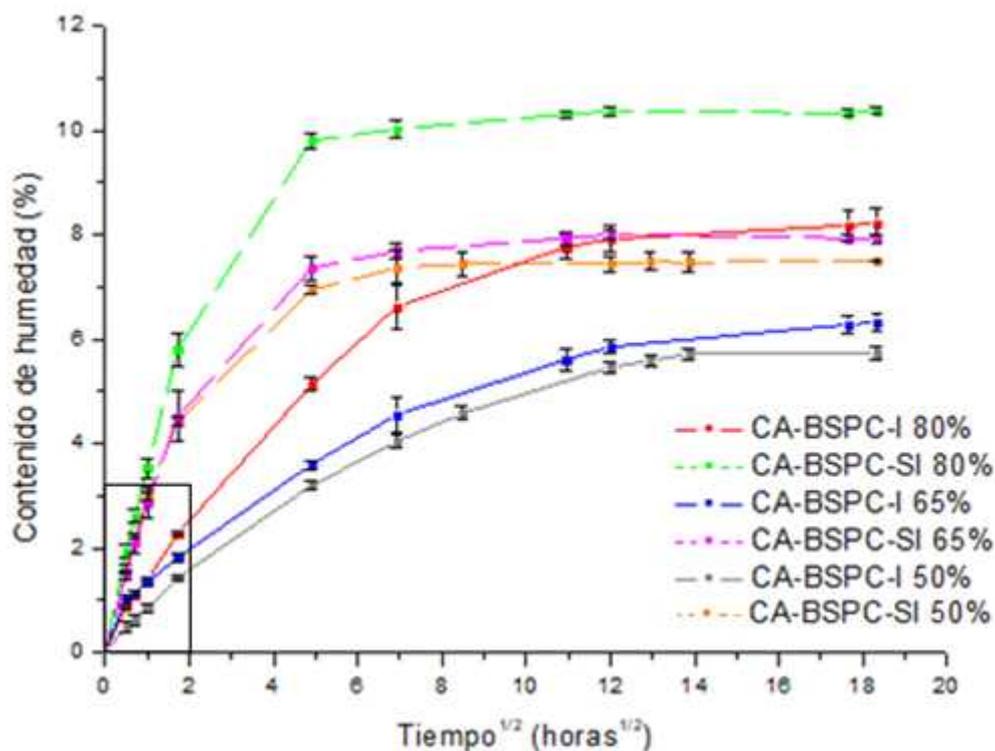
La norma ANSI A208.1-2009 para tableros de partículas establece como máximo un 8 % de hinchamiento luego de 2 horas de inmersión para tableros de partículas para uso como muebles de interior y contrapisos. Las muestras impregnadas con aceite de tung (CA-BSPC-I), las cuales mostraron una disminución significativa ( $P < 0,05$ ) en cuanto al hinchamiento, alcanzaron los requerimientos mencionados. Este hecho permitiría su aplicación en ambiente interior con humedad o mojado ocasional. El mismo comportamiento fue observado por Nemli y col. [2006] en tableros de partículas utilizando extracto de corteza de *Pinus brutia* como protección y por Lesar y Humar [2011] para madera impregnada con emulsiones de cera. En ambos trabajos se explica este comportamiento como una consecuencia del sellado, al menos parcial, de la porosidad del sustrato disminuyendo significativamente la velocidad de absorción de agua y en consecuencia el hinchamiento de las muestras evaluadas.

Por su parte, los tableros de CA-BSPC-SI no alcanzaron los requerimientos de resistencia al agua considerados en la norma ANSI A208.1-2009. Sin embargo, estos aglomerados presentan una resistencia al agua similar a los aglomerados de madera y resinas urea-formaldehído con el beneficio de no utilizar formaldehído en su formulación, haciéndolos ambientalmente sostenibles y adecuados en aplicaciones para uso en ambiente protegido o interior [Leiva y col., 2007].

### 3.1.3. Coeficientes de difusividad y curvas de absorción de humedad

Los aglomerados producidos, al igual que los tableros de cualquier material lignocelulósico, son de carácter higroscópico. El contacto directo con agua o humedad ambiente elevada genera cambios en las dimensiones originales y reduce las propiedades mecánicas hasta alcanzar un valor mínimo en el punto de saturación (aproximadamente 30% de humedad) [Piter y col. 2007]. En consecuencia, es muy importante evaluar la velocidad de difusión del agua dentro de las placas de aglomerados, así como también el contenido de humedad de equilibrio de los mismos para tener una referencia cierta de cómo se comportan dichos tableros en ambientes poco propicios.

En la **Figura 3.2**, se muestran las curvas de contenido de humedad promedio (%) en función del tiempo de exposición (horas) para las muestras impregnadas y sin impregnar a distintas humedades relativas ambiente (50, 65 y 80 % HR). Mediante las curvas obtenidas, se calcularon los valores de humedad infinita (humedad en equilibrio) y tiempo infinito. Este último, es una medida a partir de la cual el contenido de humedad porcentual es constante en el tiempo, para cada conjunto de muestras. Los resultados mencionados se resumen en la **Tabla 3.4**.



**Figura 3.2.** Contenido de humedad (%) en función del tiempo para distintas humedades ambiente de probetas de CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I.

Se observó una clara diferencia entre los valores de humedad infinita y tiempos de saturación (tiempo infinito) entre las muestras de aglomerados impregnados y no impregnados, para la misma humedad relativa de la cámara. Debido a la impregnación con aceite de tung (AT), los aglomerados mejoraron su performance frente a la humedad: absorbieron un menor contenido de humedad en equilibrio y demoraron más en saturarse, en concordancia con los resultados de WA y TS, lo que puede asociarse al carácter hidrofóbico del aceite de tung.

**Tabla 3.4.** *Humedades ambiente, tiempos infinitos y humedades infinitas para las muestras de aglomerados CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I.*

<b>Muestras</b>	<b>Humedad relativa (%)</b>	<b>Tiempo infinito (<math>h^{1/2}</math>)</b>	<b>Humedad infinita (%)</b>
CA-BSPC-SI	50 ± 3	7	7,37 ± 0,01
CA-BSPC-I	50 ± 3	14	5,71 ± 0,12
CA-BSPC-SI	65 ± 3	12	8,00 ± 0,07
CA-BSPC-I	65 ± 3	17	6,28 ± 0,17
CA-BSPC-SI	80 ± 3	12	10,36 ± 0,07
CA-BSPC-I	80 ± 3	13	7,92 ± 0,28

A través del uso de la pendiente en la región lineal de las curvas, delimitada en la **Figura 3.2**, se determinaron los valores de difusividad aparente y real para cada conjunto de muestras de CA-BSPC-SI y CA-BPSC-I para las distintas humedades ambiente. En la **Tabla 3.5** se resumen los valores calculados.

**Tabla 3.5.** Humedades ambiente, difusividad aparente y real para las probetas de CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I. Resumen de análisis estadístico.

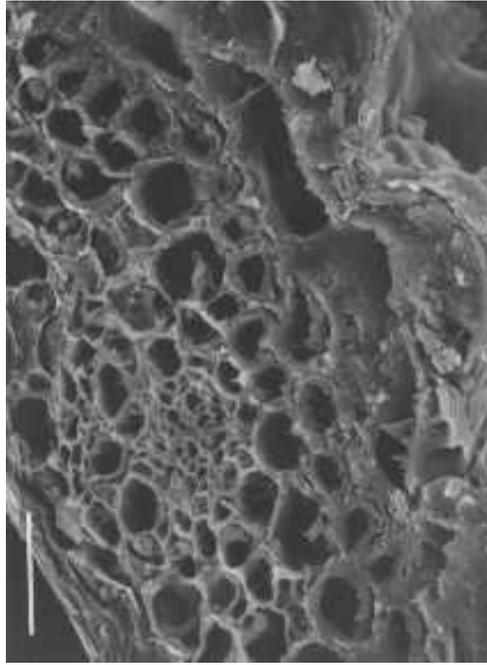
Muestras	Humedad ambiente (%)	Difusividad aparente (mm <sup>2</sup> /s) x10 <sup>5</sup>	Difusividad real (mm <sup>2</sup> /s) x10 <sup>5</sup>
CA-BSPC-SI	50 ± 3	15,9 ± 0,1 <sup>a</sup>	11,8 ± 0,7 <sup>a</sup>
CA-BSPC-I	50 ± 3	3,9 ± 0,1 <sup>b</sup>	2,0 ± 0,1 <sup>b</sup>
CA-BSPC-SI	65 ± 3	14,3 ± 0,2 <sup>a</sup>	14,3 ± 1,6 <sup>a</sup>
CA-BSPC-I	65 ± 3	3,2 ± 0,2 <sup>b</sup>	2,4 ± 0,1 <sup>b</sup>
CA-BSPC-SI	80 ± 3	13,8 ± 0,1 <sup>a</sup>	10,5 ± 0,6 <sup>a</sup>
CA-BSPC-I	80 ± 3	3,5 ± 0,1 <sup>b</sup>	2,6 ± 0,1 <sup>b</sup>

Las propiedades con la misma letra para no son significativamente diferentes ( $\alpha = 0,05$ )

Puede observarse un cambio significativo ( $P < 0,05$ ) en el coeficiente de difusión real, entre las probetas impregnadas y sin impregnar, de aproximadamente un orden de magnitud.

Se puede notar una disminución en la velocidad de difusión comparando las muestras de CA-BSPC-SI y los CA-BSPC-I para una misma humedad ambiente (**Figura 3.2**).

El aceite que se aplica sobre las probetas, que además de ser hidrofóbico, impregna la estructura porosa de la cáscara de arroz (**Figura 3.3**) y se aloja en huecos generados entre cáscaras en el aglomerado, minimizando la velocidad de difusión del agua a través de las probetas impregnadas. Un comportamiento similar observó Lesar y col. [2010] impregnando con cera maderas de diferente origen, obteniendo valores de humedad de equilibrio menores para aquellas muestras impregnadas en una cámara de humedad relativa de 80 %. La cera se impregna en la madera formando una barrera entre el sustrato y el ambiente, disminuyendo así la absorción.

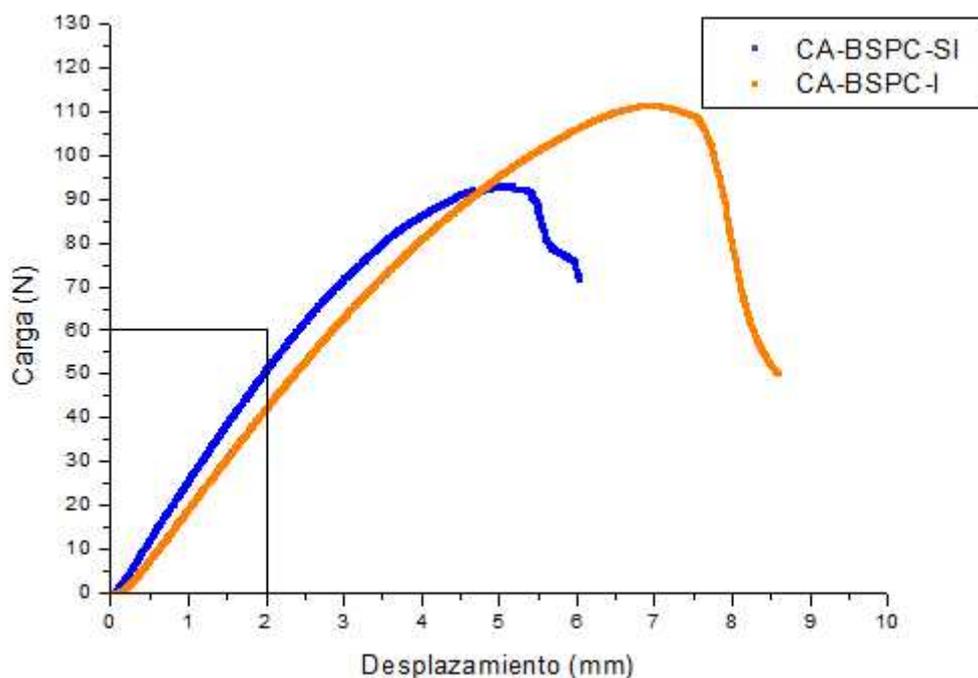


**Figura 3.3.** *Imagen SEM de estructura interna de aglomerado de cáscara de arroz.*

## 3.2. Efecto de la impregnación sobre las propiedades mecánicas de los aglomerados

### 3.2.1. Módulo de elasticidad aparente (MOE) y módulo de rotura a la flexión (MOR)

En la **Figura 3.3**, pueden observarse las curvas de carga en función del desplazamiento obtenidas para la configuración del ensayo de flexión en tres puntos. Las curvas que se muestran son representativas de tableros con y sin impregnación.



**Figura 3.4.** Flexión en tres puntos (Carga vs desplazamiento) para probetas de CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I.

La curva carga – desplazamiento muestra un comportamiento lineal a bajas deformaciones (**Figura 3.4**), a partir de la cual se calculó el módulo de elasticidad en flexión (MOE). A medida que aumenta la carga aplicada, el comportamiento pasa a ser elástico no lineal, hasta alcanzar la rotura. Como es de esperar esta ocurre en la zona donde se produce el máximo esfuerzo de tracción. En las **Figura 3.5 y 3.6** se muestran imágenes de la zona donde se produjo la rotura de la probeta.



**Figura 3.5.** Zona de rotura del material (*superficie inferior*).

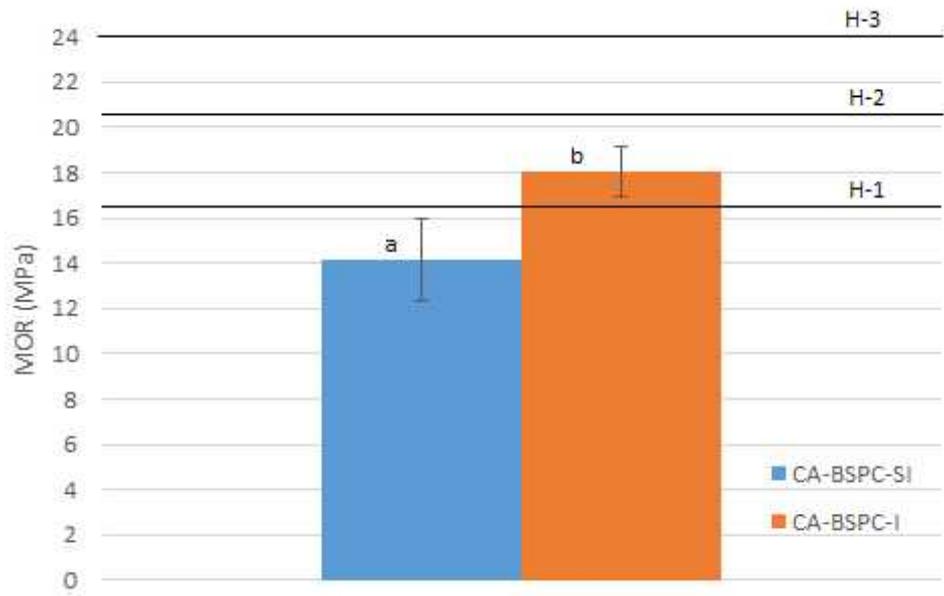


**Figura 3.6.** *Espeesor de probeta de aglomerado luego del ensayo.*

Como puede notarse en las curvas de la **Figura 3.4**, luego de alcanzar la rotura (carga máxima), los aglomerados aún presentan una resistencia remanente. Esto puede estar asociado a que las cáscaras se disponen en dirección perpendicular al prensado. Las mismas se van rompiendo sucesivamente, haciendo que el avance de la fisura cambie su dirección continuamente durante la propagación (forma aserrada).

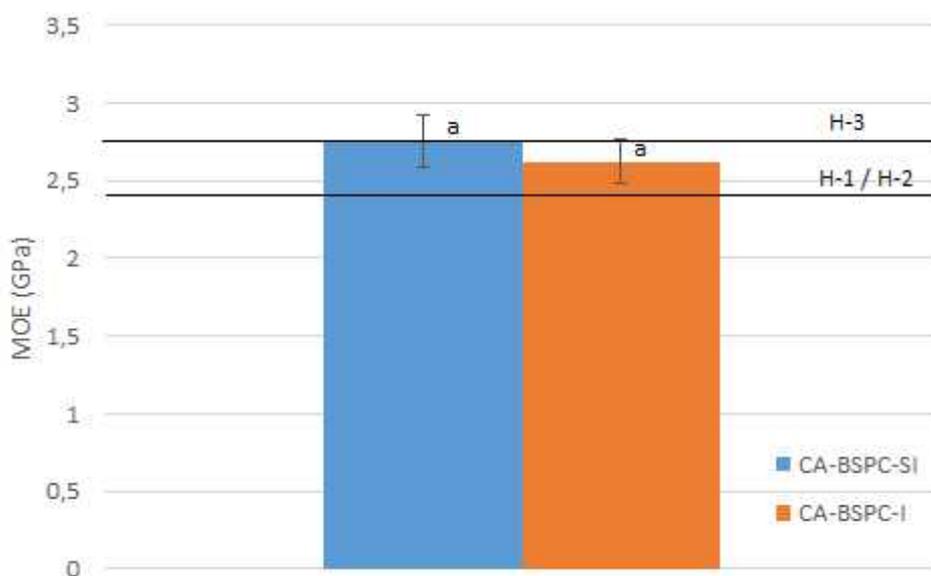
En las **Figuras 3.7 y 3.8**, se muestran los valores promedio de MOR y MOE para los aglomerados de CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I. Además, se pueden observar los estándares que establece la norma ANSI A208.1-2009 y las diferencias en las propiedades de MOR Y MOE entre los dos tipos de probetas. Estos estándares que establece la norma se dividen en distintas categorías dentro de cada rango de densidades (baja, media o alta). En nuestro caso, para

aglomerados de alta densidad (mayores a  $0,85 \text{ g/cm}^3$ ) existen tres niveles de exigencias mecánicas distintos: H-1, H-2 y H-3, siendo ésta última la que mayor.



<sup>a,b</sup> Las propiedades con la misma letra no son significativamente diferentes ( $\alpha = 0,05$ )

**Figura 3.7.** Gráfico comparativo de MOR entre probetas de BSPC-SI y BSPC-I y límites establecidos por la norma.



<sup>a</sup> Las propiedades con la misma letra no son significativamente diferentes ( $\alpha = 0,05$ ).

**Figura 3.8.** Gráfico comparativo de MOE entre probetas de CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I y límites establecidos por la norma.

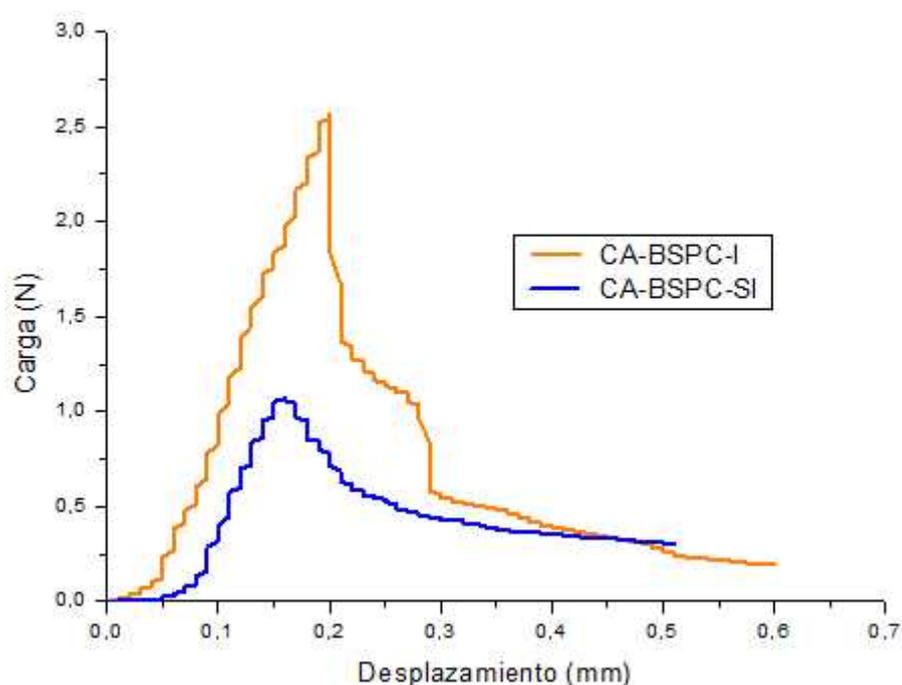
Según lo observado en los ensayos, las muestras de CA-BSPC-I cumplen los requerimientos establecidos por la norma para aglomerados de alta densidad hasta la categoría H-1 en el caso del MOR, posiblemente debido a un endurecimiento causado por una reacción de polimerización del AT una vez aplicado sobre el sustrato, lo que provocó un incremento en dicha propiedad. Mientras que para las muestras de CA-BSPC-SI no se obtuvieron valores admisibles para dicha propiedad.

Diferente fue el caso del MOE, alcanzando valores que superan los valores límites establecidos de H-1, H-2 y H-3 para las muestras de CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I.

A partir de los resultados obtenidos y comparando con los requerimientos de la norma ANSI A208.1-2009, puede decirse que la impregnación con el aceite utilizado para el tratamiento de protección de las placas de aglomerados, proporciona un incremento en las propiedades de flexión analizadas, específicamente para el MOR, y sin presentar cambios significativos para el MOE. Cabe mencionar que los estándares utilizados para la comparación fueron establecidos para aglomerados de madera con adhesivos ureicos.

### 3.2.2. Adhesión interna (IB)

En la **Figura 3.9**, pueden observarse las curvas de carga en función del desplazamiento características del ensayo de adhesión interna (*Internal Bond, IB*) para los dos tipos de placas ensayadas CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I.



**Figura 3.9.** Adhesión interna (Carga vs Desplazamiento) para probetas de CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I.

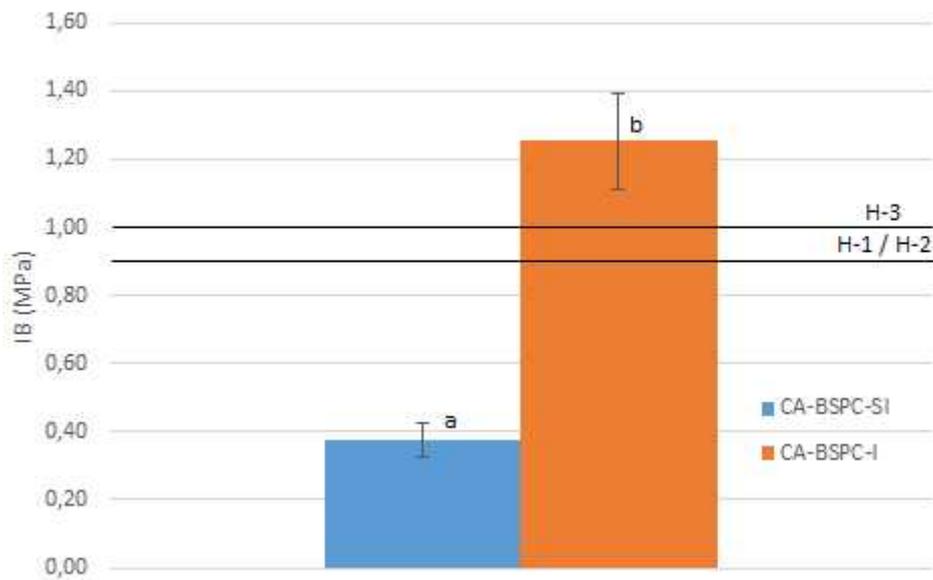


La muestra de aglomerado toma carga hasta alcanzar un valor máximo donde se da inicio a la fisura. A medida que el desplazamiento aumenta, la fisura propaga rápidamente haciendo que el área que soporta la carga efectuada sea cada vez menor. Finalmente, se produce la falla, dando lugar a la separación de muestra, como puede observarse en la **Figura 3.10**.



**Figura 3.10.** Rotura en ensayo de IB para probetas de CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I.

En la **Figura 3.11** se observan los valores medios y el respectivo error de los ensayos de adhesión interna para los sistemas estudiado y los límites establecidos por la norma ANSI A208.1-2009, los cuales fueron utilizados para comparar las propiedades mecánicas con los estándares industriales.



<sup>a,b</sup> Las propiedades con la misma letra no son significativamente diferentes ( $\alpha < 0,05$ ).

**Figura 3.11.** Gráfico comparativo de IB entre muestras de CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I y límites establecidos por la norma.

Se registró un aumento significativo ( $P < 0,05$ ) en el valor de adhesión interna debido a la impregnación con aceite de tung. Este aumento puede deberse a un menor contenido de humedad de equilibrio para las probetas de CA-BSPC-I respecto de las CA-BSCP-SI, como se observó en el análisis de difusividad de los aglomerados en el apartado anterior (**Tabla 3.5**). También, y como ya se mencionó en la introducción, la posible polimerización del aceite de tung en contacto con oxígeno dentro de las muestras de aglomerado, puede haber incrementado la resistencia interna del material. Ésta observación puede complementarse con la forma de las curvas que se observan en la **Figura 3.9**, notando que el área bajo la curva es mucho mayor para las muestras con impregnación de aceite, respecto de las que no. El hecho de tener una mayor área, está directamente relacionado con la capacidad de absorción de energía de las muestras previo a la ruptura, es decir, una mayor tenacidad a la fractura para las probetas de CA-BSPC-I.

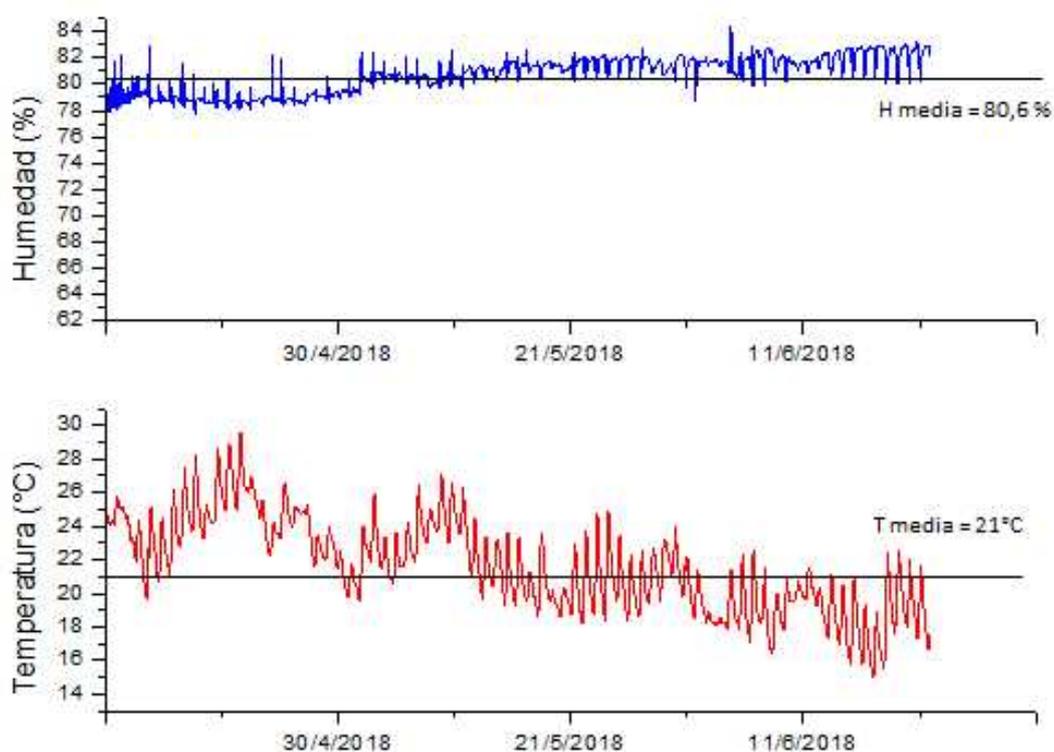
Con respecto a los requerimientos de la norma ANSI A208.1, las muestras de CA-BSPC-SI no alcanzaron los valores establecidos. Caso contrario, las probetas de CA-BSPC-I superaron ampliamente los valores de adhesión interna provistos por la norma.

### 3.3. Evaluación de propiedades mecánicas en función del tiempo en condiciones de humedad ambiente elevada

En la **Figura 3.12** se observan los valores de humedad relativa y temperatura dentro de la cámara ambiental utilizada para los ensayos a largos tiempos.

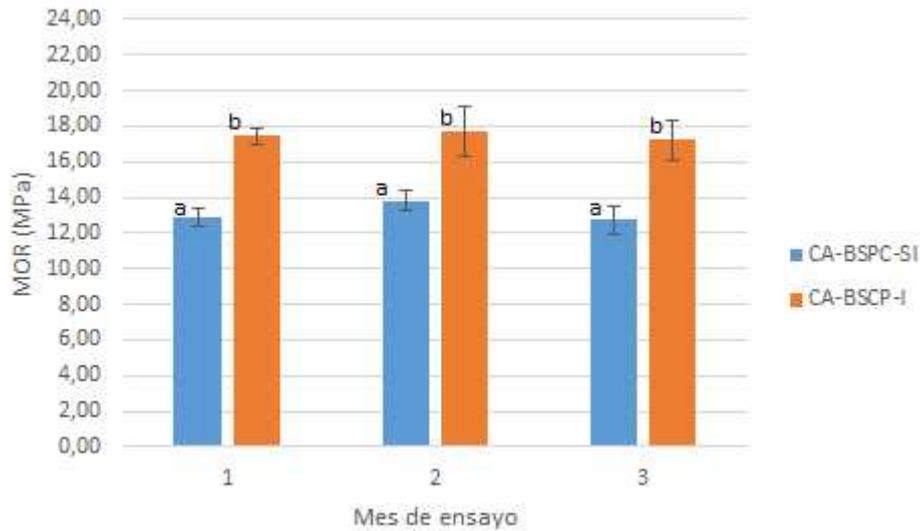
Este control extra se realizó con el fin de tener una comparación entre lo que censaba el humidificador de la cámara de humedad y el *datalogger*. Se puede observar que durante los tres meses de estudio la humedad relativa de la cámara se mantuvo prácticamente constante y cerca del 80 % ( $\pm 2$  %).

Para el caso de la temperatura, la fluctuación es más marcada dado por el cambio estacional, correspondiente a la época del año en que fue realizado el ensayo.



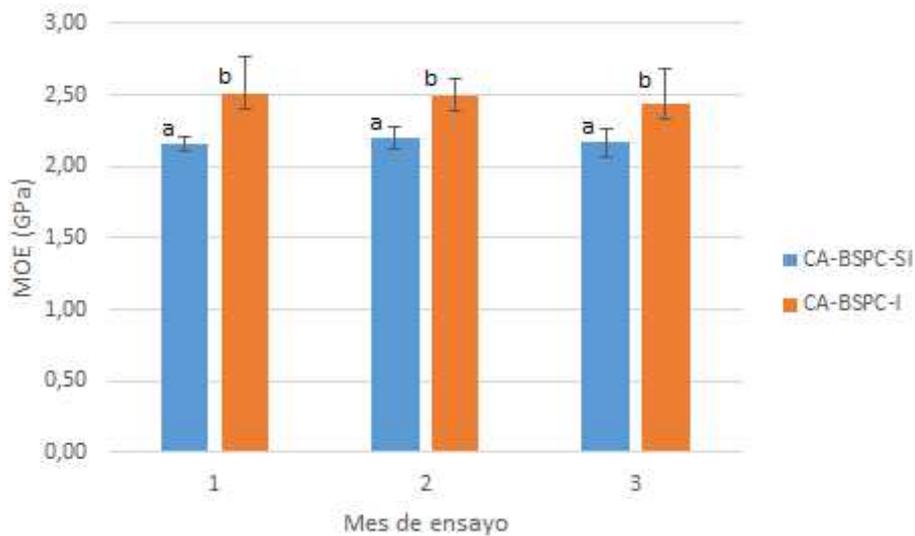
**Figura 3.12.** Gráficos de tempera y humedad de cámara durante los tres meses de ensayo.

En las **Figuras 3.13** y **3.14**, se observan los resultados obtenidos a partir de los ensayos de flexión en tres puntos para las probetas de CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I para tres meses consecutivos a una humedad relativa de 80 % y una temperatura promedio de 21°C. Al igual que en los demás ensayos de propiedades mecánicas, se obtuvieron los valores de MOR y MOE.



<sup>a,b</sup> Las propiedades con la misma letra no son significativamente diferentes ( $\alpha < 0,05$ )

**Figura 3.13.** Gráfico comparativo de MOR entre probetas de CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I para 1, 2 y 3 meses de ensayo a 80 % de humedad relativa.



<sup>a,b</sup> Las propiedades con la misma letra no son significativamente diferentes ( $\alpha < 0,05$ )

**Figura 3.14.** Gráfico comparativo MOE de entre probetas de CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I para 1, 2 y 3 meses de ensayo a 80 % de humedad.

En el apartado anterior de propiedades mecánicas se observó la diferencia entre los módulos de rotura y elástico de las muestras de CA-BSPC-SI y CA-BSPC-I.

A partir de los ensayos a 80 % de humedad relativa, se comprobó su estabilidad en cuanto a las propiedades mecánicas estudiadas, tanto para las muestras de CA-BSPC-SI como para las de CA-BSPC-I, haciendo que los requisitos para la norma contra la cual estamos comparando los valores se sigan cumpliendo también en estas condiciones desfavorables para el material.

Comparando las propiedades mecánicas estudiadas de los aglomerados de CA-BSPC-SI para distintos tiempos y de igual manera para las muestras de CA-BSPC-I, se observó que el material no presenta diferencias significativas a lo largo de los meses de ensayo, por lo que puede asegurarse su estabilidad al menos durante este lapso de tiempo analizado.

## *CUARTA PARTE: Conclusiones y trabajos futuros*

---

## **4.1. Conclusiones**

Se obtuvieron aglomerados basados en cáscara de arroz y proteína de soja. Se demostró que las propiedades mecánicas MOR mejoran notablemente con la impregnación de AT, mientras que el MOE no difiere significativamente luego de la impregnación. Para el caso de los ensayos de IB, esta propiedad se vio incrementada en gran medida.

Se observaron mejoras significativas cuando el aglomerado fue impregnado con AT. Principalmente, se registró una disminución notable, tanto absorción de agua como el hinchamiento, por parte de los aglomerados de CA-BSPC-I, llegando a los requerimientos establecidos por la Norma ANSI A208.1 para uso en ambiente exterior con mojado ocasional. El aceite benefició a las placas de cáscara de arroz, actuando como barrera frente al mojado con agua y mejorando, a su vez, algunas propiedades mecánicas (MOR e IB) respecto de los aglomerados sin impregnar.

Dados los resultados obtenidos en los ensayos en función del tiempo, podemos afirmar que las propiedades mecánicas de los aglomerados de CA-BSPC-I se mantuvieron dentro del rango en que pueden ser aplicables, aun cuando la humedad en el ambiente es elevada.

Los aglomerados producidos y estudiados combinan buenas propiedades mecánicas y una mejora notable en la resistencia al agua al ser impregnados con AT. Además, son productos de bajo impacto tanto ambiental como para la salud de los usuarios y son estables en condiciones de humedad ambiente extrema, al menos durante un lapso de tres meses.

## ***4.2. Trabajos futuros***

Para complementar la mejora en cuanto a la absorción de agua, sería importante controlar el ataque de microorganismos y hongos sobre los aglomerados, utilizando para ello un modificador antimicrobiano y/o antifúngico y así poder aumentar aún más la durabilidad.

Se evaluará el empleo de un agente de entrecruzamiento en la formulación del adhesivo a fines de reducir los tiempos de procesamiento y así lograr costos menores a los producidos comercialmente y tener un producto competitivo a futuro.

## *PUBLICACIONES*

---

Ciannamea, E.M., Chalapud, M., Herdt, M., Martucci, J.F., Ruseckaite, R.A., Stefani, P.M. Aglomerados de cáscara de arroz y proteína de soja: mejora de la resistencia a la humedad utilizando recubrimientos biogénicos. COMAT 2018 (7° Conferencia Internacional de Materiales Compuestos).

## REFERENCIAS

---

1. Asdrubali, F., D'Alessandro, F., Schiavoni, S. (2015). A review of unconventional sustainable building insulation materials. *Sustainable Materials and Technologies* 4 (2015) 1–17.
2. Brown V.J., (2005). Better Bonding with Beans, *Environmental Health Perspectives*, *Environews* 113: pp. A538-A541.
3. Cassens, D.L., Johnson, B.R., Feist, W.C., De Groot, R.C., 1995. Selection and Use of Preservative-treated Wood Forest Products Society Publication. No. 7299, Madison, WI.
4. Ciannamea, E.M., Stefani, P.M., Ruseckaite, R.A. (2010). Medium-Density Particleboards from Modified Rice Husks and Soybean Protein Concentrate-Based Adhesives. *Bioresource Technol* 101: 818 – 825.
5. Ciannamea, E.M., Martucci, J.F., Stefani, P.M., Ruseckaite, R.A. (2012). Bonding Quality of Chemically –Modified Soybean Protein Concentrate – Based Adhesives in Particleboards from Rice Husks. *Journal American Oil Chemistry Society*, 89 (9), 1733-1741
6. Ciannamea, E.M., Marin Quintero, D., Ruseckaite, R.A., Stefani, P.M. Particleboard Based on Rice Husk: Effect of Binder Content and Processing Conditions. *Journal of renewable materials*. 5 (2017) 356-362.
7. Chao, W. Y., Lee, A. W. C. (2003). Properties of Southern Pine Wood impregnated with styrene.
8. Cheng, E., Sun, X., Karr, G.S. (2004). Adhesive Properties of Modified Soybean Flour in Wheat Straw Particleboard. *Compos Part A – Appl S* 35: 297 – 302.
9. Cheng, Q., Shaler, S. Moisture movement in wood polypropylene composites, *Eur. J. Wood Prod.* 68 (2010) 463–468.
10. Cheong, M.Y., Ooi, T.L., Ahmad, S., Yunus, W.M.Z.W., Kuang, D., 2009. Synthesis and characterization of palm-based resin for UV coating. *J. Appl. Polym. Sci.* 111, 2353–2361.
11. Chittavanich, P., Miller, K., Soucek, M.D., 2012. A photo-curing study of a pigmented UV-curable alkyd. *Prog. Org. Coat.* 73, 392–400.
12. Colombo, A., León, A.E., Ribotta, P.D. (2011) Rheological and calorimetric properties of corn-wheat-, and cassava- starches and soybean protein concentrate composites, *Starch/Stärke* 63: 83–95.

13. Deppe, H. J., Ernst, K. (2000). Taschenbuch der Spanplattentechnik, DRW, Leinfelden Echterdingen, Germany.
14. Espósito, L.H., Solaberrieta, I., Espinosa, J.P., Marín, D., Ruseckaite, R.A., Piter, J.C., Stefani, P.M. (2014) Viscosity and wettability study of soy protein adhesives modified by condensed tannin. Modalidad: Póster. 5th Workshop Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry, ECLIPSE Workshop, BIOPURFIL Workshop. 9-11 de Julio de 2014. San Sebastián, España.
15. Feist, W.C. (1990). Outdoor wood weathering and protection. In: Rowell, R.M. (Ed.), Archaeological Wood, Properties, Chemistry, and Preservation, Advances in Chemistry Series 225. Washington, DC: American Chemical Society Washington, pp. 263–298.
16. Feist, W.C. (1996). Finishing Exterior Wood. Federation Series on Coatings Technology. Blue Bell, PA: Federation of Societies for Coatings Technology.
17. Feist, W.C. (1997). The challenges of selecting finishes for exterior wood. For. Prod. J. 47 (5), 16–20.
18. Fernandes, I.J., Sánchez, F.A.L., Jurado, J.R., Kieling, A.G., Rocha, T.L.C., Moraes, C.A.M., Sousa, V.S. (2017). Physical, chemical and electric characterization of thermally treated rice husk ash and its potential application as ceramic raw material.
19. Food and Agriculture Organization, FAO (2016). Online forestry database. Disponible en: <<http://www.fao.org>>.
20. García-Pérez, M., Chaala, A., Yang, J., Roy, C. (2001). Co-pyrolysis of sugarcane bagasse with petroleum residue. Part I: thermo-gravimetric analysis. Fuel 80, 1245–1258.
21. Gerardi, V., Minelli, F., Viggiano, D. (1998). Steam treated rice industry residues as an alternative feedstock for the wood based particleboard industry in Italy Biomass Bioenergy 14, 295-299.
22. Gulmine, J. V. y Akcelrud, L. Correlations between structure and accelerated artificial ageing of XLPE. European Polymer Journal 42, 553-562, (2006).
23. Haygreen, J.G., Bowyer, J.L. (1996). Forest products and wood science, third edition, Iowa State University Press, Iowa.
24. Hettiarachchy, N.S.; Kalapathy, U.; Myers, D. J. (1995). Am Oil Chem 1995, 72, 1461.

25. Ishak, Z.A.M., Yow, B.N., Ng, B.L., Khalil, H.P.S.A., Rozman, H.D. Hygrothermal aging and tensile behavior of injection-molded rice husk-filled polypropylene composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 81 (2001) 742–753.
26. Ioakimoglou, E., Boyatzis, S., Papapanagiotou, K., Argitis, P., Fostiridou, A., Yannovits, N. Thin-Film Study on the Oxidation of Linseed Oil in the Presence of Selected Copper Pigments. *Chem. Mater.* (1999) 11, 2013-2022.
27. Iwakiri, S. (2005). *Painéis de madeira reconstituída*. Curitiba: FUPEF, 274 p.
28. Joseph, P.V., Marcelo, S., Rabello, Mattoso, L.H.C., Kuruvilla, J., Sabu, T. Environmental effects on the degradation behavior of sisal fiber reinforced polypropylene composites, *Compos. Sci. Technol.* 62 (2002) 1357–1372.
29. Jung, S., Saraswathy, V., Karthick, S., Kathirvel, P., Kwon, S. (2018). Microstructure characteristics of fly ash concrete with rice husk ash and lime stone powder.
30. Kaboorani, A., Faezipour, M., Ebrahimi, G., Feasibility of Using Heat Treated Wood in Wood/Thermoplastic Composites, *J. Reinf. Plast. Compos.* 27 (2008) 1689–1699.
31. Kalapathy U., Hettiarachchy NS, Myers D., Rhee KC (1996). Alkali-Modified Soy Proteins: Effect of Salts and Disulfide Bond Cleavage on Adhesion and Viscosity. *J Am Oil Chem Soc* 73:1063 – 1066.
32. Lambuth, A.L. (1983), Protein adhesives for wood, wood adhesives, *Chem. and Tech.*: pp.1-30.
33. Lambuth, A.L. (1994). Protein adhesives for wood, In: Pizzi, A., Mittal, K.L. (Eds), *Handbook of Adhesive Technology*, Marcel Dekker, New York: pp. 259-282.
34. Lazzari, M. y Chiantore, O. Drying and oxidative degradation of linseed oil. *Polymer Degradation and Stability* 65, 303-313, (1999).
35. Leiva, P.H, Ciannamea E., Ruseckaite, R.A., Stefani, P.M. Medium-density particleboards from Rice Husks and Soybean Protein Concentrate. *Journal of Applied Polymer Science*, 106 (2), 1301-1306 (2007).
36. Lesar, B., Humar, M. Use of wax emulsions for improvement of wood durability and sorption properties. *Eur. J. Wood Prod.* (2011) 69: 231–238.
37. Li, X., Cai, Z., Winandy, J. E., and Basta, A. H. (2010). “Selected properties of particleboard panels manufactured from rice straws of different geometries.” *Bioresour. Technol.*, 101(12), 4662–4666.

38. Liu, Y., Li, K., (2002). Chemical Modification of Soy Protein for Wood Adhesives, *Macromol. Rapid Commun* 23: pp. 739-742.
39. Li, Z., Wang, J., Cheng, L., Gu, Z., Hong, Y., Kowalczyk, A. (2014). Improving the performance of a starch-based wood adhesive by using sodium dodecyl sulfate. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 99, pp. 579-583.
40. Mallégo, J., Lemaire, J. y Gardette, J. L. Drier influence on the curing of linseed oil. *Progress in Organic Coatings* 39, 107-113, (2000).
41. Mansaray, G., Ghaly, A.E. (1998). Thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere. *Biores. Technol.* 65, 13–20.
42. Marin, D., Vecchio, A., Ludueña, L.N., Fasce, D., Alvarez, V.A., Stefani, P.M. Revalorization of Rice Husk Waste as a Source of Cellulose and Silica, *Fibers & Polymers* 16 (2015) 285-293
43. Markets and Markets, (2012). Building Thermal Insulation Market — By Material (Wool Insulation, Plastic Foams and Others) and Application (Roof, Wall and Floor) — Global Trends and Forecasts (2011–2016).
44. Mendes, R.F., Mendes L.M., Serio Abranches, R.A., Cavalcante dos Santos, R., Guimarães Júnior, J.B. (2010). Particleboards produced with sugar cane bagasse and Eucalyptus wood. *Sci. For.*, Piracicaba, v. 38, n. 86, p. 285-295.
45. Mgbemene, C., Rosenkranz, A., Pichelin, F., Lehmann, M., Job, C., Kimeng, H., Mustapha, S., Nduka, O. (2013). Feasibility Study on the Production of Particleboard from Maize Cobs, Rice Husks, and Groundnut Shells Using Acacia Mimosa Tannin Extract as the Bonding Adhesive. *American Society of Civil Engineers*. 10.1061/(ASCE)AE.1943-5568.0000135.
46. Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca de la Nación (2015).
47. Mo, X., Cheng, E., Wang, D., Susan Sun, X. (2003). Physical properties of medium-density wheat straw particleboard using different adhesives. *Industrial Crops and Products* 18 (2003) 47-53.
48. Mo, X., Hu, J., Susan Sun, X., Ratto, J.A. (2001). Compression and tensile strength of lowdensity straw-protein particleboard. *Industrial Crops and Products* 14 (2001) 1–9.
49. Mosiewicki, M. A., Rojas, O., Sibaja, M. R., Borrajo, J. y Aranguren, M. I. Aging study of linseed oil resin/styrene thermosets and their composites with wood flour. *Polymer International* 56, 875-881, (2007).

50. Ndazi, B.S., Karlsson, S., Tesha, J.V., Nyanumwa, C.W., 2007. Chemical and physical modifications of rice husks for use as composite panels. *Compos. Part A* 38, 925–935.
51. Nemli, G., Ors, Y.H., Kalaycioglu, H. (2005). The choosing of suitable decorative surface coating material types for interior types for interior end use applications of particleboard, *Constr. Build. Mate.* 19: pp. 307-312.
52. Nemli, G. (2006). Evaluation of mechanical, physical properties and decay resistance of particleboard made from particles impregnated with *Pinus brutia* bark extractives.
53. Noah, J. N., Foudjet A. (1988). Wood-polymer composites from some tropical hardwoods.
54. Park, B-D., Wi, S.G., Lee, K.H., Singh, A.P., Yoon, T-H, Kim, Y-S. *Biomass Bioenerg.* (2003), 25, 319.
55. Prasittisopin, L. (2009). A new method of making particleboard with a Formaldehyde-free soy-based Adhesive. MS thesis. Oregon State University.
56. Piter, J.C., Cotrina, A.D., Sosa Zitto, M.A., Stefani, P.M., Torrán, E.A. Determination of strength and stiffness characteristic values in glued laminated beams of Argentinean *Eucalyptus grandis* according to European standards”, *Holz als Roh- und Werkstoff*, 65(2007) 261-266.
57. Pizzi, A. (2017) Handbook of adhesion technology.
58. Rangaraj, S.V., Smith, L.V. Effects of moisture on the durability of a wood/thermoplastic composite, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 13 (2000) 140–161.
59. Rao, R.M., Balasubramanian, N., Chanda, M. Factors affecting moisture absorption in polymer composites, Part I: influence of internal factors, in: *Environmental Effects on Composites Materials*, 3, 1988, pp. 75–87.
60. Ruseckaite, R.A., Jimenez, A. (2003). Thermal degradation of mixtures of polycaprolactone with cellulose derivatives. *Polym. Degrad. Stabil.* 81, 353–358.
61. Schönemann, A., Edwards, H. G. M. Raman and FTIR microspectroscopic study of the alteration of Chinese tung oil and related drying oils during ageing. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 400, 1173-1180, (2011).
62. Sherwin, E. R. Oxidation and antioxidants in fat and oil processing. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 55, 809-814, (1978).
63. Subramanian, R. V. (1983). The adhesive system, pp. 137-188.

64. Stefani, P.M., Garcia, D., Lopez, J., Jimenez, A. (2005). Thermo-gravimetric analysis of composites obtained from sintering of rice husk–scrap tire mixtures. *J. Therm.Anal. Calorim.* 81, 315–320.
65. Stefani, P.M., Desirello, C., Cerini, S., Charandía, R. (2005). Aglomerados de media densidad obtenidos a partir de mezclas de cáscara de arroz y viruta de madera. SAM/CONAMET 2005 – MEMAT 2005, Mar del Plata.
66. Stefani, P.M., Ruseckaite, R.A. (2007). Aplicación de adhesivos de soja para aglomerados basados en residuos agroindustriales. *A&G 6*, Tomo XVII, Vol. 1.
67. Sun X.S., Bian K. (1999). Shear strength and water resistance of modified soy protein adhesives. *J American Oil Chem. Society* (76) 977 - 980.
68. Tukey, J. W. (1949). Comparing individual means in the analysis of variance. *Biometrics*, 5:99-114.
69. Wang, D., Sun, X.S. (2002). Low density particleboard from wheat straw and corn pith. *Industrial Crops and Products* 15, 43–50.
70. Wescott, J.M.; Frihart, C.R. (2004). Competitive Soybean Flour/Phenol-formaldehyde adhesives for oriented strandboard in 38th Internatinal Wood Composites Symposium Proceedings, Tichy,R.J.; Yamada, V., Eds.; Pullman, WSU, pp 199.
71. Williams, R.S., Knaebe, M.T., Feist, W.C. (1996). *Finishes for Exterior Wood: Selection, Application, and Maintenance*. Madison, WI: Forest Products Society. Publication No. 7291.
72. Wool, R.P., Sun X.S. (2005). *Biobased Polymers and Composites*, Burlington: Elsevier Academic Press; pp. 301.
73. Xie, Y., Krause, A., Militz, H., Mai, C. (2006). Coating performance of finishes on wood modified with an n-methylol compound. *Progress in Organic Coatings* 57 (4), 291–300.
74. Youngquist, J.A. (1999). Wood-based Composites and Panel Products, *Wood Handbook*: pp. 10-1 - 10-31.
75. Zhang, Y., Ding, L., Gu, J., Tan, H., Zhu, L. (2015). Preparation and properties of a starchbased Wood adhesive with high bonding strength and water resistance. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 115, pp. 32-37.