



Artículo / Article

Efecto de la adición de furfural sobre la capacidad adhesiva de la proteína de soya

Effect of furfural addition over the adhesive ability of soy protein

Fernando Hernández-Castorena¹, José Antonio Silva-Guzmán², Ricardo Manríquez-González²,
Fernando Antonio López-Dellamary Toral³, Raúl Rodríguez-Anda²,
Rubén Sanjuán-Dueñas² y Francisco Javier Fuentes-Talavera²

Resumen

Adhesivos para madera como la urea-formaldehído y el fenol-formaldehído son apreciados por su eficacia y el segundo ofrece buena resistencia para usos en ambientes húmedos. Su inconveniente son las emisiones de formaldehído, que en estudios recientes se ha comprobado son nocivos para la salud. El objetivo general del presente trabajo fue desarrollar un adhesivo para madera a partir de proteína de soya y adición de furfural para incrementar su capacidad y hacerlo amigable con el ambiente. Se prepararon diversas formulaciones de proteína de soya-furfural en agua a concentraciones de adhesivo de 10 %, 15 % y 20 % y adiciones de furfural base seca de 0 %, 15 %, 25 % y 35 %. La capacidad adhesiva de cada formulación se determinó en ensayo de tensión acorde a la norma ASTM-D 2339-98, mediante probetas de chapas encoladas de pino, a las que se les aplicó una capa uniforme del adhesivo soya-furfural y prensado a 1 MPa, a 150 °C, durante 5 minutos para su curado. Asimismo, se elaboraron y probaron especímenes encolados con urea-formaldehído. Los resultados de resistencia a la tensión fueron de 1.6 a 1.8 MPa sin furfural de 2.5 MPa, con adición de 25 % de furfural a una concentración de 10 %, y a 1.7 MPa con la resina urea-formaldehído. Se concluye que la adición de furfural a la proteína de soya incrementó su resistencia adhesiva, además tuvo mejor desempeño que la resina urea-formaldehído, lo cual permite visualizar su aplicación en la manufactura de tableros.

Palabras clave: Concentración de adhesivo, envejecimiento, furfural, proteína de soya, resistencia a tensión, viscosidad.

Abstract

Adhesives for wood such as urea-formaldehyde and phenol-formaldehyde are appreciated from its efficiency and the second one offers good resistance to moist environments. Their problem are the formaldehyde emissions, which recent studies have proved that they are harmful to human health. The main objective of this research was to develop a wood adhesive from soy protein and added furfural to increase its ability and make it environmentally friendly. Several furfural-soy protein formulations in water at adhesive concentrations of 10 %, 15 % and 20 % and dry-base furfural additions of 0 %, 15 %, 25 % and 35 %. The adhesive ability of each formulation was determined by tension assay according to the ASTM-D 2339-98 regulation, through glued pine veneer tests, to which was applied a uniform furfural-soy adhesive layer and pressed at 1 MPa, under 150 °C for 5 minutes to be cured. In the same way, glued specimens with urea-formaldehyde were prepared and tested. The results of tensile strength were 1.6 to 1.8 MPa without furfural addition, of 2.5 MPa with added 25 % furfural and 10 % concentration and 1.7 MPa with urea-formaldehyde resin. It is concluded that furfural addition to soy protein increased its adhesive resistance and had a better reaction than urea-formaldehyde resin, which makes it possible to foresee the use of this kind of adhesive formulation for board manufacture.

Key words: Adhesive concentration, ageing, furfural, soy protein, tensile strength, viscosity.

Fecha de recepción/date of receipt: 6 de noviembre de 2014; fecha de aceptación/ date of acceptance: 18 diciembre de 2014.

¹ Programa de Maestría en Ciencia de Productos Forestales. Departamento. de Madera, Celulosa y Papel. CUCEI. Universidad de Guadalajara.

² Cuerpo Académico UdG-CA-158. Ciencia y Tecnología de Materiales Lignocelulósicos. Departamento de Madera, Celulosa y Papel. CUCEI. Universidad de Guadalajara. Correo-e: ffuentes@dmcp.cucei.udg.mx

³ Cuerpo Académico UdG-CA-623. Ciencia y Desarrollo de Biomoléculas y Materiales Complementarios. Departamento de Madera, Celulosa y Papel. CUCEI. Universidad de Guadalajara.

Introducción

Algunos adhesivos para madera, cuyo origen es el petróleo, tales como la urea-formaldehído y el fenol-formaldehído han probado tener gran eficacia, incluso el segundo ofrece buena resistencia para usos en ambientes húmedos, aun en contacto directo con la humedad. Sin embargo, el inconveniente de estos productos son las emisiones de formaldehído, que en estudios recientes se ha confirmado que son nocivos para la salud. Frihart (2011) declara que la Agencia Internacional de Investigación del Cáncer de la Organización Mundial de la Salud (IARC, 2004) reclasificó al formaldehído como agente cancerígeno en el 2004, por lo que la emisión de estos productos base madera usados en interiores debe ser ≤ 0.1 ppm, acorde a la norma DIN 68 765 (DIN, 1994). Aunado a ello, el fluctuante precio del petróleo y la predicción de su escasez en el mediano plazo direccionan la investigación hacia el desarrollo de opciones amigables con el ambiente y con el ser humano (Qi y Sun, 2011), quien está en contacto directo con productos de madera y base madera que utilizan esos adhesivos; por ejemplo, tableros contrachapados de fibras y de partículas, enlistonados y madera laminada.

Los adhesivos provenientes de productos naturales a base de proteínas vegetales son una posibilidad para sustituir a los derivados del petróleo, en particular aquellos cuya materia principal es la soya, cuyo inconveniente es ser poco resistente a la humedad y sus propiedades adhesivas son inferiores a los procedentes del petróleo (Nordqvist *et al.*, 2010). La ventaja de los adhesivos de soya es que son amigables con el ambiente, además se originan en una fuente abundante, renovable, y son biodegradables (Song *et al.*, 2011). La producción de dicho grano está muy extendida y, a pesar de sus cualidades alimenticias, solo una pequeña parte se destina al consumo humano (Kumar *et al.*, 2002), la mayoría es usada como alimento del ganado; razón por la cual es conveniente buscar opciones industriales y darle valor tecnológico a los excedentes de la soya.

La formulación de los adhesivos de soya puede efectuarse a partir de su harina o de su proteína aislada. De acuerdo a Chen *et al.* (2013), los primeros suelen generar menor resistencia a la tensión y a la humedad debido a que los carbohidratos reaccionan con el grupo amino libre de algún aminoácido. No obstante, su potencial para aprovecharse como adhesivo es su bajo costo, principalmente, y por sus propiedades físicas y químicas.

Diversas investigaciones se han desarrollado sobre el particular, una línea de las cuales se ha enfocado a incrementar su capacidad adhesiva y su resistencia a la humedad, mediante combinación en baja proporción con resinas derivadas del petróleo, con lo que, también se reduce la emisión de formaldehído (Pizzi, 2006). Al respecto, Fan *et al.* (2010) reforzaron un producto de este tipo con pequeñas cantidades

Introduction

Some wood adhesives whose origin is oil, such as urea-formaldehyde and phenol-formaldehyde, have proven very effective, even the second one provides good resistance for use in humid environments or in direct contact to moisture. However, the disadvantage of these products are formaldehyde emissions, which recent studies have confirmed that they are harmful to health. Frihart (2011) states that the International Agency for Research on Cancer of the World Health Organization (IARC, 2004) reclassified formaldehyde as a carcinogen in 2004, so the issue of these wood based products used indoors should be ≤ 0.1 ppm according to DIN 68 765 (DIN, 1994). In addition to this, the fluctuating price of oil and predicting water shortages in the medium term routed research towards the development of friendly options to the environment and humans (Qi and Sun, 2011), who are in direct contact with wood and wood base products using these adhesives, such as plywood, fiberboard, particleboard, plywood and blockboard.

Adhesives derived from natural products based on vegetable proteins are a possibility to replace petroleum, particularly those whose main subject is soy, but its drawback is that they are very resistant to moisture and its adhesive properties are lower than those of petroleum (Nordqvist *et al.*, 2010). The advantage of soy adhesives is that they are environmentally friendly and also come from an abundant, renewable resource and they are biodegradable (Song *et al.*, 2011). The production of this grain is widespread, despite its nutritional qualities, only a small part is used for human consumption, as most of it is used for livestock feed (Kumar *et al.*, 2002). Because of this, it is desirable to find industrial options and technological value to the surplus of soy.

The adhesives of this type can be made from soy flour or its isolated protein. According to Chen *et al.* (2013), the first ones tend to generate lower tension and moisture resistance because carbohydrates can react with the free amino group of an amino acid. However, its potential to be used as adhesive comes from their low cost, mainly, and their physical and chemical properties.

Some investigations have been carried out in this context, a line of which is aimed at increasing its adhesiveness and moisture resistance, by blending in low ratio with petroleum-based resins, thus reducing the formaldehyde emission (Pizzi, 2006). Fan *et al.* (2010) reinforced a product of this kind with small amounts of melanin-urea-formaldehyde resin; they succeeded by improving the moisture resistance with the aggregation of 20 to 40 % resin. Lei *et al.* (2014) formulated an adhesive for plywood with soy flour and by adding, individually, melamine and epoxy resin, and mixed in both; they obtained the best mechanical and resistance to moisture results with melamine resin.

de resina melanina-urea-formaldehído, y lograron mejorar la resistencia a la humedad y de tensión, con 20 a 40 % de resina. Lei *et al.* (2014) formularon un adhesivo para tableros contrachapados con harina de soya y agregaron en forma individual tanto resina melanina y epóxica, como la mezcla de ambas; obtuvieron los mejores resultados de resistencia tanto mecánica como a la humedad, con la resina melamina.

La modificación química de la proteína de soya se basa en su capacidad reactiva, ya que cuenta con muchos grupos funcionales activos. Chen *et al.* (2003) entrecruzaron poliuretano, y demostraron, por medio de estudios de FTIR, que los grupos -NCO reaccionan con los grupos -NH-, NH₂ y -OH de la proteína de soya. Wu y Zhang (2001) mezclaron proteína de soya con polietilenglicol, lo cual incrementó su resistencia a la humedad, pero la disminuyó a la tensión. Kumar y Zhang (2008) modificaron dicha proteína al agregarle 2,2-difenil-2-ácido hidroxietanóico, con la finalidad de mejorar su hidrofobicidad en función de la acción plastificante del compuesto utilizado. Estudios con harina de soya mostraron que la proteína también tiene la capacidad de reaccionar químicamente con sustancias como caprolactona y glicerol, usadas para la síntesis de polímeros plásticos, y con ello se logra incrementar la resistencia a la tensión y la hidrofobicidad (Chen *et al.*, 2008; Hong *et al.*, 2009).

Jang *et al.* (2011) formularon un adhesivo a base de harina de soya y un agente curante sintetizado a partir de la mezcla de epiclorhidrina e hidróxido de amonio, cuya evaluación en tableros contrachapados de 5 y 7 capas, sometidos a tres ciclos de inmersión en agua a ebullición, por 4 h y secado por 20 h superaron la prueba de delaminación.

Rivero *et al.* (2011) señalaron al furfural como sustituto del formaldehído para la producción de resinas fenólicas libres del mismo, con lo cual se evita la emisión del formaldehído y se conservan las propiedades adhesivas y de hidrofobicidad. Adicionalmente, este compuesto se puede obtener de residuos agrícolas, lo que resulta atractivo por tratarse de fuentes renovables. Al respecto, el empleo de la proteína de soya como adhesivo se basa en que se trata de una macromolécula que reacciona con otras sustancias químicas; por ejemplo, el furfural, y logra así entrecruzar las cadenas de proteínas, lo que le confiere mejores propiedades de resistencia a la humedad.

Los objetivos del presente trabajo consistieron en determinar las mejores concentraciones del adhesivo base proteína de soya; evaluar la influencia de la temperatura de curado, y conocer el efecto de la adición de diferentes proporciones de furfural sobre la capacidad adhesiva y resistencia a la humedad de un adhesivo para madera formulado con proteína de soya.

The chemical modification of soy protein is based on its reaction ability as it has many active functional groups. Chen *et al.* (2003) cross-linked polyurethane, and demonstrated by means of FTIR studies, that -NCO groups react with -NH-, NH₂ and -OH groups of soy protein. Wu and Zhang (2001) mixed soy protein with polyethylene glycol, which increased its resistance to moisture, but decreased tension. Kumar and Zhang (2008) modified such protein by adding 2,2-diphenyl-2-hydroxyethanoic acid in order to improve its hydrophobicity according to the plasticizing action of the compound used. Soybean flour studies showed that the protein also has the ability to react chemically with substances such as caprolactone and glycerol used for synthesis of plastic polymers, achieving increased tensile strength and hydrophobicity (Chen *et al.*, 2008; Hong *et al.*, 2009).

Jang *et al.* (2011) formulated an adhesive based on soybean flour and one curing agent synthesized from the mixture of epichlorohydrin and ammonium hydroxide, whose evaluation in 5 and 7 plywood layers underwent three cycles of immersion in boiling water for 4 h and 20 h drying, and passed the test of delamination.

Rivero *et al.* (2011) have considered furfural as a formaldehyde substitute to produce formaldehyde-free phenolic resins, which can prevent the release of emissions and maintain the adhesive properties and hydrophobicity. Additionally, this compound can be obtained from agricultural waste, which makes it attractive because they are renewable sources. In this regard, the use of soy protein as adhesive is based on the fact that it is a macromolecule that can react with other chemicals, such as furfural, and achieve to crosslink the protein chains, which gives it better properties of moisture resistance.

The objectives of this study were to determine the most appropriate concentrations of soy protein adhesive; evaluating the influence of the curing temperature and to know the effect of adding different amounts of furfural on the adhesiveness and moisture resistance of a wood adhesive formulated with soy protein.

Materials and Methods

For the formulation of soy protein- based adhesive, the following materials and substances were used: soy protein with a protein content of 90.5 % and 5.3 % moisture; reactive furfural; Ammonium hydroxide (NH₄OH) 1 M solution; Ammonium chloride (NH₄Cl) reactive grade.

Roundwood pine veneer sheets 1.8 mm thick and 150 x 200 mm pre-sized were submitted for adhesiveness tests and urea-formaldehyde resin with 62 % total solids was used for comparative tests.

Materiales y Métodos

Para la formulación del adhesivo base proteína de soja se utilizaron los siguientes materiales y reactivos: proteína de soja con un contenido proteico de 90.5 % y de humedad de 5.3 %; furfural grado reactivo; Hidróxido de Amonio (NH_4OH) solución 1 M; Cloruro de Amonio (NH_4Cl) grado reactivo.

Chapas de madera de pino desenrollada de 1.8 mm de espesor y predimensionadas en 150 x 200 mm, para las pruebas de adhesividad. Resina Urea-Formaldehído con 62 % de sólidos totales para pruebas comparativas.

Preparación de adhesivos

a) Concentración de adhesivo

Se realizaron pruebas exploratorias para determinar las mejores concentraciones de proteína de soja, para ello se prepararon mezclas adhesivas con la dispersión de proteína de soja en agua destilada a contenidos de sólidos de 5, 10, 15, 20 y 25 %, sin la adición de furfural. A cada formulación se le evaluó su capacidad adhesiva, mediante ensayo de tensión en probetas de chapas de pino (Figura 1) de acuerdo a la norma ASTM D-2339-98 (ASTM, 1998), para seleccionar las concentraciones apropiadas para la preparación de adhesivos de proteína de soja con furfural.

b) Temperatura de curado

La temperatura de curado es fundamental para la desnaturalización de la proteína de soja, por lo que se preparó un adhesivo de proteína de soja con una concentración de 10 % de sólidos y 25 % de furfural, como adhesivo de referencia, solo para evaluar el efecto de la temperatura. Con esta mezcla adhesiva se encolaron chapas de madera de pino prensadas a temperaturas de 130, 140, 150 y 170 °C por 5 minutos y 1 MPa de presión, para posteriormente evaluar el efecto de la temperatura sobre la resistencia a la tensión.

c) Formulación de adhesivos proteína de soja-furfural

Se hicieron formulaciones adhesivas de 100 g agregando a la proteína de soja proporciones de 0, 15, 25 y 35 % de furfural, conforme a los datos que se muestran en el Cuadro 1. Para este experimento se usaron las concentraciones de adhesivo de 10, 15 y 20 %, que en un ensayo previo mostraron ser más pertinentes, por su manejo y resistencia a la tensión.

Las cantidades de proteína de soja, furfural y agua se pesaron en una balanza electrónica marca Sartorius modelo i-1800, y se colocaron en un matraz Erlenmeyer de 125 mL, para mezclarlos por 30 minutos en un agitador

Preparation of adhesives

a) Adhesive concentration

Exploratory tests were made to determine the most appropriate concentrations of soy protein, and then adhesive mixtures were prepared with the dispersal of soy protein in distilled water to 5, 10, 15, 20 and 25 %, solid contents without the addition of furfural. Each formulation was assessed in its adhesive ability through a tension assay in pine veneer tests (Figure 1), according to the ASTM D-2339-98 regulation in order to select the right concentration for the preparation of adhesives of soy protein with furfural (ASTM, 1998).

b) Curing temperature

Curing temperature is essential for soy protein denaturation, and thus, a soy protein adhesive with 10 % of solid concentration and 25 % of furfural as a reference adhesive was prepared to assess the effect of this factor. With the adhesive mix were glued the pine wood veneers pressed at 130, 140, 150 and 170 °C for 5 min and 1 MPa pressure, in order to assess, later, the effect of temperature over the tensile strength.

c) Formulation of soya-furfural protein adhesives

100 g of adhesive formulation were prepared by adding to the soy protein furfural rates of 0, 15, 25 y 35 %, according to the data in Table 1. For this experiment the 10, 15 and 20 % adhesive concentrations that in a former assay showed to be the most convenient from its management and tensile strength were used.

The amounts of soy protein, furfural and water were weighed on a Sartorius brand, Mod. I-1800 electronic balance, and placed in a 125 mL Erlenmeyer flask to mix well for 30 minutes on a magnetic Termolyne, Mod. Nuova II stirrer; then, the adhesive blends were stored at rest for 20 h to facilitate dispersion of the components. Before they were applied to the veneers, they were magnetically stirred for half an hour.

For comparison endings, a control adhesive was prepared with 100 g of urea-formaldehyde resin with a catalyst composed of 1.54 g of NH_4Cl and 9 mL of 1 molar solution of NH_4OH .





Figura 1. Probetas para ensayo de resistencia a la tensión.

Figure 1. Tests for assays to resistance to tension.

magnético *Termolyne*, modelo *Sitirrer Nuova II*; a continuación, las mezclas adhesivas se conservaron en reposo por 20 h para facilitar la dispersión de los componentes. Antes de ser aplicadas a las chapas de madera, se agitaron magnéticamente durante media hora.

Para efectos de comparación, se preparó un adhesivo de control en el que se agregaron 100 g de resina urea-formaldehído con un catalizador compuesto de 1.54 g de NH_4Cl y 9 mL de solución 1 molar de NH_4OH .

With each of these formulations (including control) pine veneers for the preparation of test specimens of tensile strength were glued in accordance to ASTM D-2339-98 (ASTM, 1998). First, a uniform layer of soy protein-furfural adhesive was applied with a 1.5" brush to 150 x 200 x 1.8 mm pine veneers (Figure 2). The amount of applied adhesive is shown in Table 2.

Subsequently, the adhesive veneer sheets were joined to other similar sheets without adhesive and then they were placed in a hydraulic press at a pressure of 1 MPa at 150 °C for 5 minutes, for hardening. Once the two sheets were together, the tension test specimens were cut to dimensions of 2.54 x 8.25 cm with an adhesive area of 6.45 cm² for assessment (Figure 1).



Cuadro 1. Formulación de los adhesivos base proteína de soya - furfural en medio neutro, a las concentraciones más pertinentes.
Table 1. Formulation of the soy protein-furfural based adhesives in neutral medium, at the convenient concentrations.

Concentración del adhesivo (%)	% furfural en base seca (%)	Cantidad de proteína de soya (g)	Cantidad de furfural (g)	Cantidad de agua (g)
10	0	10.56	0	89.44
	15	8.96	1.5	89.53
	25	7.92	2.5	89.58
	35	6.86	3.5	89.62
15	0	15.84	0	84.16
	15	13.46	2.25	84.29
	25	11.88	3.75	84.37
	35	10.29	5.25	84.46
20	0	21.12	0	78.88
	15	17.94	3	79.06
	25	15.83	5	79.16
	35	13.72	7	79.48

Con cada una de estas formulaciones (incluida la de control) se encolaron chapas de madera de pino para la elaboración de probetas para ensayo de resistencia a la tensión, conforme a la norma ASTM D-2339-98 (ASTM, 1998). En primera instancia se aplicó una capa uniforme de adhesivo base proteína de soya-furfural, mediante una brocha de 1.5 pulgadas de ancho a chapas de pino de 150 x 200 x 1.8 mm (Figura 2). La cantidad de adhesivo aplicado se muestra en el Cuadro 2. Posteriormente, las chapas con adhesivo se unieron con otras similares sin adhesivo y se procedió a colocarlas en una prensa hidráulica a una presión de 1 MPa, a temperatura de 150 °C durante 5 minutos, para su fraguado. Una vez unidas las dos chapas, se recortaron las probetas para ensayo de tensión a las dimensiones de 2.54 x 8.25 cm, con un área para la evaluación adhesiva de 6.45 cm² (Figura 1).

d) Viscosity of the soy-furfural protein formulations

The calculation of the viscosity of the soy-furfural protein formulations was made according to the TAPPI T666 om-91 regulation (TAPPI, 1991); 400 g of each adhesive formulation were prepared. Before this step, each adhesive mix was kept stirring for half an hour. A Brookfield RVT model viscometer was used for this test. The reading was taken 10 seconds after the start of the twist of the rotor of the adhesive machine. This process was repeated 10 times for each one of the formulations. The calculation of viscosity was made by multiplying the average of the 10 readings by the rotor factor used and was expressed in centipoise [cP].



Cuadro 2. Cantidad de adhesivo aplicado a las probetas de ensayo a la tensión.
Table 2. Amount of adhesive applied to the assay tests for tension.

Concentración del adhesivo (%)	Cantidad de adhesivo, base seca (mg cm ⁻²)
10 (Proteína de soya)	3.1-4.2
15 (Proteína de soya)	4.7-6.4
20 (Proteína de soya)	5.4-8.3
62 (Urea-formaldehído) control	23.7





Figura 2. Aplicación de adhesivo proteína de soya-furfural en chapa de madera de pino.
Figure 2. Application of soy protein-furfural based adhesives to pine wood veneers.

d) Viscosidad de las formulaciones proteína de soya-furfural

La determinación de la viscosidad de las formulaciones proteína de soya-furfural se realizó de acuerdo a la norma TAPPI T666 om-91 (TAPPI, 1991); se prepararon 400 g de cada formulación de adhesivo. Previo a este paso, cada mezcla adhesiva se mantuvo en agitación por media hora. Se utilizó un viscosímetro marca *Brookfield*, modelo RVT. La lectura fue tomada a los 10 segundos de iniciado el giro del rotor del aparato en el adhesivo; dicho procedimiento se repitió 10 veces para cada una de las formulaciones. La viscosidad se calculó al multiplicar el promedio de las 10 lecturas por el factor del rotor utilizado, y se expresó en centipoise [cP].

Determinación de la resistencia a tensión

Las probetas de chapa de pino encoladas con los adhesivos base proteína de soya fueron acondicionadas a una humedad relativa del aire de $50 \pm 2\%$ y una temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$, hasta lograr su peso constante. Enseguida se les determinó la resistencia a la tensión, conforme a las indicaciones de la norma ASTM D-2339-98 (ASTM, 1998), por medio de una máquina universal de ensayos físico-mecánicos *Karl Frank* modelo 81105 de una capacidad de carga máxima de 50 kN.

Determination of tensile strength

The glued pine wood veneer tests with the soy-based protein adhesives were conditioned at a relative air humidity of $50 \pm 2\%$ and temperature of $23 \pm 1^\circ\text{C}$ until constant weight was achieved. Once the tests were conditioned, the tensile strength was calculated according to the instructions of ASTM D-2339-98 (ASTM, 1998), through a Karl Frank 81105 Model universal machine for physical-mechanical assays of 50 kN maximum load. The strength input was carried out at 1.5 mm min^{-1} . Figure 3 shows the test placed between jaws for the tension assay.

Determination of resistance to moisture

To know the effect of moisture over the behavior of the soy protein-furfural based adhesive, a group of glued pine wood veneer tests according to the formulations expressed in Table 1, were submitted to an accelerated ageing process according to ASTM D-1183-03 (ASTM, 2003), which consisted in water immersion for 48 h at $23 \pm 1^\circ\text{C}$, and later conditioned as described before; this process is known as ageing cycle, and for it, three cycles are necessary. The tests were tried for the tension assay according to ASTM D-2339-98 (ASTM, 1998).

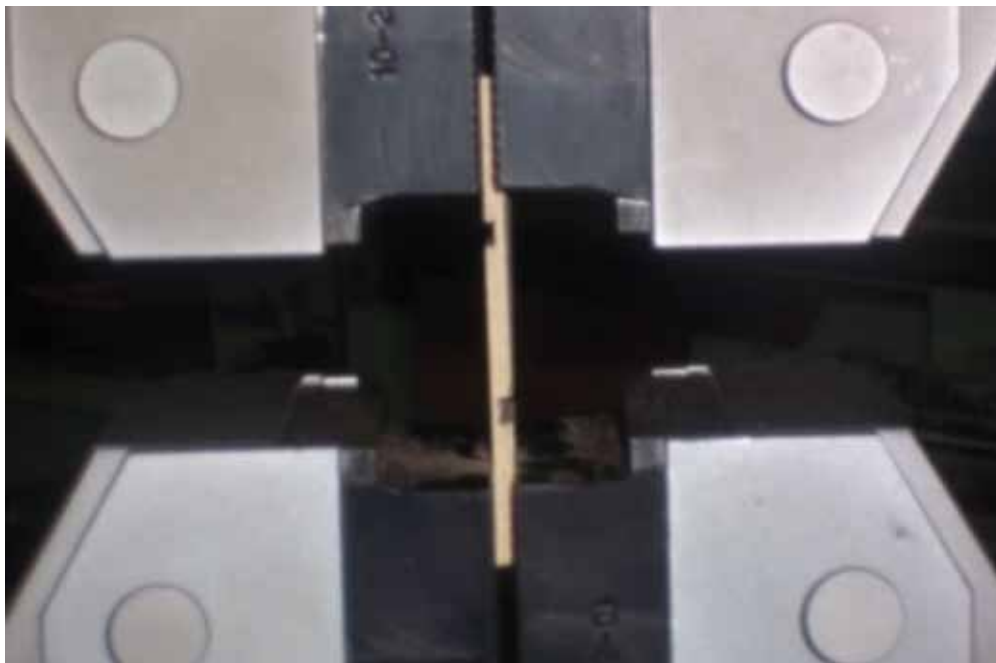


Figura 3. Prueba de ensayo a la tensión.
Figure 3. Tension assay test.

La aplicación de la fuerza se llevó a cabo a una velocidad de 1.5 mm min^{-1} . En la Figura 3 se muestra la probeta de prueba colocada en las mordazas, para su ensayo a tensión.

Determinación de la resistencia a la humedad

Para conocer el efecto de la humedad sobre el desempeño del adhesivo base proteína de soya-furfural, un grupo de probetas de chapas encoladas conforme a las formulaciones indicadas en el Cuadro 1 fueron sometidas a un proceso de envejecimiento acelerado, con base en la norma ASTM D-1183-03 (ASTM, 2003), el cual consistió en inmersión en agua por 48 h a una temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$, posteriormente se acondicionaron a $50 \pm 2\%$ de humedad relativa del aire y $23 \pm 1^\circ\text{C}$ hasta peso constante; este procedimiento se conoce como ciclo de envejecimiento, para el cálculo se realizaron tres ciclos. Las probetas fueron probadas a ensayo de tensión conforme a la norma ASTM D-2339-98 (ASTM, 1998).

Análisis estadístico

Se realizó un análisis de varianza multifactorial, mediante el programa *Statgraphics Centurion XV*, para determinar el efecto de la concentración del adhesivo y la de furfural sobre la resistencia a la tensión, a partir de los niveles de variables indicados en el Cuadro 1. Se hicieron 10 réplicas para cada combinación de factores. También se utilizó un análisis de varianza unifactorial para detectar diferencias estadísticas de la resistencia a la tensión.

Statistical analysis

The multifactorial analysis of variance was made with the *Statgraphics Centurion XV* program in order to know the concentration of furfural and the adhesive upon the tensile strength, based on the levels showed in Table 1. Ten replications were made for each combination of factors. Also, a unifactorial analysis of variance to find statistical differences in tensile strength.

Results and Discussion

Adhesive concentration

The concentration of soy protein defines the viscosity of the adhesive, also, and this is a very important variable for its application. According to Frihart and Hunt (2010), these products are usually industrially applied over wood surface by a spraying system; in this experiment, the viscosity of the adhesives must be adequate to put it in a uniform way and manually by means of a brush. Kumar *et al.* (2002) mention a range up



Resultados y Discusión

Concentración del adhesivo

La concentración de proteína de soja define la viscosidad del adhesivo, y es una variable muy importante para su aplicación. De acuerdo a Frihart y Hunt (2010), estos productos suelen ser aplicados industrialmente en la superficie de madera por el sistema de rociado; en el experimento la viscosidad de los adhesivos debió ser la adecuada para ponerlos de forma manual y uniforme por medio de una brocha. Kumar *et al.* (2002) indican un intervalo de hasta 5 000 cP para adhesivos que se usarán en materiales con buena absorción.

De las concentraciones estudiadas, se observó que en la de 5 %, una cantidad considerable de adhesivo escurría de la brocha, además de que las probetas mostraron una baja resistencia a la tensión (0.55 MPa) (Cuadro 3). Por otra parte, para concentraciones mayores a 25 y 30 %, la consistencia fue de una pasta viscosa muy difícil de aplicar a la superficie de las chapas de madera. Las concentraciones más pertinentes para su aplicación fueron de 10, 15 y 20 %, mismas que generaron los mejores valores de resistencia a la tensión de 1.7, 1.6 y 1.8 MPa, respectivamente.

Cuadro 3. Resistencia a la tensión para adhesivos base soja en función de su concentración.

Table 3. Tensile strength for soy protein based adhesive according to concentration.

Concentración del adhesivo [%]	Resistencia a la tensión [MPa]
5	0.55 ^(0.05)
10	1.7 ^(0.28)
15	1.6 ^(0.26)
20	1.8 ^(0.25)
25	No aplicado
30	No aplicado

Valores entre paréntesis corresponden a la desviación estándar.

Values in parenthesis belong to standard deviation.

Temperatura de curado

La temperatura de curado es otro factor importante, ya que debe alcanzarse la desnaturalización de la proteína; es decir, el cambio de estructura cuaternaria a primaria. Huson *et al.* (2011) establecieron que la glicina es el principal componente de la proteína de soja y tiene diferentes temperaturas de desnaturalización, con respecto a su contenido de humedad. Por ejemplo, Mo *et al.* (1999) registraron que a temperaturas mayores a 193 °C se produce una degradación de la proteína. Para los adhesivos de proteína de soja

to 5 000 cP for adhesives to be used in materials with good absorption. Of the concentrations studied, it was observed that in the 5 %, a considerable amount of glue dripping from the brush, in addition to the specimens showed a low tensile strength (0.55 MPa) (Table 3). Moreover, higher concentrations of 25 to 30 %, the consistency was a viscous paste and it was very difficult to apply to the surface of the veneer. The most relevant to its application concentrations were 10, 15 and 20 %, which produced the best values of tension reaction of 1.7, 1.6 and 1.8 MPa, respectively.

Curing temperature

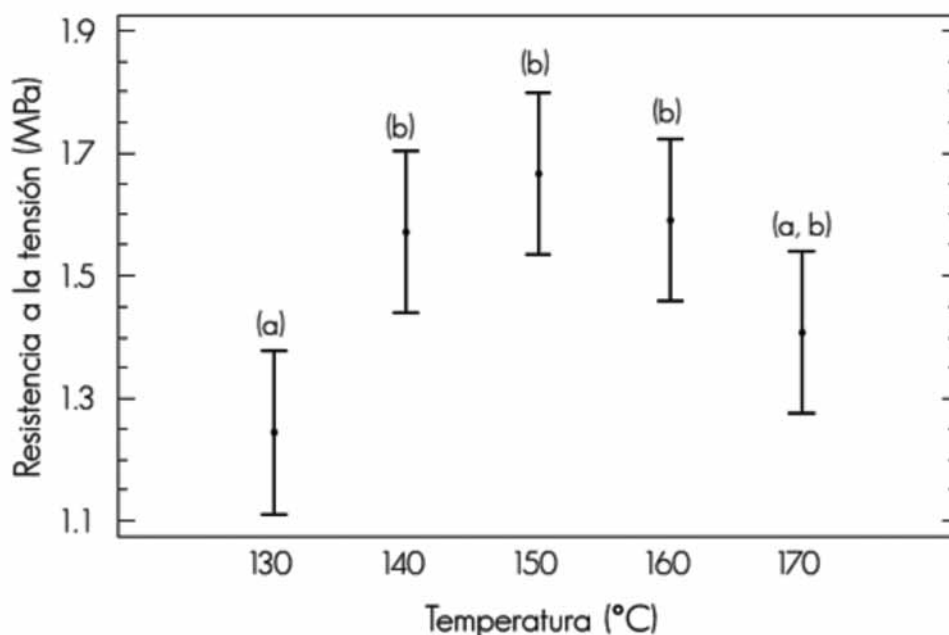
Curing temperature is another important factor, since the denaturation of protein must be reached, that is, the change of quaternary or primary structure. Huson *et al.* (2011) stated that glycine is the main component of soy protein and has different denaturation temperatures in regard to its moisture content. For example, Mo *et al.* (1999) recorded that at over 193 °C protein degradation results. For soy protein adhesives with any intercrossing agent, such as furfural, it must be taken into account the temperature at which the curing reaction will occur.

Figure 4 shows the influence of curing temperature upon tension resistance. It is notorious that there is a tendency of the resistance to increase from 130 to 150 °C, in which it observed a clear descent from 160 and 170 °C. The analysis of variance confirmed the significant statistical difference ($P = 0.0178$) of resistance at 130 °C with respect to those obtained at 140, 150 and 160 °C, for 95 % of confidence. Those at 140 and 170 °C did not affect tensile strength significantly, and therefore, 150 °C was chosen as the right curing temperature for the soy-furfural protein adhesive, as it favors the greatest average value of tensile strength.

Viscosity of the soy-furfural protein adhesive

Viscosity of the adhesive is a very important physical property as the behavior of the product depends on it when applied to wood. Lambuth (1977) reported that low viscosities are desirable in an adhesive because they allow an easy handling and fluidity to penetrate wood structure, and, thus, a greater contact area. Results for the soy-furfural protein adhesives (Table 4) show that viscosity increased considerably with the concentration of solids, as expected.





Letras diferentes (a, b) indican diferencia estadística significativa.
Different letters (a, b) indicate significant statistical differences.

Figura 4. Resistencia a la tensión en función de la temperatura de curado del adhesivo.
Figure 4. Tensile strength strength according to curing temperature of the adhesive.

con algún agente entrecruzante, como es el caso del furfural, se tiene que tomar en cuenta la temperatura en que ocurrirá la reacción de curado.

La Figura 4 muestra la influencia de la temperatura de curado sobre la resistencia a la tensión. Es notoria una tendencia a incrementarse la resistencia de los 130 a lo 150 °C, en la que se observa un claro descenso a las temperaturas de 160 y 170 °C. El análisis de varianza corroboró la diferencia estadística significativa ($P=0.0178$) de la resistencia a 130 °C, con respecto las obtenidas a 140, 150 y 160 °C, para un 95 % de confiabilidad. Las de 140 a 170 °C no incidieron significativamente en la resistencia a la tensión, por lo que para la selección de la temperatura de curado del adhesivo proteína de soya-furfural, se optó por la de 150 °C, ya que favorece el mayor valor promedio de la resistencia a la tensión.

Viscosidad del adhesivo proteína de soya-furfural

La viscosidad del adhesivo es una propiedad física muy importante, ya que de esta depende el comportamiento del adhesivo cuando se aplica en la madera. Lambuth (1977) señala que bajas viscosidades son deseables en un adhesivo porque permiten un fácil manejo y fluidez para penetrar en la estructura de la madera, y por consiguiente una mayor área de contacto. Los resultados de viscosidad para los adhesivos proteína de soya-furfural (Cuadro 4) indican que la viscosidad

Viscosity of adhesives without furfural registered the highest values; for 10 % solid, it was 48.2 cP and for 20 % it went up to 3 660 cP. Furfural addition produced an important reduction, which could be attributed to the fact that an amount of soy is replaced by such product; as its proportion increased, viscosity lowered.

In all the studied adhesives in this work, such property was in the favorable range to make it possible to put them with a brush or roller according to the instructions of Kumar *et al.* (2002) and Frihart *et al.* (2010).

Tensile strength before and after the ageing treatment

According to the multifactorial analysis of variance made for the tensile strength dry tests and the third accelerated ageing cycle, the adhesive concentration and furfural addition to the adhesive had significant statistical effects over tensile strength ($P < 0.05$) (tables 5 and 6).



del adhesivo se incrementó considerablemente con la concentración de sólidos, lo cual era esperado.

La viscosidad de los adhesivos sin furfural registró los valores mayores; para 10 % de sólidos fue de 48.2 cP y para 20 % aumentó hasta 3 660 cP. La adición de furfural produjo una importante disminución de la viscosidad, lo que pudiera atribuirse a que una cantidad de soya es sustituida por dicho producto; conforme fue mayor su proporción, se redujo la viscosidad.

En todos los adhesivos estudiados, en este trabajo, dicha propiedad se ubicó en el intervalo favorable para aplicarlos por medio de brocha o rodillo, de acuerdo a especificaciones de Kumar *et al.* (2002) y de Frihart *et al.* (2010).

The addition of 25 % of furfural and 10, 15 and 20 % adhesive concentrations produced the best dry tensile strength compared to the rest of the formulations, among which that of 25 % furfural and 10 % adhesive concentration was outstanding as it reached a 2.5 MP average and, in contrast, to the formulation without furfural, recorded an increment in resistance of 45 % (Figure 5).

In regard to the assessment after the three accelerated ageing cycles, in Figure 5 is shown that the formulation of 25 % furfural and 20 % adhesive concentration contributed with the highest tensile strength (2.0 MPa), with no statistical difference compared to resistance in dry ($P < 0.05$) and 33 % higher compared to the 0 % furfural and 20 % adhesive concentration.

Cuadro 4. Viscosidad de los adhesivos a diferente concentración de sólidos y proporción de furfural.

Table 4. Viscosity of the adhesives at different solid concentration and furfural proportion.

Concentración del adhesivo (%)	Concentración del furfural			
	0 %	15 %	25 %	35 %
	Viscosidad [cP]			
10	48.2 ^(0.4)	29.9 ^(1.9)	20.9 ^(0.5)	20.1 ^(0.9)
15	886 ^(13.5)	707 ^(1.3)	38.9 ^(0.4)	32.6 ^(0.8)
20	3 660 ^(84.3)	482 ^(6.3)	116 ⁽⁰⁾	89.3 ^(1.5)

Valores entre paréntesis corresponden a la desviación estándar.

The numbers in parenthesis refer to standard deviation.

Resistencia a la tensión antes y después del tratamiento de envejecimiento

Con base en el análisis de varianza multifactorial realizado para las pruebas de resistencia a la tensión en seco y tercer ciclo de envejecimiento acelerado, la concentración del adhesivo y la adición de furfural tuvieron efectos estadísticamente significativos sobre la resistencia a la tensión ($P < 0.05$) (cuadros 5 y 6).

Li *et al.* (2004) and Frihart (2011) obtained an increment of 56 % dry tensile strength and 66 % of increment to moist resistance, when the polyamidoamine-epichlorohydrin curing agent was added to soy protein, which, in regard to the results of this work, the furfural addition improved more efficiently the resistance in dry, but not the moist resistance.

The addition of furfural in the adhesive of soy protein increases tensile strength, which could be due to the possible intercrossings of the soy protein chains from furfural,

Cuadro 5. Análisis de varianza para la resistencia a la tensión en seco.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Efectos principales					
A: Concentración del adhesivo	0.452427	2	0.226213	3.53	0.0329
B: Concentración de furfural	6.18124	3	2.06041	32.11	0.0000
Interacciones AB	1.41136	6	0.235226	3.67	0.0024
Residuos	6.92969	108	0.0641638		
Total (corregido)	14.9747	119			

Table 5. Analysis of variance for the tensile strength in dry tests.

Source	Sum of Squares	FD	Mean Square	F	P
Main effects					
A: Adhesive concentration	0.452427	2	0.226213	3.53	0.0329
B: Furfural concentration	6.18124	3	2.06041	32.11	0.0000
AB Interactions	1.41136	6	0.235226	3.67	0.0024
Residuals	6.92969	108	0.0641638		
Total (corrected)	14.9747	119			

Cuadro 6. Análisis de varianza para la resistencia a la tensión después de tres ciclos de envejecimiento acelerado.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Efectos principales					
A:Concentración adhesivo	1.01016	2	0.505081	11.05	0.0000
B:Concentración furfural	2.78684	3	0.928947	20.32	0.0000
Interacciones AB	0.787654	6	0.131276	2.87	0.0124
Residuos	4.93787	108	0.045721		
Total (Corregido)	9.52253	119			

Table 6. Analysis of variance for the tensile strength after three accelerated ageing cycles.

Source	Sum of Squares	FD	Mean Square	F	P
Main effects					
A: Adhesive concentration	1.01016	2	0.505081	11.05	0.0000
B: Furfural concentration	2.78684	3	0.928947	20.32	0.0000
AB interactions	0.787654	6	0.131276	2.87	0.0124
Residuals	4.93787	108	0.045721		
Total (corrected)	9.52253	119			

La adición de 25 % de furfural y concentraciones de 10, 15 y 20 % del adhesivo generaron las mejores resistencias a la tensión en seco con respecto al resto de formulaciones; entre ellas la formulación de 25 % furfural y 10 % de concentración fue sobresaliente al alcanzar un promedio de 2.5 MPa, y en comparación con la formulación sin furfural, registró un incremento de resistencia de 45 % (Figura 5).

Respecto a la evaluación después de tres ciclos de envejecimiento acelerado, en la Figura 5 se observa que la formulación con 25 % de furfural y 20 % concentración de adhesivo aportó la mejor resistencia a la tensión (2.0 MPa), sin diferencia estadística en comparación con la resistencia en seco ($P < 0.05$) y 33 % mayor en comparación con la formulación de 0 % furfural y 20 % de adhesivo.

which improve the resistance properties and moisture resistance (Jang *et al.*, 2011). However, the addition of furfural amounts over 25 % lowered the resistance (1.65, 1.75, 1.67 MPa), probably due to the fact that the intercrossing takes place with polar groups of the soy protein ($-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$) (Qi *et al.*, 2013), and when these increase, they leave free a smaller amount of polar groups, which are responsible for the adhesion, as they interact with the polar and not polar groups of wood; however, some sort of hydrophobicity is assumed that was reflected in the dry resistances and after three ageing cycles, as it showed no significant statistical difference ($P < 0.05$) in the 35 % furfural formulations and the 15 and 20 % adhesive concentrations.



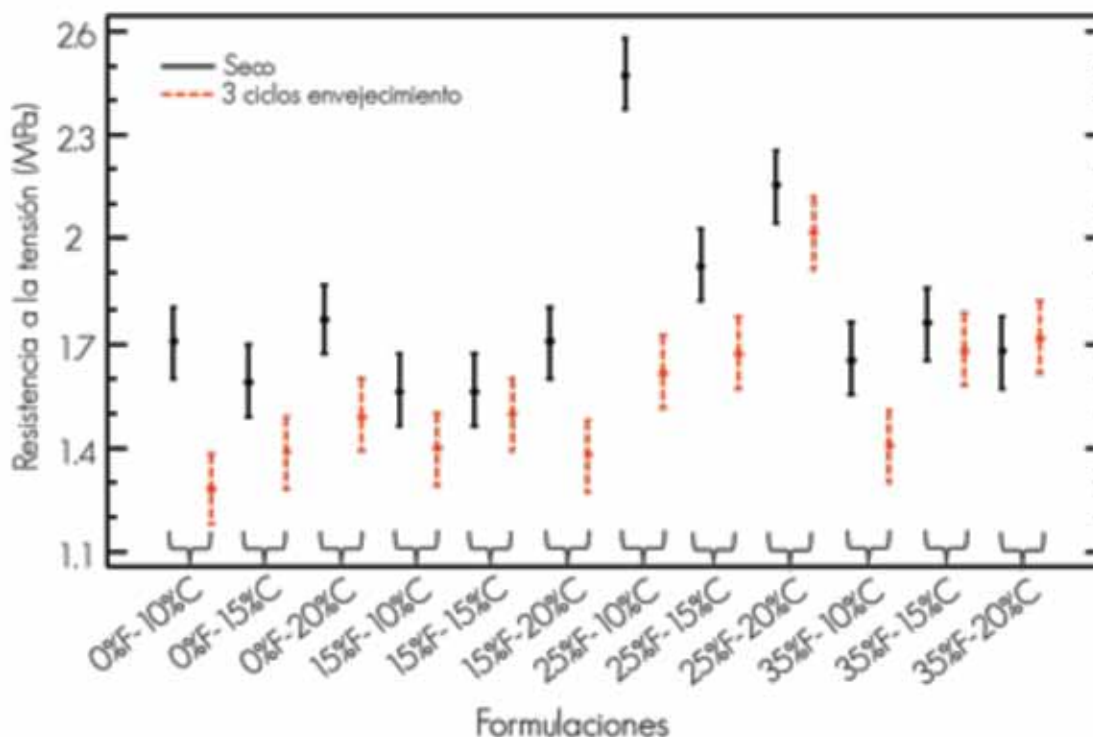


Figura 5. Resistencia a la tensión en función de la adición de furfural (F) y concentración del adhesivo (C).
Figure 5. Tensile strength in terms of furfural (F) addition and adhesive concentration (C).

Li *et al.* (2004) y Frihart (2011) obtuvieron un aumento de 5.6 % en resistencia a la tensión en seco, y 66 % de incremento a la resistencia en húmedo, cuando agregaron el agente de curado poliamidoamina-epiclorhidrina a proteína de soya, a diferencia de lo registrado en este trabajo, en el que la adición de furfural mejoró más eficientemente la resistencia en seco, pero no así la resistencia en húmedo.

La adición de furfural en el adhesivo de proteína de soya incrementa la resistencia a la tensión, lo que pudiera deberse a los posibles entrecruzamientos de las cadenas de las proteínas de soya por el furfural, los cuales mejoran la resistencia a la humedad y las propiedades de resistencia (Jang *et al.*, 2011). Sin embargo, la adición de cantidades de furfural superiores a 25 % disminuyeron la resistencia (1.65, 1.75, 1.67 MPa), probablemente, debido a que el entrecruzamiento se lleva a cabo con los grupos polares de la proteína de soya ($-NH_2$, $-COOH$, $-OH$) (Qi *et al.*, 2013), y al incrementarse estos dejan disponibles una menor cantidad de dichos grupos polares, los cuales son responsables de la adhesión, al interactuar con los grupos polares y apolares de la madera; sin embargo, también se infiere una cierta hidrofobicidad que se reflejó en que las resistencias en seco y después de tres ciclos de envejecimiento, no presentaron diferencia estadística significativa ($P < 0.05$) en las formulaciones de 35 % furfural y 15 y 20 % de concentración de adhesivo.

In Table 7 are shown the split percentages that occurred in the testing surface. It is worth noting that as furfural addition increased, so did the split area. The greatest split percentage appeared with 25 % furfural formulation and 10 % adhesive concentrations, which is coincidental with the best tensile strength.

Comparison of the soy protein adhesive-furfural with the urea-formaldehyde resine

Figure 6 shows the comparison of the soy protein base adhesive with the urea-formaldehyde resine (U-F). This adhesive had a concentration of 10 % with 25 % furfural and the U-F resine with 62 % of solid contents. In the dry condition, the tensile strength of the soy adhesive was 48 % over the U-F resine. After a soaking and drying cycle (U-F could not stand more), the soy base adhesive had a 28 % resistance loss, while the urea-formaldehyde adhesive was 36 % and the moisture resistance of the latter is poor, since this resin suffers a depolymerization process in water (Frihart *et al.*, 2010).



En el Cuadro 7 se consignan los porcentajes de ruptura ocurridos en la superficie de prueba. Es notorio que conforme se incrementó la adición de furfural, también creció el área de ruptura. El mayor porcentaje de ruptura se tuvo con 25 % de furfural y una concentración del adhesivo de 10 %, lo que coincide con la mejor resistencia a la tensión.

This is a useful comparison to establish the probability of commercial use of an adhesive. For example, He *et al.* (2012) developed an adhesive from hydrolyzed soy flour mixed with melamine, which had similar results than those of the phenol-formaldehyde resin; Wescott *et al.* (2005) assessed a soy adhesive mixed with phenol-formaldehyde and had similar results as with pure phenol-formaldehyde resin.

Cuadro 7. Porcentajes de ruptura en función de proporciones de furfural y concentración de adhesivo.

Table 7. Split percentages in terms of furfural formulations and adhesive concentration.

Concentración del adhesivo (%)	Concentración del furfural			
	0 %	15 %	25 %	35 %
	Ruptura (%)			
10	25 ⁽³³⁾	62 ⁽³⁵⁾	94 ⁽¹³⁾	72 ⁽³⁷⁾
15	59 ⁽³²⁾	38 ⁽⁴⁵⁾	88 ⁽²⁸⁾	87 ⁽²⁹⁾
20	56 ⁽³⁸⁾	53 ⁽³⁶⁾	89 ⁽²⁶⁾	64 ⁽⁴¹⁾

Valores entre paréntesis corresponden a la desviación estándar.

The numbers in parenthesis refer to standard deviation.

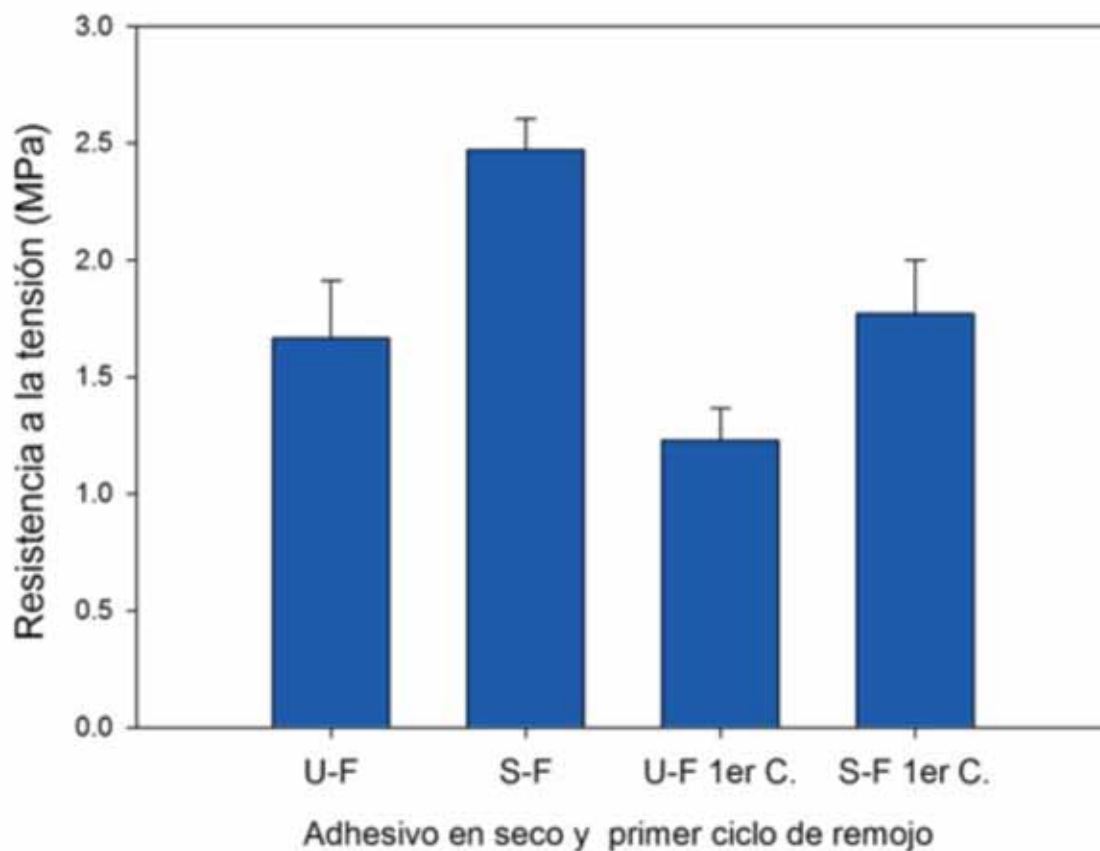


Figura 7. Comparación de la resistencia de adhesivo soya-furfural (S-F) con resina urea-formaldehído (U-F).

Figure 7. Comparison of the soy-furfural (S-F) adhesive resistance with a urea-formaldehyde (U-F) resin.

Comparación del adhesivo proteína de soya-furfural con la resina urea-formaldehído

La Figura 6 muestra la comparación del adhesivo base proteína de soya con la resina urea-formaldehído (U-F). El adhesivo base proteína de soya corresponde a una concentración de 10 % con 25 % de furfural y la resina U-F con un contenido de 62 % de sólidos. En estado seco, la resistencia a la tensión del adhesivo de soya superó en 48 % a la resina U-F. Después de un ciclo de remojo y secado (U-F no soportó más) el adhesivo base soya tuvo una pérdida de resistencia de 28 %, mientras que en el adhesivo de urea-formaldehído fue de 36 % y la resistencia a la humedad de la resina urea-formaldehído resultó baja, debido a que esta tiene un proceso de despolimerización en presencia de agua (Frihart *et al.*, 2010).

Esta comparación es útil para establecer la probabilidad de uso comercial de un adhesivo. Por ejemplo, He *et al.* (2012) desarrollaron un adhesivo de harina de soya hidrolizada mezclada con melanina, la cual registró resultados similares a los de la resina de fenol-formaldehído; Wescott *et al.* (2005) evaluaron un adhesivo de soya mezclado con fenol-formaldehído, cuya respuesta fue semejante a la resina fenol-formaldehído pura.

Conclusiones

Concentraciones de sólidos superiores a 20 % en la formulación adhesiva de proteína de soya dificultan el manejo y aplicación del adhesivo en la superficie de la madera, y menores a 10 %, generan baja resistencia a la tensión.

Las temperaturas de 140 a 160 °C favorecen el curado del adhesivo proteína de soya-furfural, que se refleja en mayor resistencia a la tensión.

La adición de furfural en adhesivos base proteína de soya, aplicados en madera ejerce un importante incremento de la resistencia a la tensión y una moderada resistencia a la influencia de humedad.

La formulación adhesiva proteína de soya-furfural en comparación con la resina urea-formaldehído tiene mejores resistencias tanto en estado seco, como después de un ciclo de envejecimiento.

En la formulación del adhesivo proteína de soya-furfural, la concentración de sólidos y la proporción de furfural inciden significativamente en su resistencia adhesiva. Adicionalmente, la viscosidad del adhesivo tiende a disminuir en la medida en que se incrementa la cantidad de furfural, lo que favorece su manejo y facilidad de aplicación como adhesivo para madera. 

Conclusions

Solid concentrations over 20 % in the adhesive formulation of soy protein make it difficult to handle and apply the gum on the wood surface, and under 10 % provoke low tensile strength.

Temperatures from 140 to 160 °C favor the curing of the soy protein-furfural adhesive, which revealed a greater tensile strength.

The furfural addition to soy protein base adhesives, applied on wood, produced an important increment of tensile strength and a mild moisture resistance.

The soy protein-furfural adhesive formulation compared to the urea-formaldehyde resins, showed better resistance in both, the dry condition and after one ageing cycle. In the formulation, the solid concentration and the amount of furfural affected significantly its adhesive resistance. In addition, the viscosity of the product tends to lower as the amount of furfural is higher, which favors its handling and application as a wood adhesive. 

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests.

Contribution by Author

Fernando Hernández-Castorena: experimental development, calculations and statistical analysis, writing and correction of the document; José Antonio Silva-Guzmán: original idea, review of experimental results, writing and correction of the document; Ricardo Manríquez-González: review of experimental results; Fernando Antonio López-Delamary Toral: advice and review of experimental results; Raúl Rodríguez-Anda: advice in test preparation and mechanical assessments, and review of the document; Rubén Sanjuán-Dueñas: advice in experimental development, and review of the document; Francisco Javier Fuentes-Talavera: work planning, negotiation of material and financial resources for the experiment, experimental design, advice and review of results, writing and correction of the document.

End of the English version



Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener conflicto de intereses.

Contribución por autor

Fernando Hernández-Castorena: desarrollo experimental, cálculos y análisis estadísticos, redacción y corrección del manuscrito; José Antonio Silva-Guzmán: concepción de idea, revisión de resultados del trabajo experimental, redacción y corrección del documento; Ricardo Manríquez-González: revisión de resultados del trabajo experimental; Fernando Antonio López-Dellamary Toral: asesoría y revisión de resultados del trabajo experimental; Raúl Rodríguez-Anda: asesoría en la preparación de probetas y evaluaciones mecánicas, revisión del documento; Rubén Sanjuán-Dueñas: asesoría en el desarrollo del trabajo experimental, revisión del manuscrito; Francisco Javier Fuentes-Talavera: concepción y planeación del trabajo, gestión de recursos materiales y económicos para el desarrollo de experimental, diseño experimental, asesoría y revisión de los resultados, redacción y corrección del documento.



Referencias

- American Society for Testing and Materials (ASTM). 2003. ASTM D 1183 - 03. Standard practices for resistance of adhesives to cyclic laboratory aging conditions. Copyright® ASTM International. West Conshohocken, PA, USA. 3 p.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). 1998. ASTM D 2339 - 98, Standard Test Method for Strength Properties of Adhesives in Two-Ply Wood Construction in Shear by Tension Loading, American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, PA, USA. 3 p.
- Chen, Y., L. Zhang and L. Du. 2003. Structure and properties of composites compression-molded from polyurethane Prepolymer and Various Soy Products. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 42(26): 6786-6794.
- Chen, P., H. Tian, L. Zhang and P. R. Chang. 2008. Structure and properties of soy protein plastics with caprolactone/Glycerol as binary plasticizers. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 47(23): 9389-9395.
- Chen, N., Q. Lin, J. Rao and Q. Zeng. 2013. Water resistances and bonding strengths of soy-based adhesives containing different carbohydrates. *Industrial Crops and Products* 50: 44- 49.
- Deutsches Institut für Normung (DIN). 1994. DIN 68 765. 1994. Spanplatten. Kunststoffbechichtete decorative Flachpressplatten. Begriff - Anforderungen. Holzfaserplatten, Spanplatten, Sperrholz; Normen Richtlinien. Berlin. Deutsches Institut für Normung. V. 5 Auf. Berlin, Deutschland. pp. 180-182.
- Fan, D., T. Qin and F. Chu. 2010. A soy flour-based adhesive reinforced by low addition of MUF Resin. *Journal of Adhesion Science and Technology* 25(1-3): 323-333.
- Frihart, C. R. 2011. Influence of soy type on wood bonding performance, *In: Proceedings of the 34th Annual Meeting of Adhesion Society*. February 2011. Savannah, GA, USA. pp. 13-15.
- Frihart, C. R. and C. G. Hunt. 2010. Adhesives with wood materials. *In: Ross, R. J. (ed.). Wood Handbook, Chapter 10. Forest Products Laboratory*. Madison, WI, USA. pp 10-16.
- Frihart, C. R., M. J. Birkeland, A. J. Allen and J. M. Wescott. 2010. Soy adhesives that can form durable bonds for plywood, laminated wood flooring, and particleboard. *Proceedings of the International Convention of Society of Wood Science and Technology and United Nations Economic Commission for Europe - Timber Committee*. October 11-14. Geneva, Switzerland. <http://www.fpl.fs.fed.us/> (24 de septiembre de 2013).
- Frihart, C. R. 2011. Wood adhesives, Vital for producing most wood products. USDA, Forest Products Laboratory. <http://www.fpl.fs.fed.us/> (14 de enero de 2014).
- He, G., M. Feng and C. Dai. 2012. Development of soy-based adhesives for the manufactured wood composite products. *Holzforschung* 66: 857-862.
- Hong, S., W. Y. Choi, S. Y. Cho, S. H. Jung, B. Y. Shin and H. J. Park. 2009. Mechanical properties and biodegradability of poly-3-caprolactone/soy protein isolate blends compatibilized by coconut oil. *Polymer Degradation and Stability* 94: 1876-1881.
- Huson, M. G., E. V. Strounina, C. S. Kealley, M. K. Rout, J. S. Church, I. A. M. Appelqvist, M. J. Gidley and E. P. Gilbert. 2011. Effects of thermal denaturation on the solid-state structure and molecular mobility of glycinin. *Biomacromolecules* 12: 2092-2102.
- International Agency for Research on Cancer (IARC). 2004. Formaldehyde, International Agency for Research on cancer classifies formaldehyde as carcinogenic to humans. Press release Num. 153. Lyon, France. 1 p.
- Jang, Y., J. Huang and K. Li. 2011. A new formaldehyde-free wood adhesive from renewable materials. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 31(7):754-759.
- Kumar, R., V. Choudhary, S. Mishra, I. K. Varma and B. Mattiason. 2002. Adhesives and plastics based on soy protein products. *Industrial Crops and Products* 16(3):155-172.
- Kumar, R. and L. Zhang. 2008. Water-induced hydrophobicity of soy protein materials containing 2,2-diphenyl-2-hydroxyethanoic acid. *Biomacromolecules* 9: 2430-2437.
- Lambuth, A. 1977. Soybean glues. *In: Skeist, I. (ed.). Handbook of Adhesives*. 2nd edition Van Nostrand. New York, NY, USA. pp. 172-180.
- Lei, H., G. Du, Z. Wu, X. Xi and Z. Dong. 2014. Cross-linked soy-based wood adhesives for plywood. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 50: 199-203.
- Li, K., S. Peshkova and X. Geng. 2004. Investigation of soy protein-kimene adhesive systems for wood composites. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 81: 487-491.
- Mo, X., X. S. Sun and Y. Wang. 1999. Effects of molding temperature and pressure on properties of soy protein polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 73(13): 2595-2602.
- Nordqvist, P., F. Khabbaz and E. Malmström. 2010. Comparing bond strength and water resistance of alkali-modified soy protein isolate and wheat gluten adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 30: 72-79.
- Pizzi, A. 2006. Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues. *Journal of Adhesion Science and Technology* 20(8): 829-846.
- Qi, G. and X. S. Sun. 2010. Soy protein adhesive blends with synthetic latex on wood veneer. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 88: 271-281.

- Qi, G., N. Li, D. Wang and X. S. Sun. 2013. Physicochemical properties of soy protein adhesives modified by 2-octen-1-ylsuccinic anhydride. *Industrial Crops and Products* 46: 165- 172.
- Rivero, G., V. Pettarin, A. Vazquez and L. B. Manfredi. 2011. Curing kinetics of a furan resin and its nanocomposites. *Thermochimica Acta* 516: 79-87.
- Song, F., D. Tang, X. Wang and Y. Wang. 2011. Biodegradable soy protein isolate-based materials: a review. *Biomacromolecules* 12: 3369-3380.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI). 1991. TAPPI T 666 om-91. Official Standard Method. Viscosity of adhesives using a low-shear rotating apparatus. Atlanta, GA, USA. 4 p.
- Wescott, J. M., Traska A., Frihart C. R., Lorenz L. 2005. Durable Soy-Based Adhesive Dispersions. In: Frihart, C. R. (ed.). *Wood Adhesives*. San Diego, CA, USA. pp. 263-269.
- Wu, Q. and L. Zhang. 2001. Properties and Structure of Soy Protein Isolate-Ethylene Glycol Sheets Obtained by Compression Molding. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 40(8): 1879-1883.



