



**TEC** | Tecnológico  
de Costa Rica

**Instituto Tecnológico de Costa Rica**  
**Escuela de Ingeniería Forestal**

**“Efecto de la adición de micro-nanocelulosa cristalina en adhesivos y su  
aplicación en aglomerados de madera de especies forestales tropicales”**

**Trabajo final de graduación para optar por el título de  
Maestría en Ciencias Forestales con el grado académico de  
Maestría**

**Priscilla Rigg Aguilar**

**Cartago 2018**

## Índice general

i. Agradecimientos .....	vii
ii. Introducción general .....	1
1. Capitulo 1	
Micro-nanocelulosa extraída del tallo de piña (Ananas comosus) y su aplicación en los adhesivos para madera polivinil acetato y urea formaldehido.....	7
1.1 Resumen.....	7
1.2 Abstract .....	8
1.3 Materiales y métodos .....	9
1.3.1 Extracción de celulosa y microcelulosa cristalina (MCC) del tallo de la piña .....	9
1.3.2 Extracción de micro-nanocelulosa cristalina (MNC) .....	9
1.3.3 Materiales.....	11
1.3.4 Preparación de los adhesivos con MNC .....	11
1.3.5 Caracterización de la micro-nanocelulosa y adhesivos .....	12
1.3.6 Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	12
1.3.7 Espectroscopia infrarroja (FTIR).....	14
1.3.8 Observaciones en Microscopio de Transmisión Electrónica (TEM), Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).....	14
1.3.9 Viscosidad de los adhesivos.....	15
1.4 Resultados y discusión.....	16
1.4.1 Análisis de estabilidad térmica (TGA) .....	16
1.4.2 Espectroscopia Infrarroja (FTIR).....	25
1.4.3 Análisis de imágenes de microscopia .....	27
1.4.4 Viscosidad.....	29
1.5 Conclusiones .....	30
2. Capitulo 2	

Efectos de la adición de nanocelulosa cristalina (NCC) en dos adhesivos para madera y su aplicación en aglomerados de tres especies tropicales .....	32
2.1 Resumen.....	32
2.2 Abstract .....	33
2.3 Materiales y métodos .....	34
2.3.1 Materiales.....	34
2.3.2 Efecto de la nanocelulosa cristalina (NCC) en adhesivos para madera.....	35
2.3.3 Selección de la concentración óptima de NCC.....	35
2.3.3.1 Preparación de los adhesivos con NCC .....	35
2.3.3.2 Resistencia de la unión (RU) .....	36
2.3.4 Efecto de NCC en bloques aglomerados para tarima europea.....	36
2.3.4.1 Elaboración de bloques .....	36
2.3.4.2 Cohesión interna .....	37
2.3.4.3 Resistencia a la extracción de clavos .....	39
2.3.4.4 Absorción de agua.....	39
2.4 Análisis estadístico.....	40
2.5 Resultados y discusión.....	40
2.5.1 Resistencia de la unión (línea de cola).....	40
2.5.2 Resistencia a la extracción de clavos .....	42
2.5.3 Cohesión interna .....	44
2.5.4 Absorción de agua.....	47
2.6 Conclusiones .....	49
iii. Conclusiones generales.....	49
iv. Recomendaciones .....	51
v. Referencias generales.....	52

## Índice de figuras

Figura 1. Proceso general de producción del hidrogel de NCC a partir de celulosa del tallo de piña.....	10
Figura 2. Curvas de TGA (a, b) y DTG de los diferentes procesos (c, d) de los adhesivos PVAc y UF con diferentes concentraciones de MNC. ....	16
Figura 3. Curvas de ajuste de los procesos de descomposición de la MNC.....	18
Figura 4. Espectroscopia infrarroja (FTIR) de la MNC y del adhesivo PVAc con diferentes concentraciones de MNC.....	26
Figura 5. Espectroscopia infrarroja (FTIR) de la MNC y del adhesivo UF con diferentes concentraciones de MNC.....	26
Figura 6. Imágenes de: (a) Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), (b) Microscopio de Transmisión Electrónica (TEM), y (c) Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) de las fibras de la MNC.....	28
Figura 7. Imágenes de Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) del adhesivo UF testigo (a), con 0,5% de MNC (b) y 1% de MNC (c). ....	29
Figura 8. Viscosidad de los adhesivos PVAc y UF con 3 concentraciones de MNC (0%, 0,5%, 1%).....	30
Figura 9. Proceso de elaboración de los bloques para tarima europea (aglomerados). ....	37
Figura 10. Patrones de corte para obtención de muestras para pruebas (a) cohesión interna, (b) absorción de agua, (c) tensión perpendicular (madera sólida), (d-e) extracción de clavos. ....	38
Figura 11. Resistencia a la fuerza de cizallamiento para las especies <i>V. ferruginea</i> , <i>C. alliodora</i> y <i>G. arborea</i> adheridas con los adhesivos PVAc y UF con tres concentraciones de NCC. Leyenda: Valores entre paréntesis corresponden a la desviación estándar. ....	40

## Índice de tablas

Tabla 1. Temperaturas y masa remanente de los diferentes procesos de descomposición de los adhesivos PVAc y UF con diferentes concentraciones de MNC.....	21
---	----

Tabla 2. Valores de factor de entropía, energía de activación, y coeficiente de correlación de la cinética de descomposición de los adhesivos PVAc y UF con diferentes concentraciones de MNC.....	23
Tabla 3. Resistencia a la extracción de clavos de los bloques de madera sólida y aglomerados de las especies <i>V. ferruginea</i> , <i>C. alliodora</i> y <i>G. arborea</i> adheridos con los adhesivos PVAc y UF con dos concentraciones de NCC. ....	43
Tabla 4. Cohesión interna-tensión perpendicular de los bloques de las especies <i>V. ferruginea</i> , <i>C. alliodora</i> y <i>G. arborea</i> adheridos con los adhesivos PVAc y UF con dos concentraciones de NCC.....	45
Tabla 5. Absorción de agua de los bloques de las especies <i>V. ferruginea</i> , <i>C. alliodora</i> y <i>G. arborea</i> adheridos con los adhesivos PVAc y UF con dos concentraciones de NCC. ....	48

Esta tesis de graduación ha sido aceptada por el Tribunal Evaluador de la Escuela de Ingeniería Forestal y Escuela de Química del Tecnológico de Costa Rica y aprobada por el mismo como requisito parcial para optar por el grado de Maestría

**Efecto de la adición de micro-nanocelulosa cristalina en adhesivos y su aplicación en aglomerados de madera de especies forestales tropicales**

**Miembros del Tribunal Evaluador**



Roger Moya Roque, Dr.

Director de tesis

Escuela de Ingeniería Forestal, TEC



Freddy Muñoz Acosta, Dr.

Lector de tesis

Escuela de Ingeniería Forestal, TEC



Ricardo Starbird Pérez, Dr.

Lector de tesis

Escuela de Química, TEC



Fabio Araya Carvajal, Dr.

Lector de tesis

Escuela de Química, TEC



Priscilla Rigg Aguilar

Estudiante de Maestría en Ciencias Forestales

## **i. Agradecimientos**

A mi familia por todo el apoyo incondicional.

Al Ph. D. Roger Moya Roque, tutor de tesis, por su acompañamiento, confianza y guía durante el trabajo.

Al personal del CIF, del Laboratorio de Maderas, CEQIATEC y Laboratorio Institucional de Microscopia del TEC por la colaboración y la ayuda brindada en el proceso.

A todos los profesores de la carrera de Ingeniería Forestal que han sido parte de mi proceso de aprendizaje.

Al personal de LANOTEC por la colaboración y oportunidad de compartir y aumentar los conocimientos del trabajo.

A la Vicerrectoría de Investigación y Extensión y a la Unidad de Posgrado del TEC por el apoyo económico brindado a través de la Beca de Estudiante Asistente Especial de Investigación de Posgrado.

A todas las personas que colaboraron de una u otra manera en el desarrollo de este proyecto.

## ii. Introducción general

La celulosa es el compuesto orgánico más abundante del planeta (Li et al, 2009; Maepa et al, 2015; Thakur, Thakur & Gupta, 2013), es un biopolímero de fórmula  $[C_6H_{10}O_5]_n$  (Li et al, 2009) y su unidad repetitiva es la celobiosa (Lavoine, Desloges, Dufresne & Bras, 2012; Liew et al, 2015). Es uno de los pocos polímeros formado naturalmente ya que es sintetizado por todas las plantas junto con otros componentes también importantes como lignina, hemicelulosas y ceras (Li et al, 2009; Morán, Álvarez, Cyras & Vázquez, 2008). La celulosa se localiza en todas las partes de las plantas, sin embargo, su mayor concentración es en el tallo (Lavoine et al, 2012; Morán et al, 2008), cuya función principal es brindar estructura y sostén a la planta (Morán et al, 2008). Este material es biosintetizado en forma de microfibras con dominios amorfos y cristalinos, con grupos O-H presentes que permiten la unión por puentes de hidrógeno entre las moléculas (de Souza Lima & Borsali, 2004; Lavoine et al, 2012). Las zonas amorfas presentan fibras con orientación al azar, mientras que la zona cristalina presenta una mayor organización de las fibras, lo que le confiere mayor densidad y, por ende, mayor resistencia (Li et al, 2009).

Recientemente la celulosa, justo por su carácter de material renovable y sus características físicas y químicas, ha tomado gran interés en el desarrollo de materiales en las últimas décadas (Maepa et al, 2015; Poletto, Ornaghi & Zattera, 2014). La celulosa presenta dimensiones de 20 micras de diámetro con 100-400 micras de largo, por lo cual se puede extraer productos como celulosa microfibrilada (CMF) y nanocelulosa cristalina (NCC) (Morán et al, 2008).

En el caso de la CMF se extrae de forma mecánica mediante métodos como la homogenización y microfluidización (Benhamou, Kaddami, Magnin, Dufresne & Ahmad, 2015), estos métodos utilizan suspensiones de pulpa de diferentes fuentes (Henriksson, Henriksson, Berglund & Lindström, 2007; Spence, Venditti, Rojas, Habibi & Pawlak, 2011). Ellos consisten en la desfibrilación de la celulosa por medio del paso de la misma por válvulas donde se aplica altas presiones, además existen procesos de molienda, que utilizan estructuras giratorias con tasas de cizallamiento altas para descomponer la celulosa en



microfibras con dimensiones entre 20-60 nm de diámetro y varias micras de largo (Lavoine et al, 2012; Vanhatalo, Lundin, Koskimäki, Lillandt & Dahl, 2016; Zimmermann et al, 2006).

En tanto que la NCC se extrae mediante métodos químicos que constan de varias etapas; la materia prima es triturada y tratada con químicos alcalinos para eliminar componentes como lignina y hemicelulosas (Ng et al, 2015). En esta etapa no se eliminan todos los componentes no celulósicos, por esto se aplican otros tratamientos como el blanqueado para eliminar completamente restos de materiales adheridos a la celulosa (Johar, Ahmad y Dufresne, 2012). Como último paso para obtener nanocristales de celulosa es necesario aplicar hidrólisis ácida, la cual permite la ruptura de las zonas amorfas dentro de las fibras de celulosa dejando solo las zonas cristalinas, ya que los dominios amorfos dentro de la celulosa presentan cinéticas de hidrólisis más rápidas que las zonas cristalinas, actuando como puntos de división dentro de las fibras durante el proceso de hidrólisis (Dufresne, 2008), disminuyendo el largo de micro a nanoescala (Johar et al, 2012) con dimensiones de 15-20 nm de diámetro y largos de 200-500 nm (Li et al, 2009). Estos tratamientos afectan las características de las fibras de celulosa (Kargarzadeh et al, 2012; Mondragon et al, 2014), debido a que el proceso se adapta según la fuente de celulosa y las dimensiones dependen de factores como la temperatura, concentración del ácido, la materia prima y del tiempo (Dufresne, 2008), este último es de importancia ya que procesos muy largos descomponen completamente el material, mientras que periodos cortos producen aglomerados de fibras muy largas (Habibi, Lucia & Rojas, 2010; Lavoine et al, 2012; Li et al, 2009).

Los materiales más destacados para la extracción de NCC son los residuos de cultivos anuales, ya que se encuentran en abundancia, son biodegradables y poco utilizados (Dos Santos, Neto, Silvério, Martins, Dantas & Pasquini, 2013; Neto, Silvério, Dantas y Pasquini, 2013; Draman, Daik & Mohd, 2016). Diversos autores han estudiado la NCC extraída de maíz, trigo, arroz, coco, banano, soya (Maepa et al, 2015; Neto et al, 2013), además de algodón (Draman et al, 2016; Ibrahim, Hussin & Al-Obaidi, 2015; Morais, de Freitas Rosa, Nascimento, do Nascimento & Cassales, 2013; Satyamurthy & Vigneshwaran, 2013) jute, hojas de piña (Abraham et al, 2011; Camacho et al, 2017; Cherian et al, 2010; Dos Santos et al, 2013; Draman et al, 2016), sisal (Morán et al, 2008), mazorca de maíz (Silvério, Neto, Dantas & Pasquini, 2013), bagazo de caña (Li et al, 2012; Mandal & Chakrabarty, 2011),

palma (Haafiz, Hassan, Zakaria & Inuwa, 2014) y fibras de árboles (Beck-Candanedo, Roman & Gray, 2005; Chen et al, 2011; Morelli, Marconcini, Pereira, Bretas & Branciforti, 2012). Los primeros materiales presentan altas concentraciones de celulosa en comparación con otras materias primas como las maderas (Poletto et al, 2014).

La CMF y la NCC han sido estudiadas y utilizadas como refuerzos y rellenos en diferentes polímeros (Poletto et al, 2014), esto debido a sus propiedades de resistencia dada por su naturaleza cristalina (Atta-Obeng, Via, Fasina, Auad & Jiang, 2013), bajo peso molecular y biodegradabilidad (Liew et al, 2015). Estos materiales se han establecido como una alternativa sostenible para otro tipo de materiales (vidrio-fibras de carbón), y han sido utilizadas en ingeniería, por ejemplo, en partes para automóviles, embalaje, productos para construcción, medicina y bioenergía (Bismarck et al, 2002). Además de su aplicación en la industria de papel, aumentando la calidad del producto final (Tajvidi, Gardner & Bousfield, 2016).

Por otra parte, la fruta de piña (*Ananas comosus*) es extraída de un cultivo anual con una producción alrededor de 24,8 millones de toneladas anuales (Darnaudery, Fournier & Lechaudel, 2016; Dos Santos et al, 2013; Draman et al, 2016). No obstante, un inconveniente de este cultivo es que durante la producción hay un aumento en la cantidad de residuos, ya que las hojas, tallos o corona y cáscara de la fruta no son aprovechados (Liu, Liu, Fan & Kuang, 2013; Rattanapoltee & Kaewkannetra, 2014). Este aumento de los residuos ha provocado una búsqueda de información que permita dar un mejor uso y generar un alto rendimiento de la materia prima en el cultivo de la piña (Dos Santos et al, 2013; Draman et al, 2016).

Las hojas de piña (residuo generado en mayor cantidad) son el subproducto más estudiado de la piña, poseen altos contenidos de celulosa (75-80%) y bajos contenidos de lignina (3-4%) (Cherian et al, 2011). Las fibras presentan forma de cinta y son obtenidas luego de remover los tejidos epidérmicos de la hoja (Cherian et al, 2010). Posee baja densidad y ángulo microfibrilar bajo (Mishra, Mohanty, Drzal, Misra & Hinrichsen, 2004) lo que confiere de propiedades mecánicas adecuadas a las fibras (Witayakran & Tanpichai, 2016). Esto lo hace un material prometedor para obtener nanocelulosa mediante hidrólisis ácida con

propiedades adecuadas de refuerzo, dimensiones entre los 5-55 nm de diámetro (Camacho et al, 2017; Cherian et al, 2010) y presenta alta cristalinidad después del tratamiento con ácido (Abraham et al, 2011). Estas características de resistencia permiten su aplicación en materiales poliméricos (Camacho et al, 2017; Dos Santos et al, 2013, Draman et al, 2016; Jose, Salim & Ammayappan, 2016). En tanto que otras partes como el tallo de la piña han sido poco estudiadas.

Por otro lado, la madera es un material renovable, por sus características de resistencia estructural compite contra otros materiales no renovables, ya que, en proporción a su peso, presenta alta durabilidad y resistencia (Tsoumis, 2013). Pero al igual que se presenta en muchas materias primas, se estima que más de un 40% de la materia prima en procesos industriales se convierte en residuos que no son utilizados adecuadamente, en especial en los países en desarrollo como Costa Rica (Gaitán-Álvarez, Moya, Rodríguez-Zúñiga & Puente-Urbina, 2017; Steubing, Zah, Waeger & Ludwig, 2010). Sin embargo, algunos aprovechamientos de los residuos se presentan en algunas industrias que emplean las astillas como materia prima para otros productos como los aglomerados (Atta-Obeng, 2011; Pirayesh & Khazaeian, 2012; Thakur, Thakur, Raghavan & Kessler, 2014; Walker, 2006) o en la producción de energía (Shemfe, Gu & Ranganathan, 2015; You, Tao, Graziano & Snyder, 2012).

En el caso de los aglomerados, estos son artículos fabricados por unión de partículas o fibras, con diferentes dimensiones según el producto (Rowell, 2012). Estos productos poseen en la mayoría de los casos mejores propiedades que la madera sólida. Las partículas son humedecidas con rellenos o adhesivos que aumentan su resistencia y unión interna, siendo adheridas mediante presión térmica (Ayrilmis, Benthien & Thoemen, 2012; Salari, Tabarsa, Khazaeian & Saraeian, 2013). Existen desde los tableros de mediana densidad (MDF) que son tableros con partículas de dimensiones entre 0,3 mm y 8 mm (Ciannamea, Stefani & Ruseckaite, 2010), los tableros de partículas o paneles (0,25 mm–20 mm) (Granero et al, 2013), tableros de fibras orientadas (OSB) compuestos por tiras de madera entre 10 mm x 15 mm x 1 mm (Salari et al, 2013) hasta tableros contrachapados, los cuales se componen de chapas de madera superpuestas que distribuyen las tensiones de la fibra de forma perpendicular, presentando alta rigidez (Lakreb, Bezzazi & Pereira, 2015; Navarro, 2013).

Las densidades finales oscilan entre los 0,6 y 0,7 gcm<sup>-3</sup> (Rangel, Moreno, Trejo & Valero, 2017). Estos productos son utilizados generalmente para construcción en interiores, muebles y como aislantes acústicos y térmicos (Lakreb et al, 2015; Navarro, 2013). Además, se han estudiado otras opciones de productos como los bloques para tarimas a partir de residuos como una opción para dar un uso óptimo a los residuos de la madera (Kain, Heinzmann, Barbu & Petutschnigg, 2013).

En las industrias de aglomerados, se ha implementado el uso de materiales de refuerzo y protección en los adhesivos con la finalidad de aumentar las propiedades mecánicas o de desempeño (Aydemir, 2014; Ayrilmis et al, 2012; Chaabouni & Boufi, 2017; Mahrtdt et al, 2016; Moya, Rodríguez-Zúñiga y Vega-Baudrit, 2015a; Moya, Rodríguez-Zúñiga, Vega-Baudrit y Álvarez, 2015b). Varios estudios han mostrado que agregar celulosa, en la modalidad de NCC o CMF, a los dos adhesivos más importantes utilizado en este tipo de industria (UF y PVAc) mejora el desempeño de la resistencia del adhesivo (Aydemir, 2014; Ayrilmis, Kwon, Lee, Han & Park, 2016; Chaabouni & Boufi, 2017; Mahrtdt et al, 2016; Kwon, Lee, Ayrilmis & Han, 2015; Thakur & Singha, 2010). Por ejemplo, la aplicación de NCC ha mostrado aumentar la resistencia de las uniones dentro de los aglomerados mejorando la unión interna de los tableros con UF (Veigel, Rathke, Weigl & Gindl-Altmutter, 2012), además de aumentar la resistencia a la cizalladura del PVAc (Geng, Haque & Oksman, 2016; Kaboorani et al, 2012).

En Costa Rica, casi un 50% de la producción nacional se destina para la elaboración de tarimas, cerca de 6 millones de tarimas al año, y entre las especies más utilizadas se encuentra la melina, laurel y botarrama (Oficina Nacional Forestal [ONF], 2017). Dos tipos de tarimas son fabricados principalmente: tipo americano y tipo europeo. El tipo de tarima europea es fabricada con una pieza de madera sólida que aproximadamente 10 cm x 10 cm y 15 cm de largo. Para las industrias este tipo de pieza es obtenida de trozas sobre 18 cm de diámetro, la cual es producida en un bajo porcentaje en las plantaciones forestales (Espinoza-Durán & Moya, 2013).

Otro inconveniente de las industrias de tarimas es que los residuos no son utilizados de forma adecuada para generar subproductos que se adapten a las necesidades del sector

(Serrano-Montero & Moya-Roque, 2012). Por ello que existe un interés en la industria nacional de elaborar un subproducto como los bloques o tacos para tarima tipo europea a partir de residuos forestales utilizando los principales residuos de la industria de la madera y el cultivo de la piña, extrayendo nanocelulosa. De esta forma se vislumbra como una opción para dar un uso óptimo a los residuos forestales, además de dar un valor agregado al subproducto añadiendo nanocelulosa.

En este sentido, diversos estudios han analizado la aplicación de nanopartículas en la formulación de adhesivos, y se ha encontrado resultados prometedores (Ahmad et al, 2010; Moya et al, 2015a; Moya et al, 2015b). No obstante, no se han encontrado estudios a la fecha de la adición de nanocelulosa en adhesivos para madera con la finalidad de fabricar productos de especies tropicales. Por tanto, el objetivo del presente estudio fue caracterizar micro-nanocelulosa (MNC) y su aplicabilidad en dos concentraciones, 0,5% y 1 % como aditivo en dos adhesivos para madera, polivinil acetato (PVAc) y urea formaldehído (UF). Se estableció otro objetivo adicional de evaluar la aplicación de 1% de nanocelulosa cristalina (NCC) en dos adhesivos para madera (PVAc y UF) utilizados comúnmente para madera en Costa Rica y su idoneidad en la fabricación de bloques aglomerados para tarima tipo europea elaborados de tres especies arbóreas tropicales *Vochysia ferruginea*, *Cordia alliodora* y *Gmelina arborea* y su comparación con bloques de madera sólida. Como objetivos específicos se presentan:

- Caracterizar la micro-nanocelulosa extraída del tallo de la piña.
- Caracterizar los adhesivos polivinil acetato y urea formaldehído con 0%, 0,5% y 1% de micro-nanocelulosa.
- Evaluar la resistencia en la línea de cola de los adhesivos polivinil acetato y urea formaldehído con 0%, 0,5% y 1% de nanocelulosa cristalina (NCC).
- Caracterizar el desempeño físico-mecánico de bloques aglomerados para tarima tipo europea con y sin NCC en comparación con madera sólida.

## 1. Capítulo 1

### Micro-nanocelulosa extraída del tallo de piña (*Ananas comosus*) y su aplicación en los adhesivos para madera polivinil acetato y urea formaldehído

#### 1.1 Resumen

El objetivo del presente estudio fue caracterizar micro-nanocelulosa (MNC) extraída del tallo de la piña por hidrólisis ácida. Fue mostrada la aplicabilidad de la MNC en dos concentraciones, 0,5% y 1 % como aditivo en dos adhesivos para madera, polivinil acetato (PVAc) y urea formaldehído (UF). La MNC como los adhesivos fueron caracterizados por Análisis Termogravimétrico (TGA), Espectroscopia Infrarroja (FTIR), Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), Microscopio de Transmisión Electrónica (TEM), Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) y viscosidad. El TGA de la MNC mostró tres procesos de descomposición (de 169-252 °C, de 199-282 °C y entre 37-693 °C). El análisis de FTIR mostró la presencia de señales características de la celulosa. El SEM muestra fibras de celulosa de tamaños entre 4 y 20  $\mu\text{m}$  de diámetro y 200  $\mu\text{m}$  de largo, mientras que en las imágenes TEM y AFM se reflejan fibras de 2-30 nm de diámetro y 200nm de largo. Cuando la MNC se agrega a los adhesivos, se observa un aumento en la estabilidad térmica en el adhesivo PVAc con 0,5% de MNC y en el adhesivo UF con 1% de MNC. El FTIR muestra señales de la MNC en los adhesivos, además las imágenes TEM muestra buena dispersión de la MNC en el adhesivo. La viscosidad es disminuida en el adhesivo PVAc de 40 a 15 Pa s y en el adhesivo UF de 35 a 20 Pa s en el punto inicial.

**Palabras clave:** micro-nanocelulosa, adhesivos para madera, especies tropicales, tallo de piña.

# **Micro-nanocellulose extracted from pineapple stem (*Ananas comosus*) plant and its application in polyvinyl acetate (PVAc) and urea-formaldehyde (UF) adhesives for wood**

## **1.2 Abstract**

The aim of this study was to characterize micro-nanocellulose (MNC) extracted from pineapple stem by acid hydrolysis. The MNC was tested in two concentrations, 0,5% and 1,0% in two wood adhesives: polyvinyl acetate (PVAc) and urea formaldehyde (UF). The pure MNC and the adhesives with MNC were characterized by Thermogravimetric Analysis (TGA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and viscosity. TGA showed three different decomposition processes from pure MNC: between 169-252 °C, between 199-282 °C and between 37-693 °C. The FTIR analysis showed the presence of characteristic signals related to cellulose. SEM reveals cellulose fibers presented 4–20 µm in diameter and 200 nm lengths. TEM and AFM images evidenced fibers with diameters between 2-30 nm and 200 nm lengths. When MNC is added to the adhesives, there is an increment in thermal stability in the adhesive PVAc with 0.5% of MNC and in adhesive UF with 1.0% of MNC. FTIR showed signals from MNC in the adhesives, besides the TEM images show a good distribution of MNC inside the adhesive. The viscosity decreases in adhesive PVAc from 40 to 15 Pa s and there is also a decrease in adhesive UF from 35 to 20 Pas at the initial point.

**Key words:** micro-nanocellulose, wood adhesives, tropical species, pineapple stem.

### **1.3 Materiales y métodos**

#### **1.3.1 Extracción de celulosa y microcelulosa cristalina (MCC) del tallo de la piña**

La celulosa fue provista por el start up Reuti-piña y el Laboratorio de Ciencia y Tecnología de Polímeros de la Universidad Nacional (POLIUNA). En la extracción de la MCC, el tallo de la piña húmeda fue cortado en tamaños aproximados de 2 cm, se trituró para reducir su tamaño, fue secado a 80 °C hasta alcanzar una humedad del 4%. El material con un tamaño de aproximadamente 300  $\mu\text{m}$ , fue colocado en un recipiente para su posterior tratamiento. Se preparó una solución de hidróxido de sodio (NaOH) a 2,5% y se vertió en la piña triturada. Luego se le aplicó calor a una temperatura de 100°C por un periodo de 4h. Luego el material fue lavado con agua destilada hasta obtener un pH neutro, para su posterior blanqueamiento con hipoclorito de sodio (NaClO) a una concentración de 4% durante un periodo de 2 h. Seguidamente el material se lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro. Estos procesos fueron aplicados de acuerdo con el proceso descrito por Rambabu, Panthapulakkal, Sain y Dalai (2016) con modificaciones en la concentración de las disoluciones y tiempos de reacción. La MCC se obtuvo por reacción de hidrólisis química haciendo uso de una disolución de ácido clorhídrico (HCl) de concentración 2,5 N, utilizando un sistema de reflujo a una temperatura de 90°C por un periodo de 30 min para su posterior filtración y neutralización con agua destilada, esto según el proceso descrito por Gaspar et al (2014) con sus modificaciones en concentraciones y tiempos.

#### **1.3.2 Extracción de micro-nanocelulosa cristalina (MNC)**

La figura 1 muestra el proceso de extracción de MNC del tallo de piña según el proceso descrito por Oun y Rhim (2016), con modificaciones en concentraciones, equipo, tiempos de reacción. Este procedimiento consistió en el tratamiento de la MCC (extraída en el proceso anterior) con ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) al 64% a temperatura ambiente y por periodo de 1h. Mediante diálisis se llevó a un pH entre 3-5 y por tratamiento mecánico mediante uso de un ultrasónico (Amplitud 70, tiempo 10min) se obtuvo el hidrogel de MNC (0,033g  $\text{ml}^{-1}$ ,  $\text{m v}^{-1}$ ).



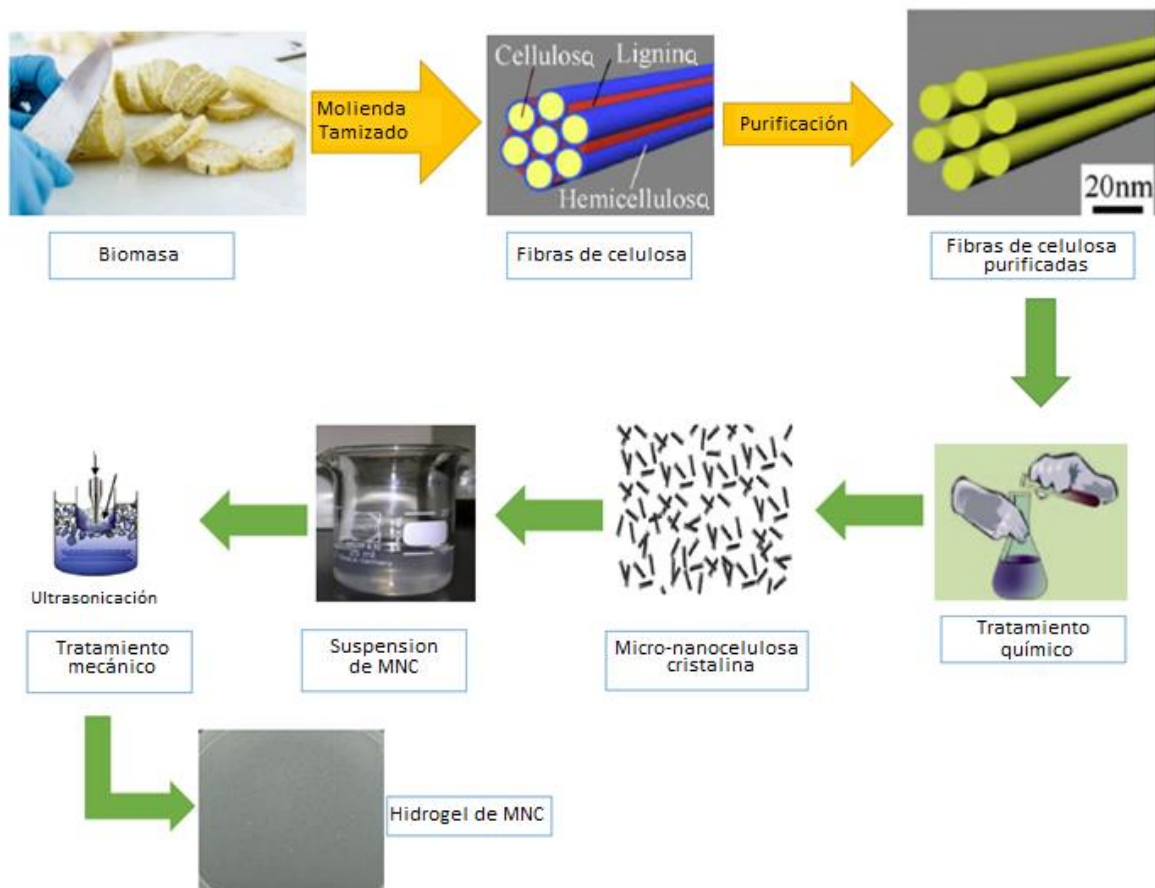


Figura 1. Proceso general de producción del hidrogel de NCC a partir de celulosa del tallo de piña (Ng et al, 2015, Aranwit & Bang, 2014).

### 1.3.3 Materiales

Se emplearon 2 tipos de adhesivos, polivinil acetato (PVAc) a base de agua marca Resistol M.R. 850, producido por Henkel Capital S.A. (<http://www.resistol.com.mx/es.html>). La descripción técnica del producto indica que la resina es PVAc disuelta en agua, con contenidos de sólidos de 54,5-55% y viscosidad entre 1600-2000 cPs. El segundo adhesivo es urea formaldehído (UF) a base agua de la marca Resina CR-560 U-F, fabricada por Química Centroamericana, Quibor, S.A. (<http://www.agroquibor.com/>). Este es un adhesivo de 4 componentes: resina (51%), agua (26%), harina de trigo como aglutinante (20%), y sulfato de amonio como catalizador (3%). La descripción técnica indica que la resina pura contiene 64-65% de contenido de sólidos y una viscosidad de 650-900 cPs. El contenido de sólidos del adhesivo completo con los 4 componentes es del 48%. Este contenido de sólidos fue determinado con una balanza térmica marca Ohaus MB45 a 105° C, mediante tres muestras del adhesivo.

### 1.3.4 Preparación de los adhesivos con MNC

Dos tipos de adhesivos para madera fueron utilizados, polivinil acetato (PVAc) y urea formaldehído (UF). La MNC fue añadida en tres concentraciones: 0% (control), 0,5% y 1% (peso peso<sup>-1</sup>), la cual fue añadida con base en el porcentaje de sólidos de cada adhesivo (55% para PVAc y 48% para UF).

La mezcla de la MNC con los adhesivos se preparó de la siguiente forma: (i) en el caso del PVAc, fue tomado 150 gramos de este adhesivo y fue colocado en un recipiente y puesto a agitar con ayuda de un agitador de cuchillas inclinadas (45°) a 1600 rpm. Luego se tomó la proporción de MNC en gel (aproximadamente 13,75 ml para la concentración 0,5% y 27,5 ml para la concentración del 1%) para la cantidad de adhesivo y se fue agregando lentamente al adhesivo. Una vez que se mezcló la MNC en el adhesivo se mantuvo la agitación durante 10 minutos. (ii) mientras que para UF, debido a que es un adhesivo de 4 componentes (resina, agua, harina y sulfato de amonio como catalizador), 76,5 g de la resina fue mezclada con 12 ml y 24 ml (0,5% y 1% respectivamente) de MNC inicialmente durante 5 minutos a 1600 rpm con ayuda de un agitador de cuchillas inclinadas (45°), luego se añade los demás

componentes (27-15 ml respectivamente de agua, 30 g harina y 4,5 ml de catalizador) y se continua la agitación durante 5 minutos adicionales.

### **1.3.5 Caracterización de la micro-nanocelulosa y adhesivos**

La MNC y los diferentes tipos de adhesivos fueron caracterizados mediante análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés), Espectroscopia Infrarroja (FTIR) y viscosidad de los adhesivos y mediante Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), Microscopio de Transmisión Electrónica (TEM) fue observada la distribución y tamaño de las partículas de MNC.

### **1.3.6 Análisis Termogravimétrico (TGA)**

La estabilidad térmica de la MNC y los dos tipos de adhesivos en las tres concentraciones de MNC fue analizada por triplicado con 6-7 mg de muestra para el análisis termogravimétrico (TGA). Para ello fue utilizado un modelo de análisis termogravimétrico TGA 5000 marca Instrument NBr. En la prueba de TGA se aplicó una tasa de calentamiento de 25 °C/min desde temperatura ambiente hasta 1000° C en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 90 mlmin<sup>-1</sup>.

Para analizar la información obtenida, primeramente, fueron desarrolladas las curvas de la masa remanente en relación con la temperatura, conocidas como curvas de degradación, luego fueron identificadas los procesos con la ayuda de la derivada del peso (DTG) con la temperatura. En estas dos curvas se identificaron los procesos presentes durante la descomposición de cada adhesivo. Las curvas de degradación y DTG fueron obtenidas mediante el software TA Instruments Universal Analysis 2000 y cada proceso fue caracterizada mediante los siguientes parámetros: temperatura inicial de degradación ( $T_i$ ), temperatura máxima de degradación ( $T_{m\acute{a}x}$ ) y temperatura final de degradación ( $T_f$ ) y el porcentaje de masa remanente a temperatura inicial ( $MR_i$ ), a temperatura máxima ( $MR_{m\acute{a}x}$ ) y a temperatura final ( $MR_f$ ).

Seguidamente fueron determinados los parámetros de la estabilidad térmica, energía de activación y factor de entropía. Para esto, los datos fueron modelados con la curva Gaussiana (Ecuación 1) y este modelo fue ajustado a la ecuación dada por el software MagicPlot para determinar las variables del modelo (Ecuación 2) (Gaitán-Álvarez, et al, 2017).

Seguidamente considerando una distribución normal y que el valor de  $c$  de la ecuación 1 es igual a la desviación estándar ( $\sigma$ ), las temperaturas inicial, máxima y final corresponden a  $x_0 \pm 3c$ , considerando que el 99,7% de la población se ubica en ese rango de valores y se sustituyen los valores de  $x_0$  y  $dx$  por los dados en el software. Por esto, la variable  $c$  es despejada por las ecuaciones 3 y 4.

$$f(x) = ae^{\frac{-(x-b)^2}{2c^2}} \quad (1)$$

$$f(x) = ae^{\frac{-\ln(2)(x-x_0)^2}{dx^2}} \quad (2)$$

$$-\frac{1}{2c^2} = -\frac{\ln(2)}{dx^2} \quad (3)$$

$$c = \frac{dx}{\sqrt{2\ln(2)}} \quad (4)$$

Donde  $a$ ,  $b$  y  $c$  son constantes reales ( $c > 0$ ),  $f(x)$  es la derivada del peso y  $x$  es la temperatura en ° C.

La determinación de la cinética de cada proceso fue calculada mediante el modelo de Doyle (Ecuación 5) (Saddawi, Jones, Williams & Wojtowicz, 2009). El modelo fue aplicado para determinar los siguientes parámetros para cada proceso de degradación de ambos adhesivos: la energía de activación, la cual es la energía necesaria para que el proceso ocurra (Menzinger & Wolfgang, 1969) y el factor de entropía, el cual es específico para cada proceso y es interpretado como la cantidad de colisiones entre las moléculas que ocurren durante el proceso (Kotz, Treichel & Townsend, 2009).

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln\left(\frac{AE}{BR}\right) - 1.0518\frac{E}{RT} - 5.33 \quad (5)$$

Donde  $\alpha$ : masa degradada, A: factor de entropía, E: energía de activación, T: temperatura.

### **1.3.7 Espectroscopia infrarroja (FTIR)**

El espectro infrarrojo fue evaluado para la MNC y los dos adhesivos con las tres concentraciones de MNC en condición seca. Para esto fue tomada una muestra del gel de MNC (aproximadamente 50 ml), y se colocó en un crisol en el horno durante 24 horas a 60 °C, la muestra seca completa fue usada para el análisis. En el caso de los adhesivos estos después de haber sido mezclados con la MNC se colocó 2 g de la mezcla en un vidrio y se dejó secar durante 72 horas, luego el material se pulverizó con un mortero y se tomó una muestra (alrededor de 2 mg) de material seco. El espectro IR fue registrado usando un Nicolet 6700 Thermoscientificen usado en modo reflectancia ATR (equipado con un cristal de diamante) en un rango entre 600-4000  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  tomando 16 escaneos. El espectro de cada una de las condiciones fue analizado mediante el programa OMNIC, y se identificaron las señales para cada muestra.

### **1.3.8 Observaciones en Microscopio de Transmisión Electrónica (TEM), Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)**

Observaciones en el TEM: En el caso de MNC en condición pura se tomó una muestra para preparar una dilución al 1,9% v v<sup>-1</sup> de MNC en agua destilada. Esta colocó en un vial en baño ultrasónico durante 15 minutos a una frecuencia de 40 kHz. Una vez preparada esta solución se tomó la muestra y se colocó, con la ayuda de una jeringa, cinco gotas sobre la grilla (recubierta con formvar) y se dejó durante 5 minutos para que la grilla retuviera la muestra. Luego la grilla se dejó secar durante 2 días y se observó en el Microscopio de Transmisión Electrónica (TEM por sus siglas en inglés). Ahí se observó la dispersión y el tamaño del material. El equipo es un Jeol JEM 2100 y las condiciones de uso fueron a una aceleración de 200 kV. Para observar la dispersión de la MNC en los adhesivos, se colocó una gota de la mezcla de cada adhesivo en papel parafina sobre dos portaobjetos, esto para obtener una lámina fina del material y se observó en TEM.

Observaciones en el AFM: Se tomó 1 ml aproximadamente de la dilución de MNC creada previamente (1,9% v v<sup>-1</sup>) y se colocó sobre una superficie de mica con ayuda de un gotero, se dejó secar durante 2 días. En esta muestra de MNC fue observada la topografía de la superficie utilizando un Asylum Research operado en el modo de golpeteo en el aire. Se

utilizaron sondas de silicio (modelo Tap150Al-G, parte posterior del voladizo cubierto con Al) con frecuencias de resonancia de 150 kHz y una constante de fuerza de 5 N m<sup>-1</sup>.

Observaciones en el SEM: El tamaño de las microfibras fue obtenido mediante un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) de marca Jeol JSM-5900 LV a un voltaje de aceleración 20kV. Una gota de la dilución preparada previamente (1,9% v v<sup>-1</sup>) fue colocada sobre un portamuestra con cinta adhesiva de carbono, se dejó secar por 3 días, y luego la muestra seca se recubrió con oro-paladio antes del análisis.

### **1.3.9 Viscosidad de los adhesivos**

La viscosidad fue evaluada para ambos adhesivos con las tres concentraciones de MNC. Las mediciones se realizaron a 20° C utilizando un reómetro híbrido Discovery HR-3 con geometría de discos paralelos de 25 mm de diámetro, con un espacio entre discos de 500 μm, y se aplicaron velocidades de cizalladura entre 0-200 s<sup>-1</sup>.

## 1.4 Resultados y discusión

### 1.4.1 Análisis de estabilidad térmica (TGA)

Los análisis TGA de la MNC pura y los adhesivos con (0,5% y 1%) y sin MNC se muestran en las figuras 2a y 2b. En la MNC pura aparecen 2 inflexiones, en los 200 °C y los 350 °C (Figura 2a y 2b). Dichas temperaturas concuerdan con los estudios de Kargarzadeh et al (2012) donde reportan temperaturas de 230 °C y 350 °C y Kumar, Negi, Choudhary y Bhardwaj (2014), el cual reporta valores de 220°C y 330°C para nanocrisales de celulosa extraídos por hidrólisis ácida de caña de azúcar y kenaf respectivamente.

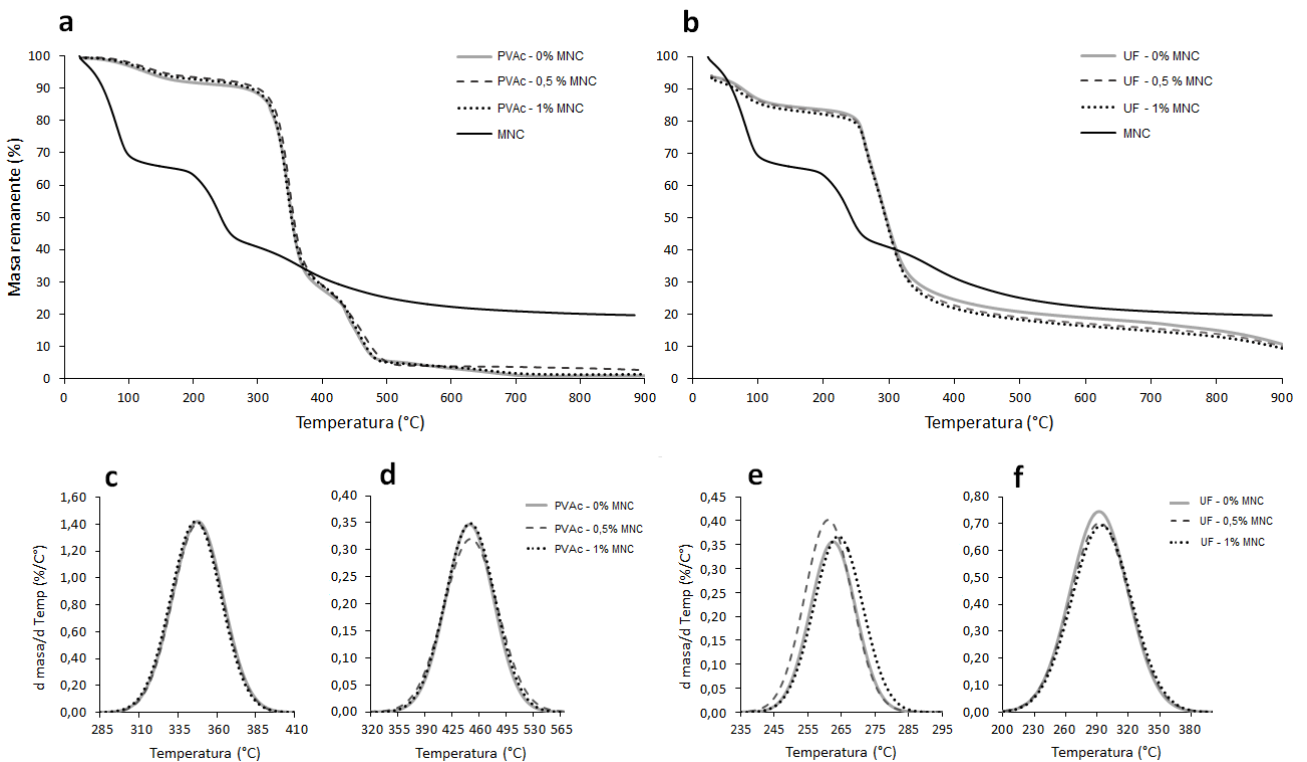


Figura 2. Curvas de TGA (a, b) y DTG de los diferentes procesos de descomposición (c, d) de los adhesivos PVAc y UF con diferentes concentraciones de MNC.

Para la MNC es posible establecer 3 curvas de ajuste (Tabla 1), correspondiente cada una de ellas a 3 procesos. El proceso 1 ocurre entre 169 °C y 252 °C, la segunda se da entre 199 °C y 282 °C, y el proceso 3 ocurre a lo largo de todo el proceso de descomposición, desde 37 °C hasta 693 °C. La temperatura de inicio de descomposición de la MNC extraída del tallo de piña

del presente estudio es menor comparada con otros estudios. Por ejemplo, Dos Santos et al (2013) reportan temperaturas iniciales de 225 °C en nanocelulosa obtenida por hidrólisis ácida de hojas de piña, Costa et al (2013) y Hammiche et al (2016) indican el inicio de la degradación de la celulosa en 210 °C para MNC extraída mediante presión a vapor de hojas de piña e hidrólisis ácida de fibras de alfa respectivamente. La disminución en la estabilidad térmica de la MNC en este estudio puede deberse a la gran área superficial de las partículas, ya que el proceso de hidrólisis promueve la disminución de la superficie de las fibras de MNC, además de la adición de grupos sulfatos durante la hidrólisis, los cuales disminuyen la estabilidad térmica de la MNC produciendo la descomposición del material a menores temperaturas (Kargarzadeh et al, 2012; Kumar et al, 2014; Roman & Winter, 2004).

En la figura 3 se aprecia las curvas de tres procesos detectadas en la MNC pura. Los productos de la degradación de la celulosa en este caso en forma de MNC, conlleva procesos de deshidratación, descomposición de uniones glucosídicas y carbonización (Kumar et al, 2014; Shahabi-Ghahafarrokhi, Khodaiyan, Mousavi & Yousefi, 2015). Por otra parte, se reporta que la nanocelulosa obtenida por medio de hidrólisis ácida incorpora grupos sulfatos superficiales a las cadenas de nanocelulosa por efecto del ácido sulfúrico de la hidrólisis (Chen, Liu, Chang, Cao & Anderson, 2009). La degradación de estos grupos sulfato de la MNC se observa en los procesos en el TGA, en que el punto máximo del proceso 1 (a los 210 °C) y en el proceso 2 que comienza después a la temperatura máxima, que es a 240,6 °C (Kargarzadeh et al, 2012, Kumar et al, 2014). Roman & Winter (2004) soportan estos resultados cuando analizan la MNC extraída de celulosa bacteriana mediante hidrólisis ácida. Dichos autores mencionan que la descomposición inicial de la MNC corresponde a los grupos sulfato añadidos en las zonas amorfas de la nanocelulosa durante la hidrólisis, produciendo un primer pico en la curva de DTG. Asimismo, mencionan que estos grupos se adhieren también a las cadenas de cristales de la nanocelulosa, esto provoca un segundo pico de descomposición de los grupos sulfato. Estos dos procesos de desintegración permiten la accesibilidad y degradación de los nanocristales de celulosa, dando lugar a un tercer proceso de descomposición que corresponde a todo el rango de temperatura desde los 100 °C hasta los 700 °C, con la máxima descomposición a los 365,42 °C.



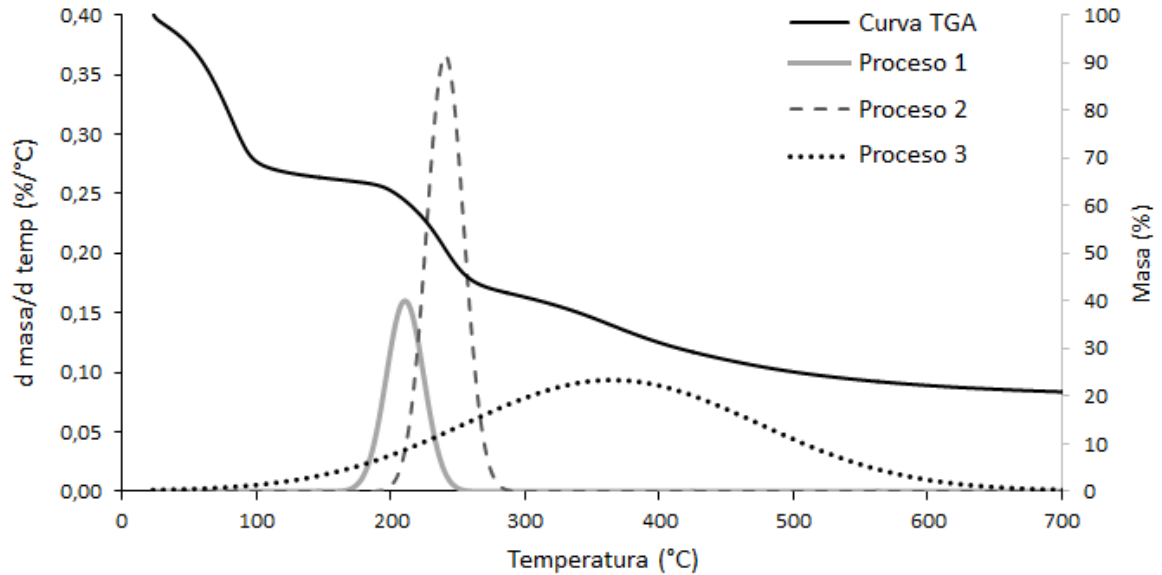


Figura 3. Curvas de ajuste de los procesos de descomposición de la MNC.

La descomposición completa de las partículas de celulosa en el presente estudio ocurrió entre los 338 °C y los 350 °C (Figura 3). Los estudios realizados por Abraham et al (2011), Costa et al (2013) y Draman et al (2016) concuerdan con estos resultados. Dichos autores extrajeron nanocelulosa de hojas de piña por medio de los métodos de hidrólisis ácida con presión a vapor, hidrólisis ácida y método eco amigable de disolución en solvente eutéctico (cloruro de colina y urea) respectivamente.

En el análisis de las curvas de TGA del adhesivo PVAc con la MNC se muestra un ligero aumento en la temperatura de descomposición con 0,5% de MNC en relación con el PVAc sin MNC (Figura 2a), por otro lado, en el adhesivo UF existe aumento en la estabilidad térmica de ambas concentraciones (Figura 2b), siendo mayor en la concentración de 1% de MNC. Este comportamiento indica una mejor estabilidad térmica del adhesivo con MNC, esto porque hay una degradación a temperaturas más altas (Kaboorani et al, 2012), producto de una mejoría en las interacciones entre las fibras de MNC y la matriz polimérica (Lee et al, 2009).

Asimismo, con las curvas de TGA de los adhesivos de PVAc con o sin MNC, se puede observar 2 inflexiones (Figura 2a), mientras que para los adhesivos de UF con y sin MNC se observa solamente una inflexión (Figura 2b). La primera inflexión del adhesivo PVAc se da

alrededor de los 346°C y la segunda inflexión a los 448 °C, en tanto que para el adhesivo de UF existe una inflexión a los 263 °C aproximadamente. Es importante hacer notar que en ambos adhesivos se da una mayor pérdida de masa entre los 300 °C y 400 °C para todas las concentraciones de MNC (Figura 2a-b) debido a su naturaleza orgánica (Sanders, 2012)

Las curvas de ajuste obtenidas de la derivada del peso (DTG) con la temperatura se presentan en la figura 2c y 2d. Para PVAc se muestran el ajuste de las dos curvas correspondientes a las inflexiones encontradas en el TGA, sin embargo, para el adhesivo UF (Figuras 2e-f) se lograron ajustar dos curvas. La segunda curva de descomposición aparece a partir de los 209 °C con un pico máximo cerca de los 290 °C.

Para los adhesivos de PVAc, el proceso 1 ocurre entre el rango de 297 °C y 396°C (Figura 2c), la cual es atribuida a la formación de componentes volátiles y la pérdida de los grupos acetato o desacetilación (Aydemir, 2014; Holland & Hay, 2002; Sivalingam, Karthik & Madras, 2004). El proceso 2 ocurre en el rango de 342 °C y 553 °C (Figura 2d), y es atribuida a la descomposición de la estructura principal del polímero y los residuos de polieno que se convierten en carbono e hidrocarburos (Holland & Hay, 2002; Lee, Aitomäki, Berglund, Oksman & Bismarck, 2014; Pracella, Haque & Puglia, 2014).

En tanto que los procesos en el adhesivo UF (Figura 2e-f), el proceso 1 se da entre los 239 °C y 285°C, y es referida a la degradación del polímero con la partición de las cadenas poliméricas, y la emisión de formaldehído desde los grupos éter dimetileno (Roumeli et al, 2012). El proceso 2 se presenta en un rango mayor de temperatura, entre los 207 °C y 380 °C (Figura 2f), esta se debe a la pérdida de masa de la fragmentación de los residuos del polímero (Jiang, Li, Chi & Yan, 2010), liberándose metileno, metilol, dimetiléteres, metilenglicoles (formaldehído) y componentes con grupos carbonilo, entre otros (Moya et al, 2015b).

Con respecto al efecto de la MNC en las temperaturas de los procesos de descomposición se evidencia que para el adhesivo PVAc hay un ligero aumento en la temperatura máxima con 0,5% de MNC, al igual en el adhesivo UF, pero con la concentración de 1% de MNC (Figuras 2c-f) para ambos procesos. Este comportamiento es congruente con el reportado por Kaboorani

et al (2012), donde agregaron nanocelulosa cristalina provista por Forest Products Laboratory (Madison, Estados Unidos) al adhesivo PVAc para determinar su efecto de refuerzo mecánico y térmico en el adhesivo, se determinó que hay un aumento en las temperaturas máximas de degradación con la incorporación de NCC al adhesivo.

Un aspecto importante de destacar en las curvas de los adhesivos y las curvas de MNC pura es que las temperaturas máximas de descomposición de los dos procesos principales de la MNC pura se dan antes que los procesos de los adhesivos, siendo en la MNC de 210 °C y 240 °C, en el adhesivo PVAc con temperaturas de 347 °C y 448 °C en promedio, respectivamente y en el adhesivo UF de 262 °C y 292 °C para el proceso 1 y 2 respectivamente. Este comportamiento se observa también en un estudio donde se observa una degradación a menor temperatura de la nanocelulosa extraída mediante hidrólisis ácida de microcelulosa comercial con respecto al polímero (polilactida y polivinil acetato) (Pracella, Haque & Álvarez, 2012). Esto se debe a que la MNC pura se presenta en cadenas con mayor área superficial y tamaños a nanoescala que permiten su rápida descomposición (Li, Wang & Liu, 2011), mientras que en los adhesivos existen uniones entre las partículas mucho más fuertes que dificultan su descomposición (Critchley, Knight & Wright, 2013).

Tabla 1. Temperaturas y masa remanente de los diferentes procesos de descomposición de los adhesivos PVAc y UF con diferentes concentraciones de MNC.

Adhesivo	MNC (%)	Proceso 1						Proceso 2						Proceso 3						Cenizas (%)	
		T i (°C)	MR i (%)	T máx (°C)	MR máx (%)	T f (°C)	MR f (%)	T i (°C)	MR i (%)	T máx (°C)	MR máx (%)	T f (°C)	MR f (%)	T i (°C)	MR i (%)	T máx (°C)	MR máx (%)	T f (°C)	MR f (%)		
PVAc	0	298,78	90,54	347,60	60,44	396,43	29,51	355,63	52,15	447,97	17,73	540,32	4,83								1,91
	0,5	299,23	89,48	347,72	59,89	396,20	29,06	345,57	62,43	449,29	17,53	553,02	4,00								1,46
	1	297,76	90,09	346,17	60,46	394,59	29,66	352,82	52,81	448,79	17,41	544,76	3,91								0,95
UF	0	242,33	81,84	262,51	73,64	282,68	58,88	209,33	83,62	291,92	52,07	374,50	25,22								4,86
	0,5	239,98	80,78	261,06	72,64	282,15	57,95	207,93	82,24	292,69	50,63	377,45	24,55								6,15
	1	242,31	77,39	264,12	68,87	285,94	53,58	209,11	79,04	294,56	47,70	380,02	21,93								3,76
MNC		169,03	65,2	210,75	61,08	252,46	46,33	199,08	63,32	240,6	50,93	282,12	42,04	37,2	96,85	365,42	34,83	693,64	20,98		19,65

Leyenda: T: temperatura, MR: masa remanente, i: inicial, máx: máxima, f: final

Las temperaturas y masas remanentes de cada proceso de los diferentes tipos de adhesivos en las diferentes concentraciones de MNC se exponen en la Tabla 1. Se observan pequeñas diferencias entre las temperaturas ( $T_i$ ,  $T_{m\acute{a}x}$  y  $T_f$ ) y las masas remanentes ( $MR_i$ ,  $MR_{m\acute{a}x}$  y  $MR_f$ ) del proceso 1 del adhesivo PVAc entre las diferentes concentraciones de MNC. La adici3n de MNC en el adhesivo tiene un efecto positivo ya que se observa que ocurre un aumento en la temperatura inicial y m\acute{a}xima del proceso 1 del adhesivo PVAc con 0,5% de MNC, pero ocurre un efecto contrario con la concentraci3n de 1% de MNC al disminuir las tres temperaturas ( $T_i$ ,  $T_{m\acute{a}x}$  y  $T_f$ ). En el proceso 2 de este adhesivo las concentraciones 0% y 1% presentan temperaturas y masas remanentes similares, y la concentraci3n 0,5% muestra una  $T_{m\acute{a}x}$  y una  $T_f$  mayor, adem\acute{a}s de tener mayor  $MR_i$  en comparaci3n a las dem\acute{a}s concentraciones. Asimismo, las  $MR_{m\acute{a}x}$  no manifiestan variaciones en el proceso 2.

Para el proceso 1 del adhesivo UF, las  $T_i$  y  $T_f$  exhiben peque\~nas variaciones en las tres concentraciones (Tabla 1). La  $T_{m\acute{a}x}$  aumenta en la concentraci3n de MNC al 1%, mientras que, en las  $MR_i$ ,  $MR_{m\acute{a}x}$  y  $MR_f$  tienden a disminuir con el aumento en MNC. En el proceso 2 se presentan  $T_i$  similares, en tanto que las  $T_{m\acute{a}x}$  y  $T_f$  tienden a aumentar proporcionalmente con el porcentaje de MNC, siendo mejor la concentraci3n de 1%. Por el contrario, las masas remanentes de los tres puntos de descomposici3n tienden a decrecer a mayor MNC. Otra caracterfstica importante es el contenido de cenizas, el cual es menor con la concentraci3n de MNC de 1% en los dos adhesivos. En ambos adhesivos el aumento en las temperaturas y la disminuci3n en la masa remanente al agregar la MNC se debe a que esta forma una red desordenada o aglomeraciones de partfculas, que contienen una estructura cristalina que restringe la movilizaci3n del material impidiendo una descomposici3n r\acute{a}pida del mismo (Chaabouni & Boufi, 2017, Lee et al, 2014). El contenido de cenizas tiende a disminuir debido al tama\~no y la cantidad de extremos libres en la MNC, la cual se descompone m\acute{a}s r\acute{a}pido por el efecto de los grupos sulfato, promoviendo la despolimerizaci3n de la celulosa (Kumar et al, 2014).

Los par\acute{a}metros energfa de activaci3n y factor de entropfa para determinar la cin\acute{e}tica de combusti3n de la MNC en los dos adhesivos con las tres concentraciones de MNC se muestran en la Tabla 2. Estos valores demuestran la dependencia de los procesos a la energfa cal3rica y es medido por la temperatura (Menzinger & Wolfgang, 1969) y por tanto este par\acute{a}metro es

una forma de medir el efecto de la MNC en la estabilidad térmica de los adhesivos. Para la MNC pura, el proceso 2 es la más energética al presentar el valor más alto, por el contrario, el proceso 3 presenta los valores más bajos por tanto son menos energéticos (Liew et al, 2015), este valor es menor al reportado por Roman y Winter que indican valores de  $34 \text{ kJ mol}^{-1}$ . En el adhesivo PVAc, la concentración de 1% de MNC aumenta la energía que necesita el proceso 1 para que se dé la descomposición, en tanto que el adhesivo sin MNC necesita mayor cantidad de energía para llevar a cabo el proceso de descomposición. En la evaluación de la cinética del adhesivo UF se tiene que la energía del proceso 1 y 2, es menor con la concentración de 1% de MNC, en cambio con la concentración de 0,5% la energía de activación es mayor en el proceso 1 (Tabla 2).

Tabla 2. Valores de factor de entropía, energía de activación, y coeficiente de correlación de la cinética de descomposición de los adhesivos PVAc y UF con diferentes concentraciones de MNC.

Adhesivo	Proceso	MNC (%)	Energía de activación (E en $\text{kJ mol}^{-1}$ )	Factor de entropía ( $K_0$ en $\text{s}^{-1}$ )	Coefficiente de correlación ( $R^2$ )
PVAc	1	0	211,45	$2,87 \times 10^{17}$	0,95
		0,5	212,59	$1,21 \times 10^{17}$	0,95
		1	212,67	$2,01 \times 10^{17}$	0,95
	2	0	90,10	$1,30 \times 10^8$	0,93
		0,5	70,49	$6,02 \times 10^4$	0,9
		1	83,90	$3,52 \times 10^6$	0,93
UF	1	0	336,91	$7,43 \times 10^{35}$	0,94
		0,5	345,64	$5,77 \times 10^{38}$	0,94
		1	323,27	$5,06 \times 10^{34}$	0,94
	2	0	118,71	$1,10 \times 10^{10}$	0,94
		0,5	117,03	$8,75 \times 10^9$	0,94
		1	115,42	$5,22 \times 10^9$	0,94
	Proceso				
MNC pura	1		24,36	$4,53 \times 10^2$	0,78
	2		130,42	$4,00 \times 10^{12}$	0,93
	3		15,2	$2,14 \times 10^1$	0,91

La energía de activación es la energía necesaria para que los reactantes interactúen y se dé el proceso (Laidler, 1984), por tanto, también es un indicador de la estabilidad del material (Liew et al, 2015). Entonces el adhesivo PVAc con la concentración de 1% de MNC y el adhesivo UF, pero con 0,5% de MNC presentan una mejor estabilidad en el proceso 1. El aumento en la estabilidad térmica se produce por la presencia de una red rígida formada por la MNC que interactúa con la matriz del adhesivo, esta red interactúa mediante los abundantes puentes de hidrógeno que conectan la red de MNC, incrementando la resistencia del polímero a la degradación (Boufi, Kaddami & Dufresne, 2014).

Por otra parte, el factor de entropía es la frecuencia en las colisiones de las partículas durante el proceso (Laidler, 1984), y por tanto es un indicador de la velocidad de descomposición de los materiales (Rowe, Tajvidi & Gardner, 2016). El factor de entropía en el proceso 1 del adhesivo PVAc en las tres concentraciones de MNC exhibe valores similares, mientras que en el proceso 2 la concentración de 0,5% manifiesta el valor más bajo y la concentración 0% se presenta la mayor dinámica durante el proceso. En el adhesivo UF la concentración 1% expone el valor más bajo, en tanto que la concentración de 0,5% de MNC muestra el valor mayor para el proceso 1. Para el proceso 2 del adhesivo UF no se observa diferencia entre las tres concentraciones. Existe una tendencia a mayor energía de activación, mayor factor de entropía (Tabla 2), se observa que la frecuencia de las colisiones aumenta la energía, llevando a cabo el proceso de degradación (Hashemi et al, 2016). Ese efecto se observa en el proceso 1 en la energía de activación, aumentándose con 1% y con 0,5% de MNC para PVAc y UF respectivamente. Esto puede deberse a los grupos sulfato que trabajan como catalizadores dentro de la MNC, aumentando la velocidad del proceso de descomposición (de Carvalho Benini, Pereira, Cioffi, & Voorwald, 2017).

### 1.4.2 Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Las figuras 4 y 5 muestran el espectro FTIR de la MNC y los adhesivos PVAc y UF respectivamente, con la MNC incorporada. Para la MNC (Figura 4-5a) aparecen las señales características de los grupos O-H (relacionados a los puentes de hidrógeno) a  $3334$  y  $1635\text{ cm}^{-1}$  (Figura 4a y 5a). Estas señales son producto de estiramiento y flexión de las interacciones entre las partículas de agua dentro de la muestra y por las uniones con la celulosa. La señal a  $2914\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del C-H de la celulosa (Johar et al, 2012; Liew et al, 2015; Mandal & Chakrabarty, 2011), en tanto que los grupos sulfato añadidos durante el proceso de hidrólisis ácida se pueden detectar en las señales cercanas a  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Además, las señales propias de la celulosa ocurren en las señales  $1053\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace C-O-C de la estructura del anillo piranosa (Mandal & Chakrabarty, 2011; Morán et al, 2008) y  $896\text{ cm}^{-1}$  con los grupos C-H, procedente de la vibración de los enlaces glucosídicos entre las unidades de glucosa (Chen et al, 2011; Draman et al, 2016; Mandal & Chakrabarty, 2011.). Así mismo esta señal se reporta para denotar la región amorfa de la celulosa (Poletto et al, 2014). En tanto que la señal a  $1428\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la zona cristalina de la MNC (Poletto et al, 2014), mostrando los dos dominios (amorfo y cristalino) dentro de la MNC.

En el adhesivo PVAc (Figura 4b, c, d), las vibraciones observadas a  $1725$ ,  $1377$  y  $1245$ - $1275\text{ cm}^{-1}$  están relacionadas al grupo carbonilo, metileno y al estiramiento de éster respectivamente (D'Amelia, Gentile, Nirode & Huang, 2016; Mansoori, Akhtarparast, Reza Zamanloo, Imanzadeh & Masooleh, 2011). Las señales  $1225\text{ cm}^{-1}$  y  $1015\text{ cm}^{-1}$  son usadas para identificar la presencia de PVAc (D'Amelia et al, 2016). Por otro lado, los picos a  $1660\text{ cm}^{-1}$  y  $1090\text{ cm}^{-1}$  se dan por los estiramientos de los puentes de hidrógeno por la presencia de MNC en la matriz (Johar et al, 2012). Estas señales se observan con mayor intensidad en el adhesivo con 1% de MNC. La señal a  $1430\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia del grupo C-H<sub>3</sub> (Pal & Gautam, 2013).

En las figuras 5b, c, d, se observa el espectro del adhesivo UF, se muestra el pico a  $760\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo N-H y las señales  $1145$  y  $1375\text{ cm}^{-1}$  a los grupos C-O del éter y C-N respectivamente (Jiang et al, 2010). Además, entre  $1650$ – $1550\text{ cm}^{-1}$  se detectan los grupos funcionales de la resina característicos como C=O-N-H (amida) y C=O (Zorba, Papadopoulou, Hatjiissaak, Paraskevopoulos & Chrissafis, 2008). La presencia de la MNC en el adhesivo UF



puede señalarse en el aumento en la señal a  $2935\text{ cm}^{-1}$ , producto de la flexión del enlace C-H de la celulosa (Li et al, 2012). Cabe destacar que en ambos adhesivos cuando se agrega MNC la señal a  $3300\text{ cm}^{-1}$  del grupo O-H aumenta, relacionado a los puentes de hidrógeno añadidos por la MNC (Hammiche et al, 2016).

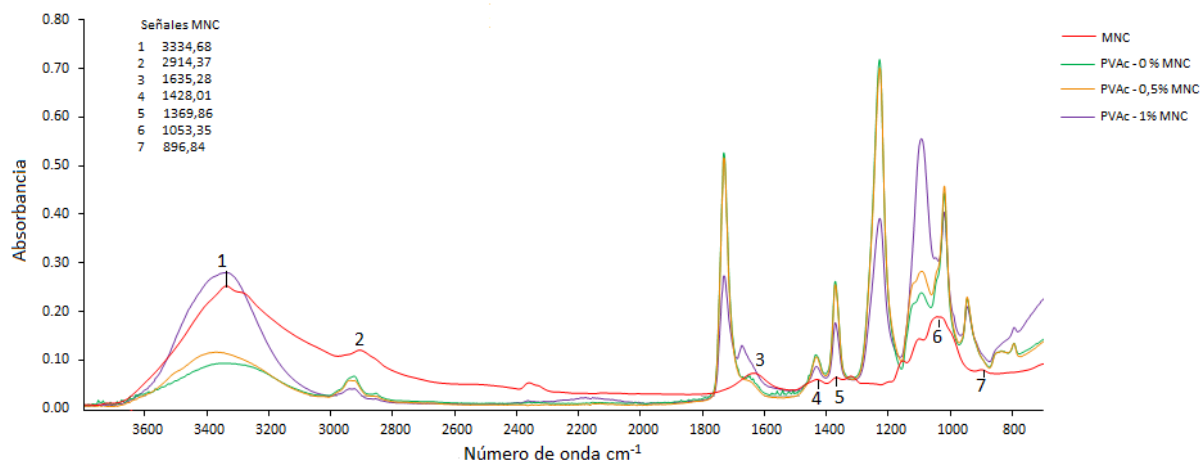


Figura 4. Espectroscopia infrarroja (FTIR) de la MNC y del adhesivo PVAc con diferentes concentraciones de MNC.

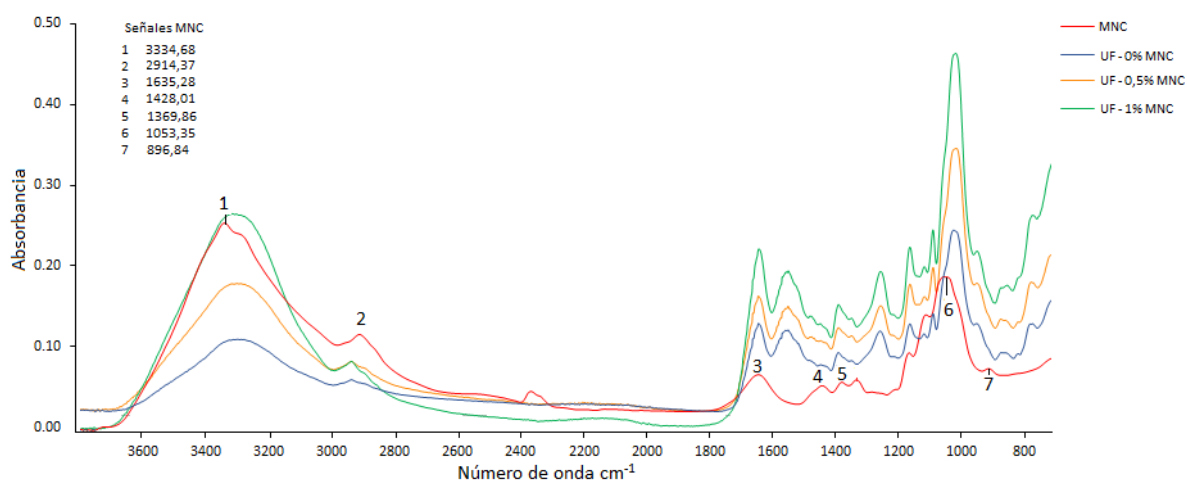


Figura 5. Espectroscopia infrarroja (FTIR) de la MNC y del adhesivo UF con diferentes concentraciones de MNC.

### 1.4.3 Análisis de imágenes de microscopia

Las imágenes de microscopia revelan la variación que existe en las dimensiones de las fibras y la naturaleza micro-nanos cópica de la MNC. El análisis SEM muestra fibras con tamaños micrométricos con longitudes mayores a 200  $\mu\text{m}$  y diámetro entre los 4 y 20  $\mu\text{m}$  (Figura 6a). Por otro lado, en la imagen TEM se refleja una red de fibras de alrededor de 20 nm de diámetro y más de 200 nm de largo, además de partículas de la MNC con diámetros similares (Figura 6b). Además, en la prueba de AFM se observa la superficie de las partículas y fibras. Se muestran partículas con diámetros alrededor de 18 nm (Figura 6c), además de fibras con anchos mayores a 5 nm (Figura 6d), esta disminución en las fibras se da por el método de hidrólisis con altas concentraciones (mayores a 63%) que puede llegar a producir fibras con anchos menores a 10 nm (Satyamurthy & Vigneshwaran, 2013). Estas dimensiones de MNC obtenidas del TEM y AFM se encuentran dentro de los rangos reportados por Dos Santos et al (2013) quienes extrajeron y evaluaron nanocelulosa proveniente de hojas de piña mediante hidrólisis ácida, obteniendo dimensiones entre 5-50 nm de diámetro y 190-250 nm de largo. En tanto que Johar et al (2012) extrajeron nanofibras de celulosa de arroz mediante hidrólisis ácida, y reportaron dimensiones de diámetro de 10-15 nm y largos de 50-100 nm, en tanto que Li et al (2009) obtuvieron nanofibras entre 25-30 nm de diámetro y 400-500 nm de largo a partir de ramas y corteza de mora (*Morus alba* L.) mediante hidrólisis ácida. Los resultados del presente estudio son congruentes con los valores reportados, ya que las dimensiones a nanoescala obtenidas se encuentran dentro de los rangos mencionados.

La dispersión de las nanopartículas siempre será un factor determinante en el refuerzo de material, esto ya que la nanocelulosa por su naturaleza hidrofílica tenderá a aglomerarse (Kargarzadeh et al, 2017). La dispersión adecuada de MNC permitirá un mejor desarrollo de las propiedades del adhesivo, y usar materiales a base de agua ayuda a que se disperse mejor las nanopartículas (Lee et al, 2014). Las observaciones de las nanopartículas en TEM mostraron una adecuada distribución. En la figura 7 se puede ver la dispersión de las partículas de MNC dentro de la matriz polimérica del adhesivo UF, la matriz es completamente lisa (Figura 7a). En tanto que la imagen TEM permite observar en el adhesivo UF con la concentración de 0,5% presenta partículas de 200 nm aproximadamente (Figura 7b). Mientras que con la concentración de 1% hay mayor variación entre las partículas, observándose partículas dispersas en todo el material, así como aglomeraciones de más de 1  $\mu\text{m}$  (Figura 7c).

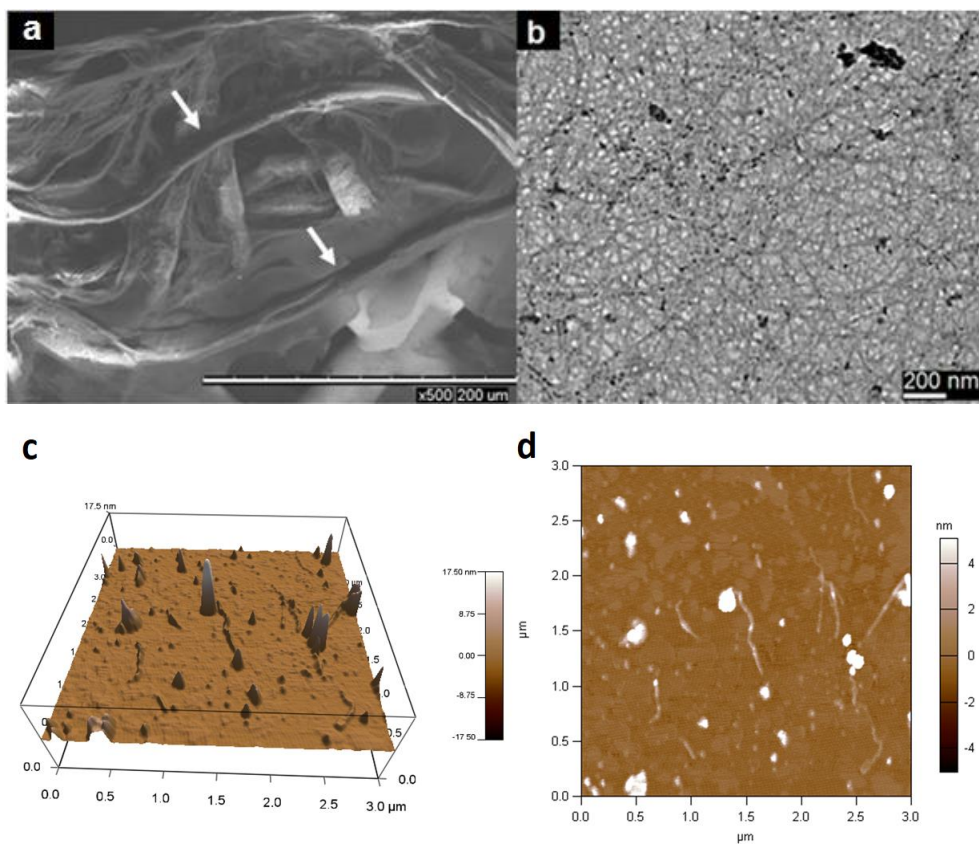


Figura 6. Imágenes de: (a) Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), (b) Microscopio de Transmisión Electrónica (TEM), y (c) Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) de las fibras de la MNC.

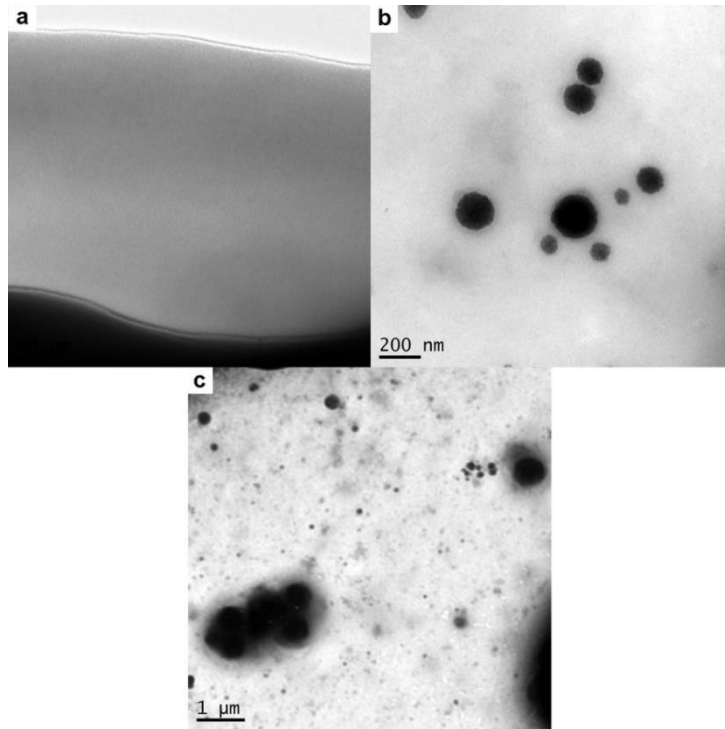


Figura 7. Imágenes de Microscopía de Transmisión Electrónica (TEM) del adhesivo UF testigo (a), con 0,5% de MNC (b) y 1% de MNC (c).

#### 1.4.4 Viscosidad

El efecto de la MNC en la viscosidad de los adhesivos es mostrado en la figura 8. Entre las concentraciones, en el adhesivo PVAc (Figura 8a) se observa una viscosidad inicial mayor con MNC, entre  $0 - 15 \text{ s}^{-1}$  con 0,5% de MNC y entre  $0-50 \text{ s}^{-1}$  con 1 % de MNC, luego de estos puntos la viscosidad disminuye con la adición de MNC. El aumento en este parámetro se da por la formación de una red entre las fibras de MNC que dan mayor resistencia al polímero, no obstante, la disminución ocurre por el rompimiento de la red que ha absorbido agua del polímero, lo cual lo hace más susceptible a la fuerza de cizallamiento aplicada durante la prueba (Chaabouni & Boufi, 2017).

En el adhesivo UF se presenta el mismo comportamiento, sin embargo, la variación es menor; existe una disminución en la viscosidad con el aumento de la concentración de MNC (Figura 8b). Asimismo, la fuerza de cizallamiento en la prueba de viscosidad rompe la red polimérica, liberando el agua atrapada (Chaabouni & Boufi, 2017) y por ende disminuyendo la viscosidad (Kharchenko et al, 2004; Orts et al, 2005).

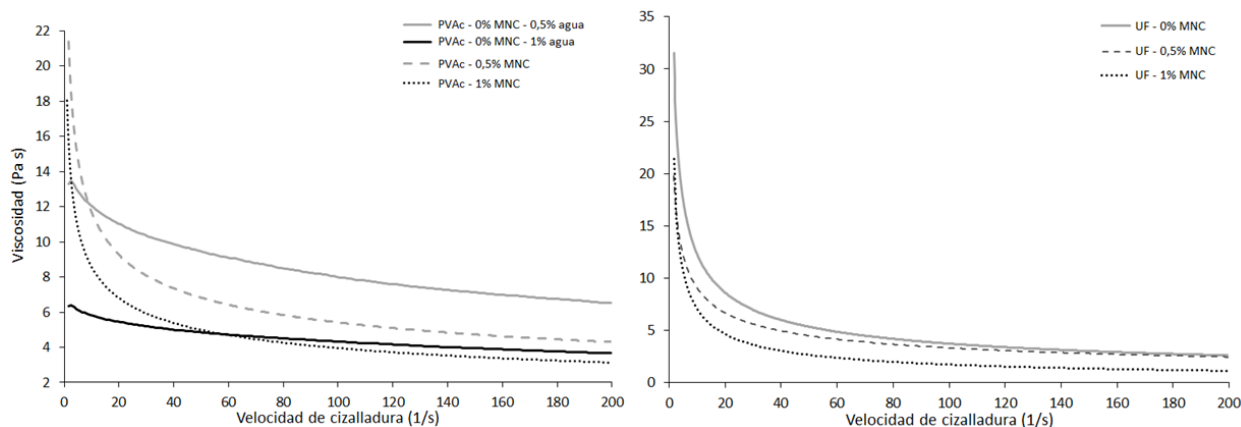


Figura 8. Viscosidad de los adhesivos PVAc y UF con 3 concentraciones de MNC (0%, 0,5%, 1%).

### 1.5 Conclusiones

Se obtuvo micro-nanocelulosa (MNC) a partir de tallo de piña mediante el método de hidrólisis ácida. El análisis termogravimétrico mostró tres curvas de descomposición de la MNC, las primeras descomposiciones, 1 y 2, se deben a la degradación de los grupos sulfatos en las cadenas de MNC, mientras que la descomposición de la celulosa se observa en la última curva de degradación. El análisis FTIR mostró que se logró obtener celulosa pura durante el proceso, con zonas cristalinas y amorfas, Los análisis de microscopia mostraron que se puede obtener fibras y partículas de celulosa a nanoescala, con dimensiones entre los 2-30 nm de diámetro y 200-300 nm de largo.

La dispersión de MNC en el adhesivo urea formaldehído (UF) se observó, por medio del TEM, que está adecuadamente dispersada en la matriz del adhesivo, además que la MNC se evidencia en las señales de FTIR tanto para el adhesivo UF como en el adhesivo PVAc. También la MNC en el adhesivo afectó la estabilidad térmica de los adhesivos, esta se mejoró con la adición de MNC al 0,5% para el adhesivo PVAc, específicamente la temperatura inicial, temperatura máxima en el proceso 1 y la temperatura máxima y la temperatura final en el proceso 2, en tanto que para el adhesivo UF con 1% de MNC se mejoró la temperatura máxima y final de los procesos 1 y 2. Asimismo la MNC aumenta la energía de activación en el proceso 1 para el adhesivo PVAc con 1% de MNC, por otro lado, en el adhesivo UF aumenta la energía de activación y el factor de entropía con 0,5% de MNC en el proceso 1. La viscosidad fue

afectada mayormente por la adición de agua contenida en el gel de la MNC (0,33% m v<sup>-1</sup>), observándose mayormente el efecto en el adhesivo PVAc, ya que disminuye la viscosidad en un rango entre 40 y 15 Pa s en el punto inicial.

## 2. Capítulo 2

### **Efectos de la adición de nanocelulosa cristalina (NCC) en dos adhesivos y su aplicación en aglomerados de madera de tres especies forestales tropicales**

#### 2.1 Resumen

El objetivo del presente estudio fue caracterizar dos adhesivos para madera, polivinil acetato (PVAc) y urea formaldehído (UF) con dos concentraciones de nanocelulosa cristalina (NCC), 0,5% y 1 % mediante la prueba de resistencia a la cizalladura en tres especies tropicales, *Vochysia ferruginea*, *Cordia alliodora* y *Gmelina arborea*. Luego de cumplido este objetivo, se estableció otro objetivo adicional de evaluar la idoneidad de bloques aglomerados para tarima tipo europea elaborados de las tres especies con la adición de NCC en dos tipos de adhesivos (PVAc y UF) y su comparación con bloques de madera sólida mediante las pruebas de resistencia a la extracción de clavos, cohesión interna y absorción de agua. La prueba de resistencia a la cizalladura mostró un aumento en la fuerza de cizallamiento en ambos adhesivos, siendo mejor 0,5% de NCC para la especie *V. ferruginea* y 1% en las demás especies en el adhesivo PVAc y 1% con el adhesivo UF en las tres especies. Por otra parte, en la fabricación de bloques, la mayor resistencia a la extracción de clavos se dio en los bloques aglomerados de *V. ferruginea* con el adhesivo UF sin NCC y *C. alliodora* con el adhesivo PVAc y 1% de NCC. En la prueba de cohesión interna los bloques de madera sólida presentaron mayor resistencia que los bloques aglomerados en las tres especies, además, los bloques aglomerados absorbieron mayor cantidad de humedad que los bloques de madera sólida. En tanto que la adición de NCC a los adhesivos en los bloques aglomerados se evidenció que la NCC refuerza el adhesivo PVAc, observándose en los bloques aglomerados de *C. alliodora* y *G. arborea* un aumento en la prueba de extracción de clavos, asimismo, los bloques aglomerados de *V. ferruginea* y *G. arborea* presentaron un incremento en la cohesión interna. Por último, la NCC mejoró la capacidad de repeler el agua del adhesivo PVAc, disminuyendo la absorción de agua en las tres especies.

**Palabras clave:** nanocelulosa cristalina, adhesivos, madera, bloques aglomerados, tarima.

## **Effects of adding crystalline nanocellulose (CNC) in two wood adhesives and the enforcement in three tropical wood species agglomerates**

### **2.2 Abstract**

The aim of this study was to characterize two wood adhesives, polyvinyl acetate (PVAc) and urea formaldehyde (UF) adding in two concentrations of crystalline nanocellulose (CNC), 0,5% and 1%. The adhesion was evaluated by shear strength of the glue line for three tropical woods *Vochysia ferruginea*, *Cordia alliodora* and *Gmelina arborea*. After this objective has been achieved, an additional objective was established of assess the suitability of fabrication in particleboard pallets blocks (PBPB) for European type. PBPB elaborated with the three wood species with the addition of CNC in the two types of adhesives (PVAc and UF), then they were compared to solid wood pallets blocks by means of nail withdrawal, internal bond and water absorption tests.

The shear test showed an increase in the resistance in both adhesives. The best concentration was 0,5% of CNC for *V. ferruginea* and 1% in the other species in the PVAc adhesive. Besides the best shear resistance was when UF adhesive was reinforced with 1% of CNC in all the species. On the other hand, in PBPB elaborated with *V. ferruginea* wood with the UF adhesive without CNC and PBPB of *C. alliodora* wood with 1% of CNC showed the highest values of nail withdrawal resistance. Solid wood blocks showed greater resistance than PBPB in the internal bond test in the three species. Further, PBPB has more water absorption than the solid wood blocks. While the addition of CNC to the adhesives in the PBPB evidenced the CNC reinforced the PVAc adhesive. It was observed that the PBPB fabricated with *C. alliodora* and *G. arborea* wood had an increment in the nail withdrawal test, also the PBPB of *V. ferruginea* and *G. arborea* wood exhibited better internal bond. Finally, CNC improved the water repel capacity of the PVAc adhesive, decreasing the water absorption in the three wood species.

**Key words:** crystalline nanocellulose, adhesives, wood, particleboard blocks, pallets.



## 2.3 Materiales y métodos

### 2.3.1 Materiales

La nanocelulosa cristalina (NCC) fue provista por el Laboratorio Nacional de Nanotecnología (LANOTEC), la cual fue extraída de cáscara de piña (*Ananas comosus*) por hidrólisis ácida, y presenta tamaños entre los 20-40 nm de diámetro (Camacho et al, 2017) y su concentración es de 0,066 g ml<sup>-1</sup>. Asimismo, se emplearon 2 tipos de adhesivos: polivinil acetato (PVAc) y urea formaldehído (UF). PVAc es un adhesivo base de agua, marca Resistol M.R. 850, producido por Henkel Capital S.A. (<http://www.resistol.com.mx/es.html>). La descripción técnica del producto indica que la resina es PVAc disuelta en agua, con contenidos de sólidos de 54,5-55% y viscosidad entre 1600-2000 cPs. El adhesivo UF es también a base agua, de la marca Resina CR-560 U-F, fabricada por Química Centroamericana, Quibor, S.A. (<http://www.agroquibor.com/>). Este es un adhesivo de 4 componentes: resina (51%), agua (26%), harina de trigo como aglutinante (20%), y sulfato de amonio como catalizador (3%). La descripción técnica indica que la resina pura contiene 64-65% de contenido de sólidos y una viscosidad de 650-900 cPs. El contenido de sólidos del adhesivo completo con los 4 componentes es del 48%.

Las especies utilizadas para evaluar el efecto de la nanocelulosa en los dos tipos de adhesivos fueron tres especies forestales de plantación de Costa Rica con edades que variaban de 7-8 años: *Cordia alliodora* Ruiz & Pav (laurel), procedente de Búffalo-Limón (latitud: 10°00' 21'' N y longitud: 83°10'23'' W a una altitud de 25 msnm y edades de 9 años) y CATIE-Turrialba (latitud: 09°53'00'' N y longitud: 83°38'01'' W a una altitud de 602 msnm y edades de 9 años), *Gmelina arborea* Roxb (melina) procedente de Bonifacio-Limón (latitud: 09°46' 43'' N y longitud: 82°54' 59'' W, una altitud de 42 msnm y 8 años) y *Vochysia ferruginea* Mart (botarrama) de Búffalo-Limón (latitud: 10°00'21'' N y longitud: 83°10'23'' W a una altitud de 25 msnm y edad 7 años), estas especies tropicales son comúnmente usadas en la elaboración de tarimas (Oficina Nacional Forestal [ONF], 2017) y de importancia comercial en Costa Rica (Moya et al., 2015, Tenorio et al., 2016).

La madera utilizada provenía de plantaciones con edades que variaban entre 7 y 9 años: *C. alliodora* era procedente del CATIE-Turrialba (latitud: 09°53'00'' N y longitud: 83°38'01''

W a una altitud de 602 msnm y edad de 9 años), *G. arborea* procedente de Bonifacio, Limón (latitud: 09°46' 43'' N y longitud: 82°54' 59'' W, una altitud de 42 msnm y 8 años) y *V. ferruginea* de Búffalo-Limón (latitud: 10°00'21'' N y longitud: 83°10'23'' W a una altitud de 25 msnm y edad de 7 años). Fueron cortados una cantidad entre 7 y 8 árboles por especie.

### **2.3.2 Efecto de la nanocelulosa cristalina (NCC) en adhesivos para madera**

El efecto de la NCC en los adhesivos para madera fue evaluado en dos etapas: (i) Selección de concentración de NCC: la NCC se probó en tres concentraciones (0%, 0,5% y 1% peso peso<sup>-1</sup>) en la tres especies mencionadas mediante la prueba de resistencia de la unión. Las concentraciones de 0,5% y 1% fueron seleccionadas debido a la disponibilidad del material y a diversos reportes del uso de estas concentraciones (Veigel, Rathke, Weigl & Gindl-Altmutter, 2012; Candan, Gardner & Shaler, 2016). En esta etapa se determina cual es la concentración que presenta mejor desempeño en la prueba de resistencia de la unión. (ii) Efecto de NCC bloques aglomerados de partículas para tarima europea: la mejor concentración fue evaluada en bloques aglomerados para tarima de tipo europeo utilizando la prueba de cohesión interna, resistencia a la extracción de clavos para tarimas y porcentaje de absorción de agua.

### **2.3.3 Selección de la concentración óptima de NCC**

#### **2.3.3.1 Preparación de los adhesivos con NCC**

En los dos tipos de adhesivos usados, PVAc y UF, fue añadida la NCC. Esta fue añadida en tres concentraciones: 0% (control), 0,5% y 1% (peso peso<sup>-1</sup>), las cuales fueron añadidas con base en el porcentaje de sólidos de cada adhesivo (55% para PVAc y 48% para UF).

La mezcla de la NCC con los adhesivos se preparó de la siguiente forma: (i) en el caso del PVAc, fue tomado 150 gramos de este adhesivo, se colocó en un recipiente y puesto a agitar con ayuda de un agitador de cuchillas inclinadas (45°) a 1600 rpm. Luego se tomó la proporción de NCC en gel (aproximadamente 6,25 ml para la concentración 0,5% y 12,5 ml para la concentración del 1%) y se fue agregando lentamente al adhesivo. Una vez que se mezcló la NCC en el adhesivo se mantuvo la agitación durante 10 minutos, (ii) mientras que para UF, debido a que es un adhesivo de 4 componentes (resina, agua, harina y sulfato de amonio como catalizador), 76,5 g de la resina fue mezclada con 5,45 ml y 10,9 ml (0,5% y 1%

respectivamente) de NCC inicialmente durante 5 minutos a 1600 rpm con ayuda de un agitador de cuchillas inclinadas (45°), luego se añade los demás componentes (33,55 – 28,1 ml de agua respectivamente, 30 g harina y 4,5 ml de catalizador) y se continua la agitación durante 5 minutos adicionales.

### **2.3.3.2 Resistencia de la unión (RU)**

El efecto de la adición de NCC en los dos adhesivos se realizó la prueba de resistencia de línea de cola según la norma ASTM D905-08, la cual consiste en adherir dos piezas de madera y aplicar una carga de cizallamiento. Los adhesivos preparados con las tres concentraciones de NCC fueron probados en madera sólida acondicionada al 12% de las tres especies de madera (*Gmelina arborea*, *Vochysia ferruginea* y *Cordia alliodora*). El adhesivo se empleó según las especificaciones del fabricante, las cuales son aplicar 100 g m<sup>-2</sup> de adhesivo. Luego de distribuir el adhesivo con NCC en la madera esta se lleva a una prensa hidráulica y se aplica una presión de 0,20 Nmm<sup>-2</sup> durante 24 h. Seguidamente las piezas encoladas se acondicionan por una semana al 12% de contenido de humedad para luego ser evaluadas con una máquina universal de ensayos Tinius Olsen con capacidad de 60 Ton.

### **2.3.4 Efecto de NCC en bloques aglomerados para tarima europea**

#### **2.3.4.1 Elaboración de bloques**

Los bloques aglomerados con dimensiones de 10 cm x 10cm x 10 cm, utilizados para construir tarimas de tipo europeo, fueron fabricados con astillas de *V. ferruginea*, *C. alliodora* y *G. arborea* y utilizando el adhesivo modificado con NCC de la mejor concentración determinada en la prueba de resistencia de la unión. Para esto primeramente fue extraído astillas de 60 trozas de 1 m de largo y diámetro variable de estas tres especies. Luego las astillas fueron molidas; el material fue tamizado y fue utilizado en partículas con tamaños entre 3 mm y 10 mm, con contenidos de humedad entre 2–4%.

Se tomaron 550 g de partículas secas y se mezclaron con 100 g de adhesivo modificado con NCC, equivalente al 18% con base en peso de las astillas para UF y 66 g para PVAc (12% de total de astillas). El adhesivo fue agregado lentamente a las partículas mientras se mezcló por 4 minutos. Las partículas encoladas fueron colocadas en un molde para hacer el pre-prensado

por 5 minutos con una máquina universal de ensayos Tinius Olsen con capacidad de 60 Ton para compactar las astillas, después de esto el molde fue calentado hasta 180° C y se aplicó presión durante 60-75 minutos (Figura 9).

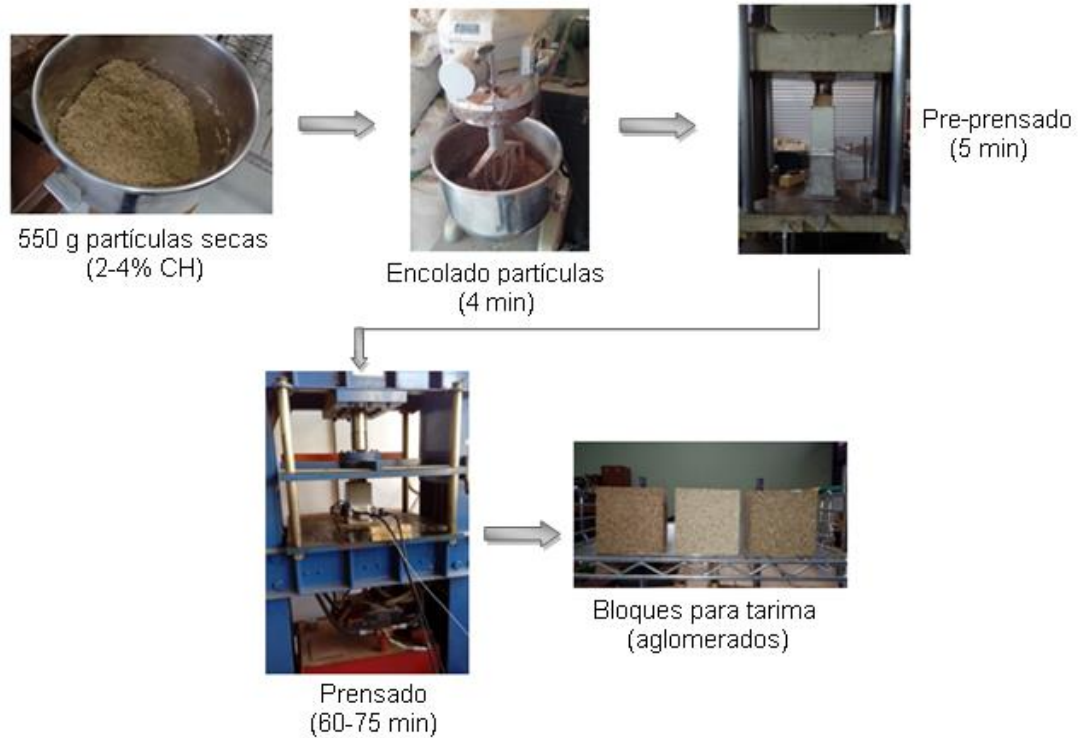


Figura 9. Proceso de elaboración de los bloques para tarima europea (aglomerados).

Con la finalidad de comparar el efecto del adhesivo modificado con NCC en los bloques aglomerados con bloques de madera sólida que se utilizan tradicionalmente en la fabricación de tarimas europeas, fueron realizados los siguientes diferentes ensayos.

#### 2.3.4.2 Cohesión interna

La prueba de cohesión interna se basó en la norma ASTM D1037-12, las cuales consisten en 20 muestras por tratamiento de 5 cm x 5 cm x 10 cm (Figura 10a) obtenidas de 5 diferentes bloques elaborados con los adhesivos PVAc y UF con 0% y 1% de NCC. Estos fueron acondicionados durante 2 semanas al 12% de contenido de humedad. La fuerza aplicada durante la prueba de cohesión interna tuvo una velocidad de  $1\text{mmmin}^{-1}$  y se determinó la resistencia interna máxima de cada muestra del bloque considerando la fuerza máxima y el área sometida a la fuerza (MPa).

En el caso de los bloques de madera sólida, se realizó la prueba de tensión perpendicular al grano (ASTM D143-14) a una velocidad de  $2,5 \text{ mm min}^{-1}$  con 24 muestras por tratamiento de  $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}$  (Figura 10c). Las cuales de cada bloque sólido fueron extraído 8 muestras, como se indica la figura 10c, por lo que fueron usados 3 bloques por tratamiento y especie.

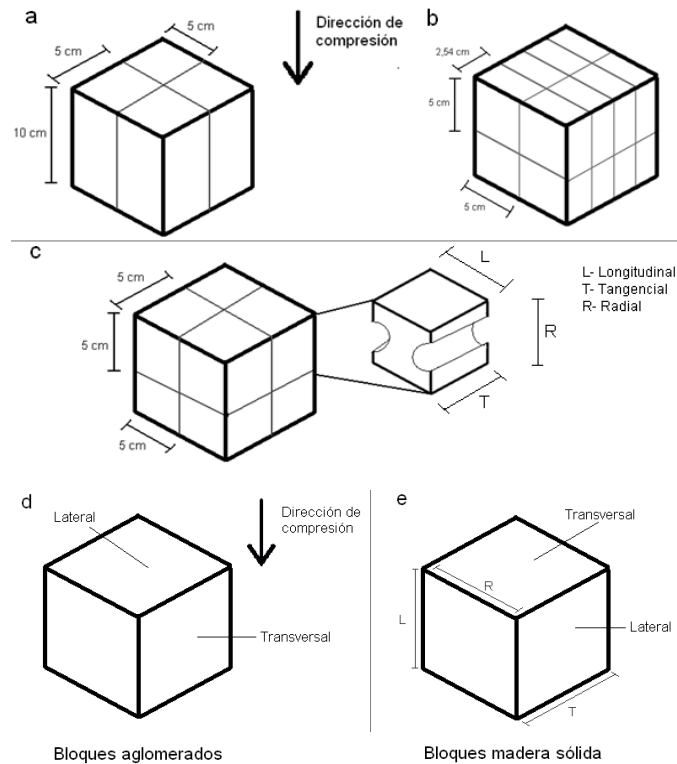


Figura 10. Patrones de corte para obtención de muestras para pruebas (a) cohesión interna, (b) absorción de agua, (c) tensión perpendicular (madera sólida) (d-e) extracción de clavos.

### 2.3.4.3 Resistencia a la extracción de clavos

Esta prueba se basó en la norma ASTM D1761-12, utilizando los bloques fabricados con los adhesivos PVAc y UF con 0% y 1% de NCC (10 cm x 10 cm x 10 cm) (Figura 10d) y los bloques de madera sólida (Figura 10e) de cada una de las especies. Se colocaron clavos para tarima de 5 cm de longitud con calibre de 12,5 y espiral con ángulo de 32°, insertado a una profundidad de 32 mm en cada lado del bloque, con una distancia mínima entre clavos y del borde de 2,54 cm. Se determinó la resistencia lateral y transversal de cada bloque; esto en el caso de los bloques aglomerados se definió como sección lateral y transversal las secciones donde la fuerza aplicada es perpendicular y paralela a la dirección de compresión respectivamente (Figura 10d), mientras que en los bloques de madera sólida las secciones lateral y transversal consisten en las secciones donde la fuerza es aplicada perpendicular y paralela a la dirección de las fibras (Figura 10e), respectivamente. Para determinar la resistencia a la extracción se aplicó fuerza a una velocidad de 2,54 mm min<sup>-1</sup> y fue reportada la resistencia a la extracción de clavos en Newton (N). La cantidad de clavos por bloque fueron 6 y se utilizaron 5 bloques por tratamiento, lo que significa que fueron aplicados 30 ensayos por tratamiento.

### 2.3.4.4 Absorción de agua

Se utilizaron 30 muestras por tratamiento de 5 cm x 5 cm x 2,54 cm extraídas de los bloques elaborados con los adhesivos PVAc y UF con 0 y 1 % de NCC (Figura 10b). Las muestras fueron acondicionadas por 2 semanas al 12% de contenido de humedad, y luego colocadas verticalmente en bandejas con agua durante 24 horas según la norma ASTM D1037-12, la altura del agua fue de 2,54 cm.

El peso inicial fue registrado, luego de las 24 horas las piezas fueron pesadas nuevamente para determinar peso húmedo y se colocaron en un horno a 103°C para de nuevo determinar su peso seco. El contenido de agua absorbida se determina según la ecuación:

$$\% \text{ Abs} = \frac{P_{\text{húmedo}} - P_{\text{seco}}}{P_{\text{seco}}} * 100$$

## 2.4 Análisis estadístico

Se realizó un análisis mediante ANOVA para determinar si existen diferencias estadísticas y valorar el cumplimiento de los supuestos de distribución normal de los datos mediante la prueba de Shapiro Wilk y homogeneidad de varianza con la prueba de Levene con el programa InfoStat. La prueba de extracción de clavos cumplió con los supuestos, por lo que se aplicó prueba de Dunnett para comparar los bloques madera sólida (control) con los bloques aglomerados con las concentraciones de 0% y 1% de NCC, luego se utilizó la prueba de Tukey al 99% de confiabilidad para determinar las diferencias entre ambas concentraciones de NCC dentro de cada especie por adhesivo. En los casos de las pruebas de cohesión interna y absorción de agua se utilizaron pruebas no paramétricas al no cumplirse los supuestos. Se utilizó la prueba de Kruskal Wallis para determinar si existen diferencias entre concentraciones de NCC, además de la prueba de Steel para comparar los bloques aglomerados con el tratamiento control (bloques de madera sólida).

## 2.5 Resultados y discusión

### 2.5.1 Resistencia de la unión (línea de cola)

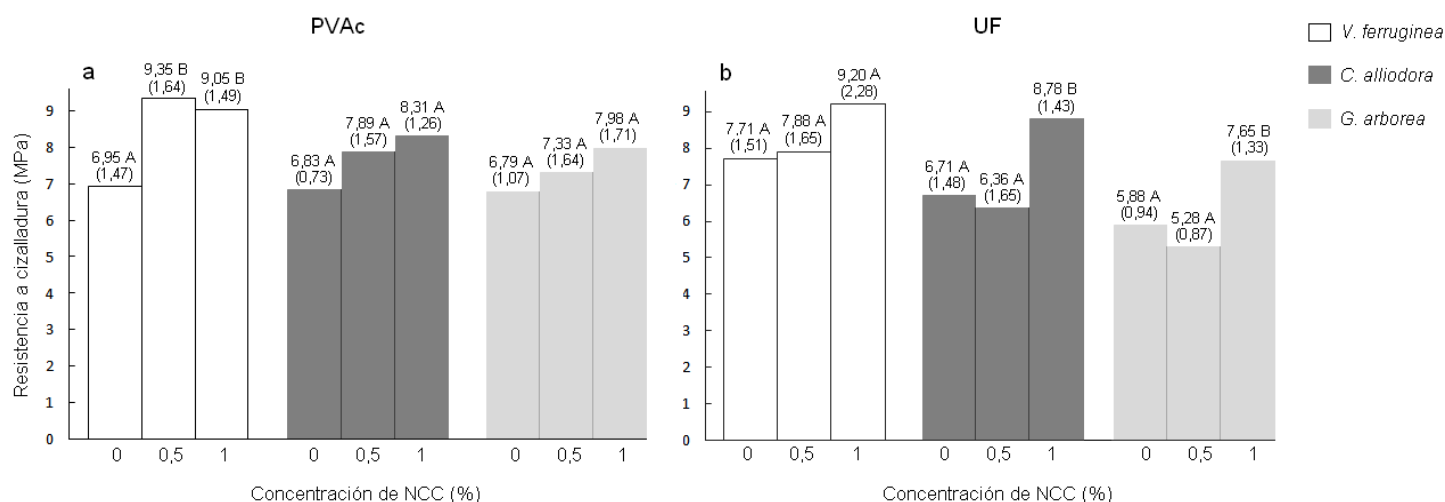


Figura 11. Resistencia a la fuerza de cizallamiento para las especies *V. ferruginea*, *C. alliodora* y *G. arborea* adheridas con los adhesivos PVAc y UF con tres concentraciones de NCC. Leyenda: Valores entre paréntesis corresponden a la desviación estándar. Medias con letra diferente presentan diferencias estadísticas.

Los resultados en la prueba de cizallamiento muestran un aumento en la resistencia a la cizalladura con la adición de NCC tanto para el adhesivo PVAc como para el adhesivo UF en todas las especies (Figura 11). En la especie *V. ferruginea* con el adhesivo PVAc se observa un aumento en la resistencia de la línea de cola con la concentración de 0,5% de NCC, habiendo diferencias estadísticas con el control o concentración 0%, mientras que para las especies *C. alliodora* y *G. arborea* el aumento de esfuerzo en cizalla se presenta en la concentración de 1% de NCC (Figura 11a). En el adhesivo UF (Figura 11b), el reforzamiento de este con 1% de NCC en las tres especies aumenta la resistencia mecánica de la línea de cola, no obstante, las diferencias estadísticas entre el control y las dos concentraciones de NCC se presentan en las especies *C. alliodora* y *G. arborea*.

Estos resultados concuerdan con Veigel, Müller, Keckes, Obersriebnig y Gindl-Altmutter (2011), donde mencionan que pequeñas cantidades de NCC pueden mejorar las interacciones dentro del material. Veigel et al (2011) y Zhang, Zhang, Song, Wu y Pu, (2011), confirman al igual que este estudio, que existe un aumento en la fuerza interna del adhesivo UF con la adición de NCC, en estos casos con concentraciones de 5% y 1,5% respectivamente. Efecto similar se observa en el adhesivo PVAc, donde los resultados del presente trabajo concuerdan con Chaabouni y Boufi (2017), Geng, Haque y Oksman (2016) y Pracella, Haque y Alvarez (2012), donde se evaluó diferentes concentraciones de nanofibras de celulosa, y se encontró un aumento en la resistencia a la cizalladura del adhesivo con 10% de nanocelulosa en los dos primeros trabajos y de 1% en el último. Mientras que Kwon, Lee, Ayrilmis y Han (2015) encontraron que la adición de 3% de microfibras de celulosa en el adhesivo UF aumenta la resistencia a la cizalladura.

Estos mismos autores (Kwon et al, 2015) mencionan que el aumento de la resistencia en la cohesión es debido a que las fibras de celulosa en la línea de cola se incorporan junto con el adhesivo dentro de las cavidades de la madera, permitiendo mayor penetración, y por tanto se requiere de una mayor fuerza para separar dos piezas de madera. Asimismo, el efecto de refuerzo de la interface madera-adhesivo se da debido a la formación de una red entre la NCC y las cadenas de polímeros de los adhesivos (Grishkewich, Mohammed, Tang & Tam, 2017). de Almeida Mesquita et al (2018) y Ramires y Dufresne (2012) explican que la NCC al poseer



mayor área de contacto, alta resistencia a la tracción y rigidez permite la formación de una red de cristales que interactúan con el adhesivo, aumentando la resistencia mecánica del mismo.

### **2.5.2 Resistencia a la extracción de clavos**

La tabla 3 presenta la comparación en la resistencia a la extracción de clavos de los bloques aglomerados y los bloques de madera sólida. En los bloques de *V. ferruginea* el valor de resistencia de extracción de clavos en la sección lateral de los bloques de madera sólida es mayor que los bloques aglomerados con 0% y 1% de NCC, siendo estadísticamente diferente con los bloques aglomerados con 1% de NCC. Mientras que para el adhesivo UF, los bloques aglomerados con 0% de NCC presentan mayor resistencia a la extracción de clavos que los bloques de madera sólida. Pero en los bloques sólidos y los bloques fabricados con el adhesivo UF y 1 % de NCC no se presentan diferencias estadísticas entre estos tratamientos. En la misma sección lateral, en los bloques de *C. alliodora*, los bloques aglomerados con el adhesivo PVAc y 1% de NCC manifiestan similar resistencia que los bloques de madera sólida, pero los bloques fabricados con PVAc sin NCC presentan una resistencia menor a la extracción de clavos estadísticamente diferente que el bloque sólido.

En tanto que los bloques con el adhesivo UF y 0% de NCC presentan mejor desempeño en comparación con los bloques de madera sólida y los bloques aglomerados con 1% de NCC, siendo estos últimos estadísticamente igual que los bloques de madera sólida. En la especie *G. arborea*, los bloques fabricados con y sin NCC presentaron una resistencia a la extracción de clavos estadísticamente inferior a los bloques de madera sólida con ambos adhesivos.

Tabla 3. Resistencia a la extracción de clavos de los bloques de madera sólida y aglomerados de las especies *V. ferruginea*, *C. alliodora* y *G. arborea* adheridos con los adhesivos PVAc y UF con dos concentraciones de NCC.

Especie	Bloque (adhesivo - % NCC)		Sección		CH (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
			Lateral (N)	Transversal (N)		
<i>V. ferruginea</i>	Madera sólida		398,38 <sup>A</sup> (92,04)	241,93 <sup>A</sup> (59,39)	-	0,48
	PVAc	0	370,20 <sup>AB</sup> (90,74)	252,52 <sup>A</sup> (47,01)	9,07	0,59
		1	285,26 <sup>B</sup> (73,90)	224,33 <sup>A</sup> (28,26)	8,28	0,57
	UF	0	532,50 <sup>B</sup> (60,88)	419,15 <sup>B</sup> (104,53)	10,03	0,63
		1	337,74 <sup>A</sup> (66,56)	176,13 <sup>A</sup> (35,80)	8,18	0,63
	<i>C. alliodora</i>	Madera sólida		391,29 <sup>A</sup> (119,23)	200,82 <sup>A</sup> (36,86)	-
PVAc		0	246,91 <sup>B</sup> (71,04)	82,72 <sup>B</sup> (25,61)	9,28	0,56
		1	393,49 <sup>A</sup> (96,46)	131,08 <sup>B</sup> (20,95)	8,19	0,57
UF		0	464,13 <sup>A</sup> (114,29)	285,65 <sup>B</sup> (63,65)	10,20	0,60
		1	308,05 <sup>AB</sup> (57,04)	192,29 <sup>AB</sup> (49,36)	7,47	0,60
<i>G. arborea</i>		Madera sólida		437,32 <sup>A</sup> (125,43)	222,47 <sup>A</sup> (72,32)	-
	PVAc	0	107,25 <sup>B</sup> (36,63)	40,18 <sup>B</sup> (12,36)	11,00	0,59
		1	154,45 <sup>B</sup> (38,15)	65,71 <sup>B</sup> (20,42)	7,88	0,58
	UF	0	251,05 <sup>B</sup> (48,65)	186,70 <sup>A</sup> (47,41)	10,83	0,60
		1	223,59 <sup>B</sup> (56,31)	173,50 <sup>A</sup> (43,50)	8,24	0,64

Leyenda: Valores entre paréntesis corresponden a la desviación estándar. Medias con letra diferente presentan diferencias estadísticas.

En la sección transversal, los bloques aglomerados con el adhesivo PVAc de *V. ferruginea*, además de los fabricados con el adhesivo UF con 0% de NCC, presentan mayor resistencia a la extracción de clavos que los bloques de madera sólida, siendo estos últimos estadísticamente diferentes a los bloques aglomerados con el adhesivo UF, pero en los demás bloques fabricados con NCC no se presentó diferencia con los bloques sólidos. En la especie *C. alliodora*, los bloques aglomerados presentan un desempeño estadísticamente menor que los bloques de madera sólida con el adhesivo PVAc, en tanto que para los bloques con el adhesivo UF los que contienen NCC presentan el desempeño más bajo, siendo un valor de fuerza a la extracción de clavos estadísticamente mejor en los bloques aglomerados sin NCC. Finalmente, en la especie *G. arborea*, los bloques de madera sólida presentan el valor mayor de resistencia a la extracción de clavos en comparación a los bloques aglomerados con ambos adhesivos, siendo los bloques con el adhesivo PVAc estadísticamente diferentes que el control.

El análisis entre las concentraciones de NCC de los bloques aglomerados de cada especie por adhesivo arrojó que para la especie *C. alliodora* y *G. arborea* con adhesivo PVAc hay un aumento de la resistencia en ambas secciones a la extracción de clavos con la adición de 1% de NCC, siendo estadísticamente diferente solo en el caso de la sección lateral de la especie *C. alliodora*. En los demás casos no se observa reforzamiento de la NCC, además de no haber diferencias estadísticas en gran parte de las comparaciones.

### **2.5.3 Cohesión interna**

La cohesión interna de los bloques se muestra en la tabla 4. Los bloques de madera sólida (control) muestran valores de cohesión interna mayores que los mostrados en los bloques aglomerados con ambos adhesivos y las dos concentraciones de NCC en las tres especies, siendo estadísticamente diferente con casi todos los tratamientos, con excepción de los bloques de *V. ferruginea*, *C. alliodora* y *G. arborea* con el adhesivo UF, todos sin NCC. Mientras que la comparación entre las concentraciones en los bloques aglomerados elaborados con el adhesivo PVAc no muestran diferencia estadística en la especie *V. ferruginea*, en tanto que con el adhesivo UF si hay diferencias estadísticas. Asimismo, para las especies *C. alliodora* y *G. arborea* con el adhesivo UF, estos bloques presentan diferencias estadísticas entre las concentraciones 0% y 1% de NCC. Mientras que para PVAc de estas especies no hay diferencias entre los tratamientos.

Tabla 4. Cohesión interna-tensión perpendicular de los bloques de las especies *V. ferruginea*, *C. alliodora* y *G. arborea* adheridos con los adhesivos PVAc y UF con dos concentraciones de NCC.

Especie	Bloque (adhesivo - % NCC)		Resistencia máxima (MPa)	CH (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
<i>V. ferruginea</i>	Madera sólida		2,09 <sup>A</sup> (0,771)	18,38	0,30
	PVAc	0	0,14 <sup>B</sup> (0,041)	9,07	0,57
		1	0,16 <sup>B</sup> (0,049)	8,28	0,58
	UF	0	0,59 <sup>A</sup> (0,123)	10,03	0,62
		1	0,07 <sup>B</sup> (0,033)	8,18	0,61
	<i>C. alliodora</i>	Madera sólida		1,89 <sup>A</sup> (0,622)	17,05
PVAc		0	0,06 <sup>B</sup> (0,028)	9,28	0,55
		1	0,06 <sup>B</sup> (0,013)	8,19	0,57
UF		0	0,22 <sup>A</sup> (0,058)	10,20	0,60
		1	0,05 <sup>B</sup> (0,030)	7,47	0,61
<i>G. arborea</i>		Madera sólida		2,00 <sup>A</sup> (0,654)	40,87
	PVAc	0	0,01 <sup>B</sup> (0,003)	11,00	0,56
		1	0,03 <sup>B</sup> (0,009)	7,88	0,58
	UF	0	0,45 <sup>A</sup> (0,064)	10,83	0,62
		1	0,10 <sup>B</sup> (0,032)	8,24	0,63

Leyenda: Valores entre paréntesis corresponden a la desviación estándar. Medias con letra diferente presentan diferencias estadísticas.

En los bloques aglomerados, su resistencia es afectada por diferentes aspectos (Hoadley, 2000) y uno de ellos es el tamaño del producto fabricado, en este caso un aglomerado de 10 cm x 10 cm x 10 cm y su compactación en el momento de densificar. Leng, Hunt y Tajvidi (2017) y Vital, Lehmann y Boone (1974) mencionan que las propiedades de los aglomerados mejoran con la correcta densificación del material, teniendo así mejores propiedades en estos compuestos. La compactación en una alta cantidad de material produce un efecto de densificación mayor que aumenta las propiedades mecánicas de los bloques al aumentar el contacto entre las partículas (Leng et al, 2017; Vital et al, 1974). Asimismo, durante el prensado, se facilita la plastificación de las partículas de madera debido a la temperatura, aumentando su cohesión interna (Müller, Schöpfer, Vos, Kharazipour y Polle, 2009; Hunt, Leng & Tajvidi, 2017). La densificación en los aglomerados, por tanto, permite a los bloques aglomerados de *V. ferruginea* formados con el adhesivo UF y 0% de NCC y *C. alliodora* con el adhesivo PVAc con 1% de NCC (Tabla 4) presentar un mejor desempeño que los bloques

de madera sólida, pudiendo ser un producto que puede suplantar a la madera sólida en la elaboración de tarimas.

En tanto que para los bloques aglomerados que presentan menor desempeño que los bloques de madera sólida, factores como el largo tiempo de prensado y el contenido de humedad antes del prensado pueden afectar las propiedades de los bloques (Carvalho, Costa & Costa, 2003). Esto porque durante este periodo se da un aumento en el contenido de vapor interno, el cual, si no es extraído correctamente, puede producir problemas de reventaduras dentro de los bloques que disminuyen su resistencia mecánica (Mo, Hu, Sun & Ratto, 2001). Asimismo, en un aglomerado de grandes dimensiones, como el fabricado en este estudio, puede existir variación en la temperatura interna que afecta el proceso de adhesión (Cetin & Özmen, 2002). El contenido de humedad absorbida del ambiente es otro factor que no beneficia el desempeño de los aglomerados, esto debido a que la inclusión de humedad puede debilitar las uniones dentro de las partículas de madera (DeXin & Östman, 1983; Rofii, Kubota, Kobori, Kojima & Suzuki, 2016). Los bloques aglomerados una vez prensados son extraídos del molde completamente secos, y su acondicionamiento implica que deben absorber humedad del ambiente para equilibrarse, sobre todo una región tropical como la de Costa Rica, lo que produce absorción de agua que puede expandir levemente los bloques aglomerados al debilitar las uniones internas del adhesivo o la interface madera –adhesivo (Gerhards, 2007).

Un aspecto que se observó en la fabricación de bloques fue que al aumentar el porcentaje de NCC se aumenta la rigidez del adhesivo UF (Tablas 3 y 4) debido a que la adición de NCC puede producir un efecto de “crackeo” dentro del adhesivo, disminuyendo la resistencia de la línea de cola (Gindl-Altmatter & Veigel, 2014), reflejándose en la disminución de la resistencia a la extracción de clavos y en la cohesión interna de los bloques, por tanto la aplicación en aglomerados no tiene un efecto beneficioso. de Almeida Mesquita et al, 2018 reportan, y coinciden con este estudio, de que la adición de NCC puede afectar algunas propiedades del adhesivo, por ejemplo hay un aumento en la viscosidad que puede impedir la correcta penetración del adhesivo dentro de la madera, además, indica que la alta superficie de contacto de la NCC puede interaccionar más con el adhesivo UF, lo que minimiza la interacción entre el adhesivo modificado con las partículas de madera, disminuyendo la fuerza de adhesión dentro de los bloques aglomerados.

Por otra parte, los adhesivos termoplásticos como el PVAc, la adición de NCC puede mejorar la baja rigidez de los polímeros de estos adhesivos y así mejorar la adhesión en la línea de cola (Gindl-Altmutter & Veigel, 2014). Diferentes mecanismos de adhesión ocurren dentro de la interface entre las partículas de madera y los adhesivos ya que el adhesivo puede penetrar en la madera permitiendo un entrecruzamiento aumentando la adhesión interna, además dentro del adhesivo la fuerza de cohesión permite que la lámina del adhesivo en la interface permanezca unida, mejorando las interacciones y aumentando la fuerza de la unión (Frihart, 2005; Gindl-Altmutter & Veigel, 2014). Este efecto en la mejora de las propiedades podría deberse a la adición de NCC en el adhesivo PVAc en las especies *V. ferruginea* y *G. arborea* con la concentración de 1% de NCC (Tabla 5).

#### **2.5.4 Absorción de agua**

Los bloques aglomerados en comparación con los bloques de madera sólida presentan mayor porcentaje de absorción de agua, siendo estadísticamente igual en los bloques aglomerados sin NCC con el adhesivo UF en las tres especies (Tabla 5), este comportamiento se debe a la gran área de contacto que presentan las astillas por sus dimensiones, lo que permite mayor ingreso de agua (Viswanathan, Gothandapani & Kailappan, 2000). En la absorción de agua entre los bloques aglomerados con el adhesivo PVAc no se observa diferencias estadísticas. Efecto opuesto se observa con los bloques aglomerados con el adhesivo UF, ya que los bloques aglomerados con este adhesivo las especies *V. ferruginea* y *C. alliodora* presentan diferencias estadísticas entre las concentraciones, siendo mayor la absorción de agua con la concentración de 1%.

La naturaleza hidrofílica de la madera y su estructura porosa favorece la absorción de agua, en este caso las partículas de madera presentan mayor área de contacto, lo que permite mayor absorción de agua (Salari, Tabarsa, Khazaeian & Saraeian, 2013). Agregado a ello, ninguno de los dos adhesivos presenta buen desempeño ante el agua (Yang, Kim, Park, Lee y Hwang, 2006), por lo que es de esperar que haya mayor absorción en los bloques en comparación a la madera sólida (Tabla 5).

No obstante, la adición de NCC al adhesivo de PVAc mejora la conducta de absorción de agua. Estos resultados concuerdan con Chaabouni y Boufi (2017) y Saad y Kamal (2015),

donde la disminución de absorción de agua en productos que usan PVAc se explica por el entrecruzamiento entre los grupos OH con la matriz del adhesivo, impidiendo la intrusión de agua dentro de la matriz polimérica. En el caso del adhesivo UF, no se logra obtener el mismo resultado debido a la poca interacción que existe entre el adhesivo modificado con NCC y las partículas de madera, lo que deteriora las fuerzas de adhesión impidiendo que el adhesivo funcione como barrera ante la absorción de agua, produciendo un aumento en cantidad de agua absorbida (de Almeida Mesquita et al, 2018).

Tabla 5. Absorción de agua de los bloques de las especies *V. ferruginea*, *C. alliodora* y *G. arborea* adheridos con los adhesivos PVAc y UF con dos concentraciones de NCC.

Especie	Bloque (adhesivo - % NCC)		Absorción de agua (%)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
<i>V. ferruginea</i>	Madera sólida		38,98 <sup>A</sup> (5,38)	0,43
	PVAc	0	196,48 <sup>B</sup> (27,72)	0,55
		1	179,32 <sup>B</sup> (14,93)	0,56
	UF	0	94,48 <sup>A</sup> (4,96)	0,63
		1	131,16 <sup>B</sup> (11,47)	0,61
	<i>C. alliodora</i>	Madera sólida		48,78 <sup>A</sup> (7,85)
PVAc		0	251,54 <sup>B</sup> (27,25)	0,54
		1	240,75 <sup>B</sup> (17,99)	0,56
UF		0	120,00 <sup>A</sup> (9,43)	0,60
		1	164,14 <sup>B</sup> (17,96)	0,61
<i>G. arborea</i>		Madera sólida		64,91 <sup>A</sup> (14,07)
	PVAc	0	151,64 <sup>B</sup> (31,88)	0,52
		1	176,70 <sup>B</sup> (27,26)	0,55
	UF	0	67,53 <sup>AB</sup> (3,81)	0,61
		1	100,57 <sup>B</sup> (8,70)	0,64

Leyenda: Valores entre paréntesis corresponden a la desviación estándar. Medias con letra diferente presentan diferencias estadísticas.

## 2.6 Conclusiones

La adición de NCC en los adhesivos PVAc y UF mostró un aumento en la fuerza de cizallamiento en las tres especies tropicales, *V. ferruginea*, *C. alliodora* y *G. arborea*. En el adhesivo PVAc con la especie *V. ferruginea* la concentración de 0,5% mostró mejores resultados, mientras que la concentración de 1% manifestó mejores resultados con las especies *C. alliodora* y *G. arborea*. Por otro lado, con el adhesivo UF la concentración de 1% de NCC tuvo un efecto de refuerzo en la resistencia a la cizalladura en las tres especies estudiadas.

Los bloques aglomerados para fabricar tarimas tipo europea de *V. ferruginea* con el adhesivo PVAc y UF sin NCC y *C. alliodora* con el adhesivo PVAc y 1% de NCC al mismo tiempo que el adhesivo UF sin NCC mostraron valores de resistencia a la extracción de clavos de mayores que los bloques de madera sólida, en tanto que, en la cohesión interna, los bloques de madera sólida tienen mayor resistencia que los bloques aglomerados en las tres especies. Finalmente, la prueba de absorción de agua mostró que los bloques aglomerados absorbieron mayor cantidad de humedad que los bloques de madera sólida.

La adición de NCC mostró resultados positivos en el adhesivo PVAc entre los bloques aglomerados para fabricar tarimas tipo europea de *C. alliodora* y *G. arborea* en la prueba de extracción de clavos y además en los bloques aglomerados de *V. ferruginea* y *G. arborea* en la prueba de cohesión interna. Asimismo, en la prueba de absorción de agua este adhesivo mejoró la capacidad de repeler el agua, disminuyendo la absorción en las tres especies.

### iii. Conclusiones generales

Se obtuvo micro-nanocelulosa (MNC) a partir de tallo de piña mediante el método de hidrólisis ácida. El análisis termogravimétrico mostró tres curvas de descomposición de la MNC, las primeras descomposiciones, 1 y 2, se deben a la degradación de los grupos sulfatos en las cadenas de MNC, mientras que la descomposición de la celulosa se observa en la última curva de degradación. El análisis FTIR mostró que, si se logró obtener celulosa pura durante el proceso, con zonas cristalinas y amorfas, Los análisis de microscopia mostraron que se puede obtener fibras y partículas de celulosa con dimensiones entre los 4-20 nm de diámetro y 200-300 nm de largo.



La distribución de la MNC en el adhesivo urea formaldehído (UF) se observó por medio del TEM que está adecuadamente dispersada en la matriz, además que la MNC se evidencia en las señales de FTIR. También la MNC en el adhesivo afectó la estabilidad térmica de los adhesivos, esta se mejoró con la adición de MNC al 0,5% para el adhesivo PVAc, específicamente la temperatura inicial, temperatura máxima en el proceso 1 y la temperatura máxima y la temperatura final en el proceso 2, en tanto que para el adhesivo UF con 1% de MNC se mejoró la temperatura máxima y final de los procesos 1 y 2. Asimismo la MNC aumenta la energía de activación en el proceso 1 para el adhesivo PVAc con 1% de MNC. Por otro lado, en el adhesivo UF aumenta la energía de activación y el factor de entropía con una concentración de 0,5% de MNC en el proceso 1. La viscosidad fue afectada mayormente por la adición de agua contenida en el gel de la MNC (0,033% m v<sup>-1</sup>), observándose mayormente el efecto en el adhesivo PVAc, ya que disminuye la viscosidad en un rango entre 40 y 15 Pa s en el punto inicial.

La adición de NCC en los adhesivos PVAc y UF mostró un aumento en la fuerza de cizallamiento de la línea de cola en la madera de *V. ferruginea*, *C. alliodora* y *G. arborea*. En el adhesivo PVAc con la especie *V. ferruginea*, la concentración de 0,5% mostró mejores resultados en la línea de cola, mientras que la concentración de 1% manifestó mejores resultados en la línea de cola en la madera de *C. alliodora* y *G. arborea*. Por otro lado, con el adhesivo UF la concentración de 1% de NCC tuvo un efecto de refuerzo de la línea de cola en las tres especies estudiadas.

Los bloques aglomerados para fabricar tarimas tipo europea con madera de *V. ferruginea* con el adhesivo PVAc y UF sin NCC y los bloques aglomerados de *C. alliodora* con los adhesivos PVAc y 1% de NCC y UF sin NCC mostraron valores de resistencia a la extracción de clavos de mayores que los bloques de madera sólida, en tanto que, en la cohesión interna, los bloques de madera sólida tienen mayor resistencia que los bloques aglomerados en las tres especies. Finalmente, la prueba de absorción de agua mostró que los bloques aglomerados absorbieron mayor cantidad de humedad que los bloques de madera sólida.

La adición de NCC mostró resultados positivos en el adhesivo PVAc entre los bloques aglomerados para fabricar tarimas tipo europea de *C. alliodora* y *G. arborea* en la prueba de

extracción de clavos y además en los bloques aglomerados de *V. ferruginea* y *G. arborea* en la prueba de cohesión interna. Asimismo, en la prueba de absorción de agua este adhesivo mejoró la capacidad de repeler el agua, disminuyendo la absorción en las tres especies.

#### **iv. Recomendaciones**

Evaluar el procedimiento de extracción de la micro-nanocelulosa para caracterizar el cambio en las dimensiones del material, además de conocer los valores de cada componente (celulosa, lignina) paso a paso mediante las mismas técnicas de caracterización, para observar los cambios del durante el proceso y determinar los motivos de las variaciones en el tamaño de las fibras.

Evaluar la adición de nanocelulosa cristalina en adhesivos que sean hidrofóbicos (fenol-formaldehído) que permita su aplicación en productos que deban emplearse bajo diferentes condiciones ambientales.

Probar con diferentes mezclas de partículas (especies y tamaños) para definir un modelo de producción más eficiente.

Buscar métodos de transferencia de calor más efectivos durante la fabricación la fabricación de bloques, específicamente el prensado.

Modificar físicamente el producto final para eliminar grietas o tensiones internas debido al vapor encapsulado (ejemplo perforar un hoyo a través del centro del bloque).

## v. Referencias generales

Abraham, E., Deepa, B., Pothan, L. A., Jacob, M., Thomas, S., Cvelbar, U., & Anandjiwala, R. (2011). Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: a novel approach. *Carbohydrate Polymers*, 86(4), 1468-1475. doi: 10.1016/j.carbpol.2011.06.034

Ahmad, N., Sharma, S., Singh, V. N., Shamsi, S. F., Fatma, A., & Mehta, B. R. (2010). Biosynthesis of silver nanoparticles from *Desmodium triflorum*: a novel approach towards weed utilization. *Biotechnology Research International*, (2011), 1-8. doi: 10.4061/2011/454090

Aramwit, P., & Bang, N. (2014). The characteristics of bacterial nanocellulose gel releasing silk sericin for facial treatment. *BMC Biotechnology*, 14(1), 104. doi: 10.1186/s12896-014-0104-x

ASTM D1037-12, Standard Test Methods for Evaluating Properties of Wood-Base Fiber and Particle Panel Materials, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012, www.astm.org

ASTM D143-14, Standard Test Methods for Small Clear Specimens of Timber, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014, www.astm.org

ASTM D1761-12, Standard Test Methods for Mechanical Fasteners in Wood, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012, www.astm.org

ASTM D905-08(2013), Standard Test Method for Strength Properties of Adhesive Bonds in Shear by Compression Loading, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013, www.astm.org

Atta-Obeng, E. (2011). *Characterization of phenol formaldehyde adhesive and adhesive-wood particle composites reinforced with microcrystalline cellulose* (Doctoral dissertation, Auburn University).

Atta-Obeng, E., Via, B. K., Fasina, O., Auad, M. L., & Jiang, W. (2013). Cellulose reinforcement of phenol formaldehyde: Characterization and chemometric elucidation. *International Journal of Composite Materials*, 3(3), 61-68. doi: 10.5923/j.comaterials.20130303.04

Aydemir, D. (2014). The Lap Joint Shear Strength of Wood Materials Bonded by Cellulose Fiber-Reinforced Polyvinyl Acetate. *BioResources*, 9(1), 1179-1188.

Ayrilmis, N., Benthien, J. T., & Thoemen, H. (2012). Effects of formulation variables on surface properties of wood plastic composites. *Composites Part B: Engineering*, 43(2), 325-331. doi: 10.1016/j.compositesb.2011.07.011

Ayrilmis, N., Kwon, J. H., Lee, S. H., Han, T. H., & Park, C. W. (2016). Microfibrillated-cellulose-modified urea-formaldehyde adhesives with different F/U molar ratios for wood-based composites. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 30(18), 2032-2043. doi: 10.1080/01694243.2016.1175246

Beck-Candanedo, S., Roman, M., & Gray, D. G. (2005). Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules*, 6(2), 1048-1054. doi: 10.1021/bm049300p

Benhamou, K., Kaddami, H., Magnin, A., Dufresne, A., & Ahmad, A. (2015). Bio-based polyurethane reinforced with cellulose nanofibers: a comprehensive investigation on the effect of interface. *Carbohydrate Polymers*, 122, 202-211. doi: 10.1016/j.carbpol.2014.12.081

Bismarck, A., Aranberri-Askargorta, I., Springer, J., Lampke, T., Wielage, B., Stamboulis, A., Shenderovich, I., & Limbach, H. H. (2002). Surface characterization of flax, hemp and cellulose fibers; surface properties and the water uptake behavior. *Polymer Composites*, 23(5), 872-894. doi: 10.1002/pc.10485

Boufi, S., Kaddami, H., & Dufresne, A. (2014). Mechanical performance and transparency of nanocellulose reinforced polymer nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 299(5), 560-568. doi: 10.1002/mame.201300232

Camacho, M., Ureña, Y. R. C., Lopretti, M., Carballo, L. B., Moreno, G., Alfaro, B., & Baudrit, J. R. V. (2017). Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Cellulose Derived from Pineapple Peel Residues. *Journal of Renewable Materials*, 5(3-4), 271-279. doi: 10.7569/JRM.2017.634117

Carvalho, L. M. H., Costa, M. R. N., & Costa, C. A. V. (2003). A global model for the hot-pressing of MDF. *Wood Science and Technology*, 37(3-4), 241-258. doi: 10.1007/s00226-003-0170-z

Cetin, N. S., & Özmen, N. (2002). Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production: II. Particleboard production and properties. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 22(6), 481-486. doi: 10.1016/S0143-7496(02)00059-3

Chaabouni, O., & Boufi, S. (2017). Cellulose nanofibrils/polyvinyl acetate nanocomposite adhesives with improved mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, 156, 64-70. doi: 10.1016/j.carbpol.2016.09.016

Chen, W., Yu, H., Liu, Y., Chen, P., Zhang, M., & Hai, Y. (2011). Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical

pretreatments. *Carbohydrate Polymers*, 83(4), 1804-1811. doi: 10.1016/j.carbpol.2010.10.040

Chen, Y., Liu, C., Chang, P. R., Cao, X., & Anderson, D. P. (2009). Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: effect of hydrolysis time. *Carbohydrate Polymers*, 76(4), 607-615. doi: 10.1016/j.carbpol.2008.11.030

Cherian, B. M., Leão, A. L., de Souza, S. F., Costa, L. M. M., de Olyveira, G. M., Kottaisamy, M., Nagarajan, E.R. & Thomas, S. (2011). Cellulose nanocomposites with nanofibres isolated from pineapple leaf fibers for medical applications. *Carbohydrate Polymers*, 86(4), 1790-1798. doi: 10.1016/j.carbpol.2011.07.009

Cherian, B. M., Leão, A. L., de Souza, S. F., Thomas, S., Pothan, L. A., & Kottaisamy, M. (2010). Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. *Carbohydrate Polymers*, 81(3), 720-725. doi: 10.1016/j.carbpol.2010.03.046

Ciannamea, E. M., Stefani, P. M., & Ruseckaite, R. A. (2010). Medium-density particleboards from modified rice husks and soybean protein concentrate-based adhesives. *Bioresource Technology*, 101(2), 818-825 doi: 10.1016/j.biortech.2009.08.084

Costa, L. M. M., de Olyveira, G. M., Cherian, B. M., Leão, A. L., de Souza, S. F., & Ferreira, M. (2013). Bionanocomposites from electrospun PVA/pineapple nanofibers/*Stryphnodendron adstringens* bark extract for medical applications. *Industrial Crops and Products*, 41, 198-202. doi: 10.1016/j.indcrop.2012.04.025

Critchley, J. P., Knight, G. J., & Wright, W. W. (2013). *Heat-resistant polymers: technologically useful materials*. Springer Science & Business Media.

D'Amelia, R. P., Gentile, S., Nirode, W. F., & Huang, L. (2016). Quantitative Analysis of Copolymers and Blends of Polyvinyl Acetate (PVAc) Using Fourier Transform Infrared

Spectroscopy (FTIR) and Elemental Analysis (EA). *World Journal of Chemical Education*, 4(2), 25-31. doi: 10.12691/wjce-4-2-1

Darnaudery, M., Fournier, P., & Lechaudel, M. (2016). Low-input pineapple crops with high quality fruit: Promising impacts of locally integrated and organic fertilisation compared to chemical fertilisers. *Experimental Agriculture*, 1-17. doi: 10.1017/S0014479716000284

de Almeida Mesquita, R. G., Mendes, L. M., Sanadi, A. R., de Sena Neto, A. R., Claro, P. I. C., Corrêa, A. C., & Marconcini, J. M. (2018). Urea Formaldehyde and Cellulose Nanocrystals Adhesive: Studies Applied to Sugarcane Bagasse Particleboards. *Journal of Polymers and the Environment*, 1-11. doi: 10.1007/s10924-018-1189-4

de Carvalho Benini, K. C., Pereira, P. H., Cioffi, M. O. H., & Voorwald, H. J. C. (2017). Effect of acid hydrolysis conditions on the degradation properties of cellulose from *Imperata brasiliensis* fibers. *Procedia Engineering*, 200, 244-251. doi: 10.1016/j.proeng.2017.07.035

de Moraes Teixeira, E., Corrêa, A. C., Manzoli, A., de Lima Leite, F., de Oliveira, C. R., & Mattoso, L. H. C. (2010). Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. *Cellulose*, 17(3), 595-606. doi: 10.1007/s10570-010-9403-0

de Souza Lima, M. M., & Borsali, R. (2004). Rodlike cellulose microcrystals: structure, properties, and applications. *Macromolecular Rapid Communications*, 25(7), 771-787. doi: 10.1002/marc.200300268

DeXin, Y., & Östman, B. A. L. (1983). Tensile strength properties of particle boards at different temperatures and moisture contents. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 41(7), 281-286. doi: 10.1007/BF02610832

Dos Santos, R. M., Neto, W. P. F., Silvério, H. A., Martins, D. F., Dantas, N. O., & Pasquini, D. (2013). Cellulose nanocrystals from pineapple leaf, a new approach for the reuse of this agro-waste. *Industrial Crops and Products*, 50, 707-714. doi: 10.1016/j.indcrop.2013.08.049

Draman, S. F. S., Daik, R., & Mohd, N. (2016). Eco-Friendly Extraction and Characterization of Cellulose from Lignocellulosic Fiber. *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, 11(16), 9591-9595.

Dufresne, A. (2008). Polysaccharide nano crystal reinforced nanocomposites. *Canadian Journal of Chemistry*, 86(6), 484-494. doi: 10.1139/v07-152

Espinoza-Durán, J., & Moya, R. (2013). Aprovechamiento e industrialización de dos plantaciones de *Gmelina arborea* de 15 años de edad en diferentes condiciones de pendiente. *Revista Chapingo. Serie ciencias forestales y del ambiente*, 19(2), 237-248. doi: 10.5154/r.rchscfa.2011.09.067

Frihart, C. R. (2005). *Wood adhesion and adhesives* (pp. 215-278). CRC Press, New York.

Gaitán-Alvarez, J., Moya, R., Rodríguez-Zúñiga, A., & Puente-Urbina, A. (2017). Characterization of torrefied biomass of five reforestation species (*Cupressus lusitanica*, *Dipteryx panamensis*, *Gmelina arborea*, *Tectona grandis*, and *Vochysia ferruginea*) in Costa Rica. *BioResources*, 12(4), 7566-7589.

Gaspar, D., Fernandes, S. N., De Oliveira, A. G., Fernandes, J. G., Grey, P., Pontes, R. V., Pereira, L., Martins, R., Godinho, M. H., & Fortunato, E. (2014). Nanocrystalline cellulose applied simultaneously as the gate dielectric and the substrate in flexible field effect transistors. *Nanotechnology*, 25(9).



Geng, S., Haque, M. M. U., & Oksman, K. (2016). Crosslinked poly (vinyl acetate) (PVAc) reinforced with cellulose nanocrystals (CNC): Structure and mechanical properties. *Composites Science and Technology*, *126*, 35-42. doi: 10.1016/j.compscitech.2016.02.013

Gerhards, C. C. (2007). Effect of moisture content and temperature on the mechanical properties of wood: an analysis of immediate effects. *Wood and Fiber Science*, *14*(1), 4-36.

Gindl-Altmutter, W., & Veigel, S. (2014). Nanocellulose-modified Wood Adhesives. In *Handbook of Green Materials: 2 Bionanocomposites: processing, characterization and properties* (pp. 253-264). doi: 10.1142/9789814566469\_0031

Gong, G., Pyo, J., Mathew, A. P., & Oksman, K. (2011). Tensile behavior, morphology and viscoelastic analysis of cellulose nanofiber-reinforced (CNF) polyvinyl acetate (PVAc). *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *42*(9), 1275-1282. doi: 10.1016/j.compositesa.2011.05.009

Granero, V., Gatani, M., Medina, J. C., Ruiz, A., Fiorelli, J., Kreiker, J., & Lerda, M. J. (2013). Determinación de la influencia del tamaño y forma de partículas de cáscaras de maní en paneles aglomerados. *Quebracho (Santiago del Estero)*, *21*(2), 67-80.

Grishkewich, N., Mohammed, N., Tang, J., & Tam, K. C. (2017). Recent advances in the application of cellulose nanocrystals. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, *29*, 32-45. doi: 10.1016/j.cocis.2017.01.005

Haafiz, M. M., Hassan, A., Zakaria, Z., & Inuwa, I. M. (2014). Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose. *Carbohydrate Polymers*, *103*, 119-125. doi: 10.1016/j.carbpol.2013.11.055

Habibi, Y., Lucia, L. A., & Rojas, O. J. (2010). Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, *110*(6), 3479-3500. doi: 10.1021/cr900339w

Hammiche, D., Boukerrou, A., Djidjelli, H., Grohens, Y., Bendahou, A., & Seantier, B. (2016). Characterization of cellulose nanowhiskers extracted from alfa fiber and the effect of their dispersion methods on nanocomposite properties. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 30(17), 1899-1912. doi: 10.1080/01694243.2016.1170586

Hashemi, S. M. B., Brewer, M. S., Safari, J., Nowroozi, M., Abadi Sherahi, M. H., Sadeghi, B., & Ghafoori, M. (2016). Antioxidant activity, reaction mechanisms, and kinetics of *Matricaria recutita* extract in commercial blended oil oxidation. *International Journal of Food Properties*, 19(2), 257-271. doi: 10.1080/10942912.2015.1020438

Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund, L. A., & Lindström, T. (2007). An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *European Polymer Journal*, 43(8), 3434-3441. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2007.05.038

Hoadley, R. B. (2000). *Understanding wood: a craftsman's guide to wood technology*. Taunton press.

Holland, B. J., & Hay, J. N. (2002). The thermal degradation of poly (vinyl acetate) measured by thermal analysis–Fourier transform infrared spectroscopy. *Polymer*, 43(8), 2207-2211. doi: 10.1016/S0032-3861(02)00038-1

Hunt, J. F., Leng, W., & Tajvidi, M. (2017). Vertical density profile and internal bond strength of wet-formed particleboard bonded with cellulose nanofibrils. *Wood and Fiber Science*, 49(4), 1-11.

Ibrahim, I. K., Hussin, S. M., & Al-Obaidi, Y. M. (2015). Extraction of cellulose nano crystalline from cotton by ultrasonic and its morphological and structural characterization. *International Journal of Materials Chemistry and Physics*, 1(2), 99-109.

Jiang, X., Li, C., Chi, Y., & Yan, J. (2010). TG-FTIR study on urea-formaldehyde resin residue during pyrolysis and combustion. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1), 205-210. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.08.070

Johar, N., Ahmad, I., & Dufresne, A. (2012). Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. *Industrial Crops and Products*, 37(1), 93-99. doi: 10.1016/j.indcrop.2011.12.016

Jose, S., Salim, R., & Ammayappan, L. (2016). An Overview on Production, Properties, and Value Addition of Pineapple Leaf Fibers (PALF). *Journal of Natural Fibers*, 13(3), 362-373. doi: 10.1080/15440478.2015.1029194

Kaboorani, A., Riedl, B., Blanchet, P., Fellin, M., Hosseinaei, O., & Wang, S. (2012). Nanocrystalline cellulose (NCC): A renewable nano-material for polyvinyl acetate (PVA) adhesive. *European Polymer Journal*, 48(11), 1829-1837. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2012.08.008

Kain, G., Heinzmann, B., Barbu, M. C., & Petutschnigg, A. (2013). Softwood bark for modern composites. *Pro Ligno*, 9(4), 460-468.

Kargarzadeh, H., Ahmad, I., Abdullah, I., Dufresne, A., Zainudin, S. Y., & Sheltami, R. M. (2012). Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. *Cellulose*, 19(3), 855-866. doi: 10.1007/s10570-012-9684-6

Kargarzadeh, H., Mariano, M., Huang, J., Lin, N., Ahmad, I., Dufresne, A., & Thomas, S. (2017). Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review. *Polymer*. doi: 10.1016/j.polymer.2017.09.043

Kharchenko, S. B., Douglas, J. F., Obrzut, J., Grulke, E. A., & Migler, K. B. (2004). Flow-induced properties of nanotube-filled polymer materials. *Nature materials*, 3(8), 564. doi: 10.1038/nmat1183

Kotz, J., Treichel, P.M., Townsend, J.R. (2009). *Chemistry & Chemical Reactivity*. Vol II. Thomson Books/Cole. Canadá.

Kumar, A., Negi, Y. S., Choudhary, V., & Bhardwaj, N. K. (2014). Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste. *Journal of Materials Physics and Chemistry*, 2(1), 1-8. doi: 10.12691/jmpc-2-1-1

Kwon, J. H., Lee, S. H., Ayrilmis, N., & Han, T. H. (2015). Tensile shear strength of wood bonded with urea–formaldehyde with different amounts of microfibrillated cellulose. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 60, 88-91. doi: 10.1016/j.ijadhadh.2015.04.002

Laidler, K. J. (1984). The development of the Arrhenius equation. *J. Chem. Educ*, 61(6), 494.

Lakreb, N., Bezzazi, B., & Pereira, H. (2015). Mechanical behavior of multilayered sandwich panels of wood veneer and a core of cork agglomerates. *Materials & Design (1980-2015)*, 65, 627-636. doi: 10.1016/j.matdes.2014.09.059

Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., & Bras, J. (2012). Microfibrillated cellulose—Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers*, 90(2), 735-764. doi: 10.1016/j.carbpol.2012.05.026

Lee, K. Y., Aitomäki, Y., Berglund, L. A., Oksman, K., & Bismarck, A. (2014). On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. *Composites Science and Technology*, 105, 15-27. doi: 10.1016/j.compscitech.2014.08.032

Lee, S. Y., Mohan, D. J., Kang, I. A., Doh, G. H., Lee, S., & Han, S. O. (2009). Nanocellulose reinforced PVA composite films: effects of acid treatment and filler loading. *Fibers and Polymers*, *10*(1), 77-82. doi: 10.1007/s12221-009-0077-x

Leng, W., Hunt, J. F., & Tajvidi, M. (2017). Effects of density, cellulose nanofibrils addition ratio, pressing method, and particle size on the bending properties of wet-formed particleboard. *BioResources*, *12*(3), 4986-5000. doi: 10.15376/biores.12.3.4986-5000

Li, J., Wei, X., Wang, Q., Chen, J., Chang, G., Kong, L., Su, J., & Liu, Y. (2012). Homogeneous isolation of nanocellulose from sugarcane bagasse by high pressure homogenization. *Carbohydrate Polymers*, *90*(4), doi: 10.1016/j.carbpol.2012.07.038

Li, R., Fei, J., Cai, Y., Li, Y., Feng, J., & Yao, J. (2009). Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production. *Carbohydrate Polymers*, *76*(1), 94-99. doi: 10.1016/j.carbpol.2008.09.034

Li, W., Wang, R., & Liu, S. (2011). Nanocrystalline cellulose prepared from softwood kraft pulp via ultrasonic-assisted acid hydrolysis. *BioResources*, *6*(4), 4271-4281.

Liew, F. K., Hamdan, S., Rahman, M. R., Rusop, M., Lai, J. C. H., Hossen, M. F., & Rahman, M. M. (2015). Synthesis and characterization of cellulose from green bamboo by chemical treatment with mechanical process. *Journal of Chemistry*, *2015*. doi: 10.1155/2015/212158

Liu, C. H., Liu, Y., Fan, C., & Kuang, S. Z. (2013). The effects of composted pineapple residue return on soil properties and the growth and yield of pineapple. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, *13*(2), 433-444. doi: 10.4067/S0718-95162013005000034

Maepa, C. E., Jayaramudu, J., Okonkwo, J. O., Ray, S. S., Sadiku, E. R., & Ramontja, J. (2015). Extraction and characterization of natural cellulose fibers from maize tassel.

*International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 20(2), 99-109. doi: 10.1080/1023666X.2014.961118

Mahrtdt, E., Pinkl, S., Schmidberger, C., van Herwijnen, H. W., Veigel, S., & Gindl-Altmutter, W. (2016). Effect of addition of microfibrillated cellulose to urea-formaldehyde on selected adhesive characteristics and distribution in particleboard. *Cellulose*, 23(1), 571-580. doi: 10.1007/s10570-015-0818-5

Mandal, A., & Chakrabarty, D. (2011). Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. *Carbohydrate Polymers*, 86(3), 1291-1299. doi: 10.1016/j.carbpol.2011.06.030

Mansoori, Y., Akhtarparast, A., Reza Zamanloo, M., Imanzadeh, G., & Masooleh, T. M. (2011). Polymer–montmorillonite nanocomposites: Chemical grafting of polyvinyl acetate onto Cloisite 20A. *Polymer Composites*, 32(8), 1225-1234. doi: 10.1002/pc.21142

Menzinger, M., & Wolfgang, R. (1969). The meaning and use of the Arrhenius activation energy. *Angewandte Chemie International Edition*, 8(6), 438-444. doi: 10.1002/anie.196904381

Mishra, S., Mohanty, A. K., Drzal, L. T., Misra, M., & Hinrichsen, G. (2004). A review on pineapple leaf fibers, sisal fibers and their biocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 289(11), 955-974. doi: 10.1002/mame.200400132

Mo, X., Hu, J., Sun, X. S., & Ratto, J. A. (2001). Compression and tensile strength of low-density straw-protein particleboard. *Industrial Crops and Products*, 14(1), 1-9. doi: 10.1016/S0926-6690(00)00083-2

Mondragon, G., Fernandes, S., Retegi, A., Peña, C., Algar, I., Eceiza, A., & Arbelaz, A. (2014). A common strategy to extracting cellulose nanoentities from different

plants. *Industrial Crops and Products*, 55, 140-148. doi: 10.1016/j.indcrop.2014.02.014Get rights and content

Morais, J. P. S., de Freitas Rosa, M., Nascimento, L. D., do Nascimento, D. M., & Cassales, A. R. (2013). Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. *Carbohydrate Polymers*, 91(1), 229-235. doi: 10.1016/j.carbpol.2012.08.010

Morán, J. I., Álvarez, V. A., Cyras, V. P., & Vázquez, A. (2008). Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, 15(1), 149-159. doi: 10.1007/s10570-007-9145-9

Morelli, C. L., Marconcini, J. M., Pereira, F. V., Bretas, R. E. S., & Branciforti, M. C. (2012). Extraction and characterization of cellulose nanowhiskers from balsa wood. *Macromolecular Symposia* 319(1), 191-195. doi: 10.1002/masy.201100158

Moya, R., Rodríguez-Zúñiga, A., & Vega-Baudrit, J. (2015a). Effects of adding multiwall carbon nanotubes on performance of polyvinyl acetate and urea-formaldehyde adhesives in tropical timber species. *Journal of Nanomaterials*, 16(1), 290. doi: 10.1155/2015/895650

Moya, R., Rodríguez-Zúñiga, A., Vega-Baudrit, J., & Álvarez, V. (2015b). Effects of adding nano-clay (montmorillonite) on performance of polyvinyl acetate (PVAc) and urea-formaldehyde (UF) adhesives in *Carapa guianensis*, a tropical species. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 59, 62-70. doi: 10.1016/j.ijadhadh.2015.02.004

Moya, R., Salas, C., Berrocal, A., & Valverde, J. C. (2015). Evaluation of chemical compositions, air-dry, preservation and workability of eight fastgrowing plantation species in Costa Rica. *Madera y Bosques*, 21. doi: 10.21829/myb.2015.210424

Müller, G., Schöpfer, C., Vos, H., Kharazipour, A., & Polle, A. (2009). FTIR-ATR spectroscopic analyses of changes in wood properties during particle-and fibreboard production of hard-and softwood trees. *BioResources*, 4(1), 49-71.

Navarro, K. P. S. (2013). Modelo de la cadena de abastecimiento del sector madera y muebles de la Región Caribe de Colombia. *Entre Ciencia e Ingeniería*, (14), 38-49.

Neto, W. P. F., Silvério, H. A., Dantas, N. O., & Pasquini, D. (2013). Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue–Soy hulls. *Industrial Crops and Products*, 42, 480-488. doi: 10.1016/j.indcrop.2012.06.041

Ng, H. M., Sin, L. T., Tee, T. T., Bee, S. T., Hui, D., Low, C. Y., & Rahmat, A. R. (2015). Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. *Composites Part B: Engineering*, 75, 176-200. doi: 10.1016/j.compositesb.2015.01.008

Oficina Nacional Forestal [ONF] (2017). Estadísticas 2016. Usos y Aportes de la Madera en Costa Rica.

Orts, W. J., Shey, J., Imam, S. H., Glenn, G. M., Guttman, M. E., & Revol, J. F. (2005). Application of cellulose microfibrils in polymer nanocomposites. *Journal of Polymers and the Environment*, 13(4), 301-306. doi: 10.1007/s10924-005-5514-3

Oun, A. A., & Rhim, J. W. (2016). Characterization of nanocelluloses isolated from Ushar (*Calotropis procera*) seed fiber: effect of isolation method. *Materials Letters*, 168, 146-150. doi: 10.1016/j.matlet.2016.01.052

Pal, M. K., & Gautam, J. (2013). Effects of inorganic nanofillers on the thermal degradation and UV-absorbance properties of polyvinyl acetate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111(1), 689-701. doi: 10.1007/s10973-011-2153-x



Pirayesh, H., & Khazaeian, A. (2012). Using almond (*Prunus amygdalus* L.) shell as a bio-waste resource in wood based composite. *Composites Part B: Engineering*, 43(3), 1475-1479. doi: 10.1016/j.compositesb.2011.06.008

Poletto, M., Ornaghi, H. L., & Zattera, A. J. (2014). Native cellulose: structure, characterization and thermal properties. *Materials*, 7(9), 6105-6119. doi: 10.3390/ma7096105

Pracella, M., Haque, M. M. U., & Puglia, D. (2014). Morphology and properties tuning of PLA/cellulose nanocrystals bio-nanocomposites by means of reactive functionalization and blending with PVAc. *Polymer*, 55(16), 3720-3728. doi: 10.1016/j.polymer.2014.06.071

Pracella, M., Haque, M. M., & Alvarez, D. P. V. (2012). Preparation and characterization of PLA nanocomposites with nanocellulose filled PVAc. *The European conference on composite materials*, 24-28.

Pracella, M., Haque, M. M., & Alvarez, D. P. V. (2012). Preparation and characterization of PLA nanocomposites with nanocellulose filled PVAc. In *The European conference on composite materials* (pp. 24-28).

Rambabu, N., Panthapulakkal, S., Sain, M., & Dalai, A. K. (2016). Production of nanocellulose fibers from pinecone biomass: evaluation and optimization of chemical and mechanical treatment conditions on mechanical properties of nanocellulose films. *Industrial Crops and Products*, 83, 746-754. doi: 10.1016/j.indcrop.2015.11.083

Ramires, E. C., & Dufresne, A. (2012). Cellulose nanoparticles as reinforcement in polymer nanocomposites. In *Advances in Polymer Nanocomposites* (pp. 131-163). doi: 10.1533/9780857096241.1.131

Rangel, L., Moreno, P., Trejo, S., & Valero, S. (2017). Propiedades de tableros aglomerados de partículas fabricados con madera de *Eucalyptus urophylla*. *Maderas. Ciencia y Tecnología*. doi: 10.4067/S0718-221X2017005000032

Rattanapoltee, P., & Kaewkannetra, P. (2014). Utilization of agricultural residues of pineapple peels and sugarcane bagasse as cost-saving raw materials in *Scenedesmus acutus* for lipid accumulation and biodiesel production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 173(6), 1495-1510. doi: 10.1007/s12010-014-0949-4

Rofii, M. N., Kubota, S., Kobori, H., Kojima, Y., & Suzuki, S. (2016). Furnish type and mat density effects on temperature and vapor pressure of wood-based panels during hot pressing. *Journal of Wood Science*, 62(2), 168-173. doi: 10.1007/s10086-015-1531-6

Roman, M., & Winter, W. T. (2004). Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules*, 5(5), 1671-1677. doi: 10.1021/bm034519+

Roumeli, E., Papadopoulou, E., Pavlidou, E., Vourlias, G., Bikiaris, D., Paraskevopoulos, K. M., & Chrissafis, K. (2012). Synthesis, characterization and thermal analysis of urea-formaldehyde/nanoSiO<sub>2</sub> resins. *Thermochimica Acta*, 527, 33-39. doi: 10.1016/j.tca.2011.10.007

Rowe, A. A., Tajvidi, M., & Gardner, D. J. (2016). Thermal stability of cellulose nanomaterials and their composites with polyvinyl alcohol (PVA). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 126(3), 1371-1386. doi: 10.1007/s10973-016-5791-1

Rowell, R. M. (Ed.). (2012). *Handbook of woodchemistry and wood composites*. CRC press.

Saad, M. J., & Kamal, I. (2015). Mechanical and physical properties of urea-formaldehyde bonded kenaf core particle boards. *Journal of Tropical Agriculture and Food Science*, 41, 341-347.

Saddawi, A., Jones, J. M., Williams, A., & Wojtowicz, M. A. (2009). Kinetics of the thermal decomposition of biomass. *Energy & Fuels*, 24(2), 1274-1282. doi: 10.1021/ef900933k

Salari, A., Tabarsa, T., Khazaeian, A., & Saraeian, A. (2013). Improving some of applied properties of oriented strand board (OSB) made from underutilized low quality paulownia (*Paulownia fortunei*) wood employing nano-SiO<sub>2</sub>. *Industrial crops and products*, 42, 1-9. doi: 10.1016/j.indcrop.2012.05.010

Satyamurthy, P., & Vigneshwaran, N. (2013). A novel process for synthesis of spherical nanocellulose by controlled hydrolysis of microcrystalline cellulose using anaerobic microbial consortium. *Enzyme and microbial technology*, 52(1), 20-25. doi: 10.1016/j.enzmictec.2012.09.002

Saunders, K. J. (2012). *Organic polymer chemistry: an introduction to the organic chemistry of adhesives, fibres, paints, plastics and rubbers*. Springer Science & Business Media.

Serrano-Montero, J. R., & Moya-Roque, R. (2012). Procesamiento, uso y mercado de la madera en Costa Rica: aspectos históricos y análisis crítico. *Revista Forestal Mesoamericana Kurú*, 8(21), 1-12.

Shahabi-Ghahafarrokh, I., Khodaiyan, F., Mousavi, M., & Yousefi, H. (2015). Preparation and characterization of nanocellulose from beer industrial residues using acid hydrolysis/ultrasound. *Fibers and Polymers*, 16(3), 529. doi: 10.1007/s12221-015-0529-4

Shemfe, M. B., Gu, S., & Ranganathan, P. (2015). Techno-economic performance analysis of biofuel production and miniature electric power generation from biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading. *Fuel*, 143, 361-372. doi: 10.1016/j.fuel.2014.11.078

Silvério, H. A., Neto, W. P. F., Dantas, N. O., & Pasquini, D. (2013). Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corncob for application as reinforcing agent in nanocomposites. *Industrial Crops and Products*, 44, 427-436. doi:10.1016/j.indcrop.2012.10.014

Sivalingam, G., Karthik, R., & Madras, G. (2004). Blends of poly ( $\epsilon$ -caprolactone) and poly (vinyl acetate): mechanical properties and thermal degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 84(2), 345-351. doi: 10.1016/j.polyimdegradstab.2004.01.011

Spence, K. L., Venditti, R. A., Rojas, O. J., Habibi, Y., & Pawlak, J. J. (2011). A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. *Cellulose*, 18(4), 1097-1111. doi: 10.1007/s10570-011-9533-z

Steubing, B., Zah, R., Waeger, P., & Ludwig, C. (2010). Bioenergy in Switzerland: assessing the domestic sustainable biomass potential. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(8), 2256-2265. doi: 10.1016/j.rser.2010.03.036

Tajvidi, M., Gardner, D. J., & Bousfield, D. W. (2016). Cellulose nanomaterials as binders: Laminate and particulate systems. *Journal of Renewable Materials*, 4(5), 365-376. doi: 10.7569/JRM.2016.634103

Tenorio, C., Moya, R., Salas, C., & Berrocal, A. (2016). Evaluation of wood properties from six native species of forest plantations in Costa Rica. *Bosque*, 37(1). doi: 10.4067/S0717-92002016000100008

Thakur, V. K. & Singha, A. S. (2010). Natural fibres-based polymers—part i—mechanical analysis of pine needles reinforced biocomposites. *Bulletin of Materials Science*, 33(3), 257–264. doi: 10.1007/s12034-010-0040-x

Thakur, V. K., Thakur, M. K., & Gupta, R. K. (2013). Graft copolymers from cellulose: synthesis, characterization and evaluation. *Carbohydrate Polymers*, 97(1), 18-25. doi: 10.1016/j.carbpol.2013.04.069

Thakur, V. K., Thakur, M. K., Raghavan, P., & Kessler, M. R. (2014). Progress in green polymer composites from lignin for multifunctional applications: a review. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2(5), 1072-1092. doi: 10.1021/sc500087z

Tsoumis, G. (2013). *Wood as raw material: source, structure, chemical composition, growth, degradation and identification*. Elsevier.

Vanhatalo, K., Lundin, T., Koskimäki, A., Lillandt, M., & Dahl, O. (2016). Microcrystalline cellulose property–structure effects in high-pressure fluidization: microfibril characteristics. *Journal of Materials Science*, 51(12), 6019-6034. doi: 10.1007/s10853-016-9907-6

Veigel, S., Müller, U., Keckes, J., Obersriebnig, M., & Gindl-Altmutter, W. (2011). Cellulose nanofibrils as filler for adhesives: effect on specific fracture energy of solid wood-adhesive bonds. *Cellulose*, 18(5), 1227. doi: 10.1007/s10570-011-9576-1

Veigel, S., Rathke, J., Weigl, M., & Gindl-Altmutter, W. (2012). Particleboard and oriented strand board prepared with nanocellulose-reinforced adhesive. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 15. doi: 10.1155/2012/158503

Vital, B. R., Lehmann, W. F., & Boone, R. S. (1974). How species and board densities affect properties of exotic hardwood particleboards. *Forest Products Journal*, 24(12), 37-45.

Viswanathan, R., Gothandapani, L., & Kailappan, R. (2000). Water absorption and swelling characteristics of coir pith particle board. *Bioresource Technology*, 71(1), 93-94. doi: 10.1016/S0960-8524(99)00057-7

Walker, J.C., Walker, J.C.F. (2006). *Primary wood processing*. Springer.

Witayakran, S., & Tanpichai, S. (2016). Properties of cellulose microfibrils extracted from pineapple leaves by steam explosion. *Advanced Materials Research*, 1131, 231-234. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1131.231

Yang, H. S., Kim, H. J., Park, H. J., Lee, B. J., & Hwang, T. S. (2006). Water absorption behavior and mechanical properties of lignocellulosic filler–polyolefin bio-composites. *Composite Structures*, 72(4), 429-437. doi: 10.1016/j.compstruct.2005.01.013

You, F., Tao, L., Graziano, D. J., & Snyder, S. W. (2012). Optimal design of sustainable cellulosic biofuel supply chains: multiobjective optimization coupled with life cycle assessment and input–output analysis. *AIChE Journal*, 58(4), 1157-1180. doi: 10.1002/aic.12637

Zhang, H., Zhang, J., Song, S., Wu, G., & Pu, J. (2011). Modified nanocrystalline cellulose from two kinds of modifiers used for improving formaldehyde emission and bonding strength of urea-formaldehyde resin adhesive. *BioResources*, 6(4), 4430-4438.

Zimmermann, T., Pöhler, E., Geiger, T., Schleuniger, J., Schwaller, P., & Richter, K. (2006). Cellulose fibrils: Isolation, characterization, and capability for technical applications. In *Cellulose Nanocomposites*. American Chemical Society. doi: 10.1021/bk-2006-0938.ch004

Zorba, T., Papadopoulou, E., Hatjiissaak, A., Paraskevopoulos, K., & Chrissafis, K. (2008). Urea-formaldehyde resins characterized by thermal analysis and FTIR method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92(1), 29-33. doi: 10.1007/s10973-010-1143-8