

MEDIDA DE LA ESTABILIDAD HIDROLITICA DE RESINAS UF EN TABLEROS A TRAVES DEL USO DE DESECADORES

Por: Juan Ignacio Fernández-Golfín Seco
Dr. Ingeniero de Montes.
Departamento de Industrias Forestales CIT-INIA

1. INTRODUCCION

La estabilidad hidrolítica de una resina de Urea-formaldehído (UF) ya curada es de gran importancia, ya que afecta a dos temas fundamentales relacionados con el empleo del tablero en construcción:

- Emisión de formaldehído.
- Durabilidad del encolado.

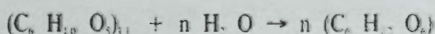
Aunque los estudios realizados sobre el tema han sido bastante numerosos (O'Connor 1972, Glutz y Zollinger 1969, Troughton 1969, Kubota, Hirata y Takahishi 1979, Myers 1983, Myers y Koutsky 1987), todavía existe bastante discrepancia acerca de cuál es la estructura real de una resina de UF curada y, por tanto, cuáles son los fenómenos degradativos que se producen y hasta cuáles son las técnicas analíticas más adecuadas para la evaluación de su estabilidad.

Este último aspecto viene, en gran medida, avalado por el hecho de que nadie, hasta el momento, ha podido racionalizar las diferencias observadas en cuanto a la estabilidad hidrolítica de las distintas resinas de UF ya fraguadas.

Esta degradación hidrolítica puede afectar a los dos componentes principales del tablero: madera y cola.

1.1. Hidrólisis de la madera

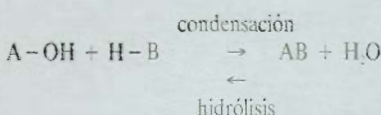
De acuerdo con los estudios de Roux (1971), la celulosa, componente básico de la madera, en medio ácido puede hidrolizarse transformándose en D-Glucosa, según la siguiente reacción:



Si bien es cierto que, cuantitativamente, esta reacción hidrolítica tiene una importancia menor, sin embargo, se da en el tablero, como lo demuestra la presencia de D-Glucosa en tableros hidrolizados.

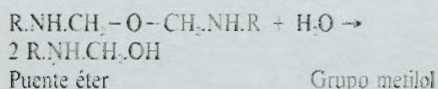
1.2. Hidrólisis de la resina

El proceso de disociación hidrolítica de la cola puede verse claramente gracias al siguiente esquema simplificado, aportado por Künding (1952):

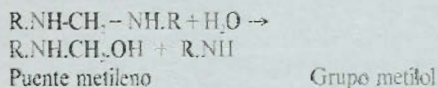


Hay dos posibilidades de disociación hidrolítica:

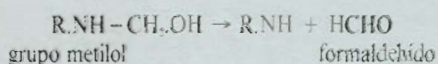
1. *Hidrólisis de los puentes éter*: Se produce según la siguiente reacción:



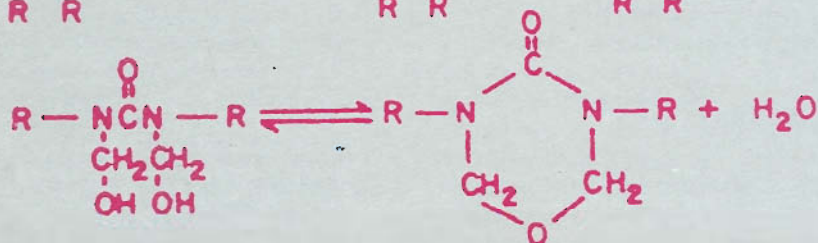
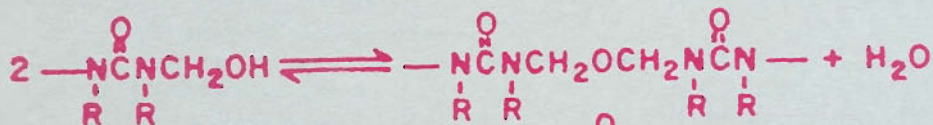
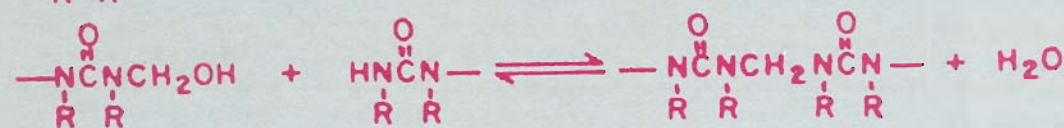
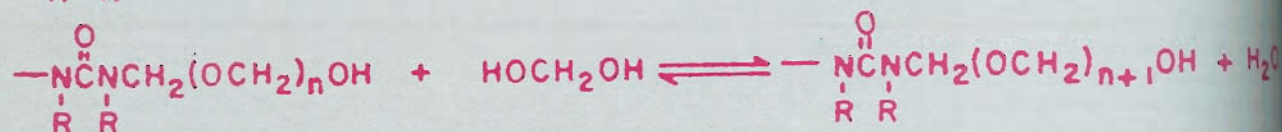
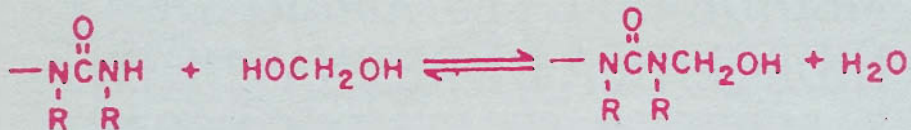
2. *Hidrólisis de los puentes de metileno*: se produce según la siguiente reacción:



Con posterioridad estos grupos metilol se descomponen dando lugar a un fenómeno de capital importancia en los tableros de madera: la emisión de formaldehído. Esta emisión se produce según la reacción siguiente:



Estas reacciones vienen fuertemente afectadas por el pH del tablero. Este pH suele ser ligeramente ácido debido a, por una parte, el pH de la madera y, por otra, a la adición del catalizador que regula el tiempo de fraguado de la resina.



Myers (1983), apoyándose en el hecho cierto de que nadie había podido hasta entonces, racionalizar suficientemente las diferencias observadas en cuanto a estabilidad hidrolítica se refiere, entre distintas resinas ya fraguadas de UF, planteó una lista de reacciones de curado y polimerización factibles de producirse, figura 1, (y en las que R puede ser -H o -CH₂-) así como una segunda lista de productos o estructuras químicas, que difieren en su resistencia a la hidrólisis y, por tanto, en su contribución a la durabilidad del producto y a la contaminación por formaldehído. Esta segunda lista, que aparece en la figura 2, establece el listado en orden creciente a su estimada susceptibilidad a la hidrólisis catalizada por ácidos en disolución acuosa, y está basada en los bastantes numerosos estudios sobre el tema.

En cualquier caso, debe asumirse, para interpretar mejor los comportamientos, que en una resina de UF curada puede haber más de un tipo de enlace sensible hidrolíticamente, los cuales en condiciones adecuadas se hidrolizan, liberando formaldehído, según lo ya visto.

De interés puede resultar, no obstante, analizar los posibles momentos en que la degradación hidrolítica puede producirse:

1. Degradación durante el prensado

Durante el prensado del tablero tienen lugar dos reacciones simultáneamente. Por un lado, parte del formaldehído libre de la resina interviene en una polimerización formando cadenas entrecruzadas, siendo la parte restante expelida al exterior. Esta parte restante se considera que constituye 1/5 a 1/10 de la cantidad total de formaldehído libre presente en la resina.

Por otro lado, durante el prensado puede darse una segunda reacción, de la hidrólisis de la cola, si bien en una proporción pequeña, excepto cuando el contenido de humedad o la temperatura de prensado son muy altos o el ciclo de prensado muy largo. Estas afirmaciones vienen corroboradas por los estudios de Peterson, Reuther, Eisele y Wittman (1973) y de Robitschek y Christensen (1976), que demostraron que al aumentar el contenido de humedad de la manta se aumentaba también la cuantía de la emisión de formaldehído, ocurriendo lo mismo con la temperatura y el tiempo de prensado.

Igualmente, realizaron otro estudio comparativo, consistente en pulverizar agua sobre la superficie de la manta, comprobando que se provocaban con ello pérdidas del 20 por 100 en la resistencia a flexión del tablero pero permaneciendo la cohesión interior constante. Este comportamiento lo imputaron a que la acción de agua se limitaba a la superficie de la manta y no a la resistencia a la flexión ya que ésta depende de las capas externas, no variando la cohesión interior al depender estas exclusivamente de la capa media. Aumentando el tiempo de prensado comprobaron que esta pérdida no era debida a un curado insuficiente de la resina sino a su hidrólisis.

También estudiaron la influencia que en el comportamiento tenían los ácidos, presentes en el tablero por la adición de los catalizadores. Se mostraron que la cohesión interior descendía con el tanto por ciento de catalizador presente que provocaba un aumento de la acidez con el tiempo de prensado. Lo que se atribuyó a la influencia del ácido en la hidrólisis.

2. Degradación durante el almacenamiento

El proceso degradativo continúa después de sacar el tablero de la prensa, dependiendo la intensidad de este proceso de la temperatura y el contenido de humedad del tablero.

Con el fin de estudiar con precisión este proceso, Robitschek y Christensen (1976), insertaron en el interior de la manta unos termopares los cuales permitieron medir la temperatura en continuo. De este forma, comprobaron que el tiempo que el tablero pasa en el enfriador antes de ser enviado en almacén es de vital importancia, ya que cuando se apilan los tableros en caliente, a más de 60°C esta temperatura unida a la humedad de los tableros podría desencadenar un proceso degradativo por hidrólisis de importancia, tanto más conforme el tablero se encuentre más en el interior de la pila.

Nensser y Schall (1979) y Ginzal (1971), señalan a la temperatura de 90° C como crítica, de forma que por encima de ella un muy pequeño incremento de la temperatura produce una pérdida apreciable en la cohesión interior del tablero.

Degradación en uso

Bajo condiciones normales de uso, esta degradación es baja. No obstante, sometido el tablero a ambientes de higrometría elevada y, especialmente, cambiante, puede intensificarse notablemente, de acuerdo con la cinética degradativa ya vista.

Esta degradación química suele darse paralelamente a una mecánica, ya que los mismos agentes que propician una favorecen la otra, si bien los factores de dependencia pueden ser diferentes, lo cual puede ocasionar que según sea la intensidad de éstos en un momento dado predominará la degradación hidrolítica sobre la mecánica, o viceversa.

Cuando la cantidad de cola es suficiente, predominan, en una primera fase, los efectos químicos sobre los mecánicos, ya que el encolado es capaz de resistir las tensiones internas que se generan por los fenómenos de hinchazón y merma. Sin embargo, en una segunda fase, pasado el tiempo, el envejecimiento se acelera al producirse una rápida pérdida de propiedades mecánicas ocasionada, por un lado, por la alteración en la estructura del adhesivo debida a la hidrólisis y, por otro, por la suma en el tiempo de la acción de los sucesivos ciclos de hinchazón y merma.

2. DETERMINACION DE LA ESTABILIDAD HIDROLITICA

La mayoría de los investigadores sobre el tema (Troughton 1969, Meyer 1979, Myers 1983) han hecho esta determinación mediante ensayos de emisión y posterior evaluación del contenido de formaldehído existente en el agua, el cual, presumiblemente, procede de la hidrólisis.

Esta forma de proceder tiene serios inconvenientes:

- La solución acuosa puede contener restos solubles del polímero, por lo que para evitar su hidrólisis es necesario emplear condiciones suaves.
- La solución, aparte del formaldehído y posibles partículas solubles del polímero, puede contener restos de otros materiales contenidos en la resina, como catalizadores ácidos, los cuales pueden interferir en la reacción de determinación del formaldehído presente.
- La evaluación de la influencia de los diferentes contenidos de humedad es imposible.

Kubota, Hirata y Takahishi (1978) pusieron en marcha el método del desecador húmedo, en el que el formaldehído emitido por el tablero era fijado por el agua contenida en un recipiente aparte pero incluido en el desecador. Posteriormente, se medía la concentración de formaldehído en el agua.

Este método presentaba el inconveniente de no permitir la evaluación de la influencia de la hu-

medad relativa del medio, ya que dentro del desecador se llegaba a una atmósfera casi saturada, que producía una humidificación muy superior a la normal en el tablero. No obstante este inconveniente, este método permite eliminar las dos primeras objeciones al método de inmersión antes visto.

Myers y Koutsky (1987) resolvieron este inconveniente sustituyendo el agua que actúa como absorbente del formaldehído libre, por soluciones de ácido sulfúrico con diferentes concentraciones, de forma que con ello se produjesen, dentro del desecador, atmósferas de humedades relativas diferentes y prefijadas. La determinación del formaldehído contenido en la solución captadora se realizaba mediante el método del ácido cromotrópico.

Ambos métodos tenían en común el hecho de que fuera necesario climatizar térmicamente los desecadores.

Este método de desecador «seco» a base de soluciones de ácido sulfúrico puede efectuarse a tiempo definido sin reemplazamiento o reemplazando las soluciones contaminadas por otras sin contaminar, de forma que la emisión total de formaldehído en un tiempo determinado (suma de varios tiempos parciales) será la suma de las tres emisiones parciales correspondientes a cada período de tiempo (medidas en mg/g de muestra).

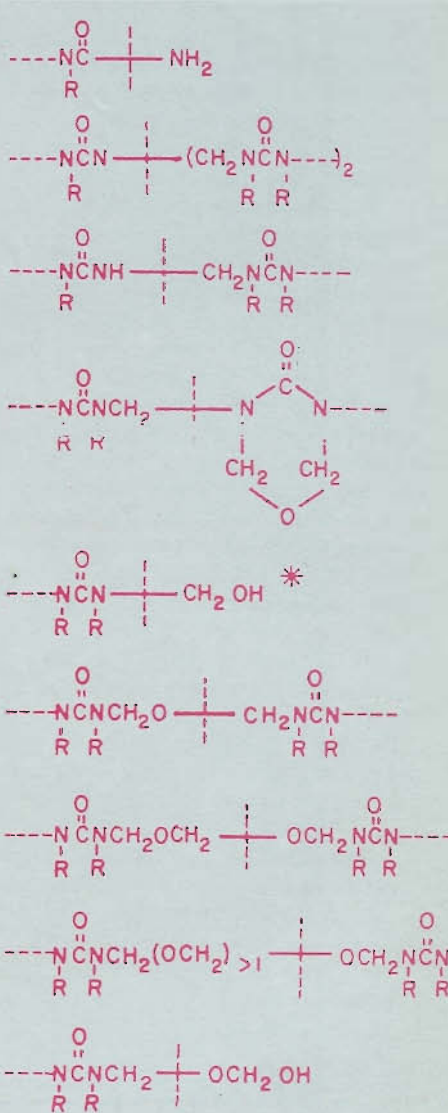
Si este método se aplicase no sólo al tablero sino a partículas de la propia resina previamente curada, se podría conocer la influencia de innumerables variables, tales como la humedad relativa, el pH, el grado de curado, el tipo de catalizador, así como la de las restantes variables de la composición de la resina.

Este método, sin embargo, no es completamente novedoso ya que en 1983 un trabajo conjunto de B. Meyer et Al. basado en la norma de la National Particleboard Association (1982), acualmente en vigor y uso, dio lugar a un método de desecador «seco» muy parecido al «húmedo» japonés de Kubota, Hirata y Takahishi, y al descrito por NPA, pero con la innegable ventaja de que al ser un método «seco» permitía analizar la influencia de la humedad relativa en el proceso de emisión.

En este método se emplea como medio absorbente, y en esto difiere el citado de Myers y Koutsky, un filtro de fibra de vidrio de nueve cm de diámetro, impregnado en una solución al 5 por 100 de bisulfito. La reacción de bisulfito con el formaldehído del medio es conocida y, de acuerdo con la norma de la NPA, es llevada a cabo en condiciones ambientales fijas de 20° C y 50 por 100 de humedad relativa.

El problema que presentan los métodos de desecador «seco» es el de conseguir que el absorbente absorba sólo el formaldehído y no el vapor de agua contenido en el interior del desecador, ya que con ello producirá una inversión en el flujo de humedad del material al dar lugar a una desecación del tablero.

En este sentido el método «seco» propuesto por la NPA resulta mejor que el de Myers y Koutsky ya que la fibra de vidrio ni absorbe ni cede vapor de agua por lo que el contenido de humedad del tablero queda inalterado.



El ensayo de la NPA dura dos horas, si bien algunos autores (Meyer, Koshlap, Geisling y Miksh 1983) proponen su incremento hasta las 24 horas, con el fin de medir mejor las condiciones de equilibrio, evitando la excesiva influencia del acondicionado previo de las probetas.

Vemos, pues, que respecto de las dos grandes «familias» de desecadores, los «húmedo» y los «secos», los primeros dan lugar a valores de emisión potenciales y, por tanto, más elevados (del orden de tres veces mayores que los reales), mientras que los segundos dan lugar a valores más reales.

No obstante, ambos métodos deben ser optimizados de acuerdo con los límites de emisión de la producción ya que no son válidos para cualquier emisión, pues los sistemas de captación podrían saturarse de formaldehído y no revelar los valores reales existentes en la atmósfera interior.

Este hecho se ha puesto de manifiesto en repetidas ocasiones a lo largo de las investigaciones llevadas a cabo en el Departamento de Industrias Forestales del CIT-INIA, coincidiendo en este sentido con las de Rybicky, Balatinez y Rawat (1988).

De acuerdo con esto, y con independencia del tipo de desecador de que se trate, es necesario definir las siguientes variables:

- Tamaño y posición de la placa que sirve de continente de la solución o filtro de captación del formaldehído libre presente en el aire.
- Cantidad de producto o solución de captación.
- Carga de tablero a emplear (cm²/l).
- Sellado de cantos.
- Tiempo de exposición.

Por otra parte, hay que tener en cuenta las conclusiones del estudio de Myers (1983b) que apuntan hacia el hecho de que el método del desecador aplicado durante tan sólo dos horas sólo refleja una fracción del formaldehído libre total existente en el tablero, y no necesariamente el procedente de una degradación hidrolítica de la cola. Este hecho, sin embargo, depende grandemente del tipo de tablero, de la duración del ensayo y de la posibilidad de modificarlo añadiendo una renovación de aire (Berge y Mellegaard, 1979).

Todo ello constituye el objetivo de un trabajo de investigación que, financiado por la Asociación Nacional de Fabricantes de Tableros Aglomerados, se está llevando a cabo durante 1989 en el Departamento de Industrias Forestales del CIT-INIA.

3. BIBLIOGRAFIA

Berge, A.; Mellegaard, B. (1979): «Formaldehyde emission from particleboard—a new method for determination.» *Forest Products Journal*,

29(1): 21-25.

- Ginzel, W. (1971): «L'hydrolyse de la résine UF dans les panneaux de particules après une exposition prolongée aux intempéries.» *Rapports Comité Técnico FESYP* 25: 146-155.
- Glutz, B. R.; Zollinger, H. (1969): «General acid-base catalysis of de monomethylol compound from urea and formaldehyde in water.» *Helv. Chim. Acta* 52: 1976-1984.
- Kubota, M.; Hirata, S.; Takahishi, K. (1978). Mechanisms of formaldehyde generation from cured UF resins. *J. Hokkaido Forest Prod. Res. Inst.*, 318.
- Lundlam, P. R.; King, J. F. (1981): «Determination of formaldehyde in the atmosphere: observations concerning the storage of aqueous samples.» *Analyst (London)* 106 (1261): 448-489.
- Meyer, B. (1979): «Urea-formaldehyde resins.» Addison-Wesley, Waltman, Mass.
- Meyer, B.; Koshlap, K.; Geisling, K. L.; Miksch, R. R. (1983): «Comparison of wet and dry desiccator test methods for formaldehyde emission from UF-bonded wood products.» *Forest Products Journal* 33(1): 35-37.
- Myers, G. E. (1983): «Hydrolytic stability of cured UF resins.» *Wood Science* 15(2): 127-138.
- Myers, G. E.; Koutsky, J. A. (1987): «Procedure for measuring formaldehyde liberation from formaldehyde-based resins.» *Forest Products Journal* 37(9): 56-60.
- Neusser, H.; Schall, W. (1970): «Experiments concerning the hydrolytic phenomenon in particleboard.» *Holzforschung, Holzverwert.* 22(6): 116-120.
- NPA, HPMa, Fl. (1982): «Tentative small scale test method for determining formaldehyde emission from wood products, two hour desiccator test FTM-1.» August, 1982.
- O'Connor, C. (1970): «Acidic and basic amide hydrolysis.» *Quart. Rev.* 24(4): 553-564.
- Petersen, H.; Reuther, W.; Eisele, W.; Wittmann, O. (1972): «Untersuchungen über die formaldehydabspaltung bei der Herstellung von spanplatten mit Harnstoff-formaldehydbindemitteln.» *Holz als Roh und Werkstoff* 30(11): 429-436.
- Robitschek, P.; Christensen, R. L. (1979): «Degradation phenomena in UF resin-bonded particleboard.» *Forest Products Journal* 26(12): 43-46.
- Roux, J.L.; Gilles, F. (1971): «L'hydrolyse dans les panneaux de particules.» *Rapports Comité Técnico FESYP* 25: 130-145.
- Rybicky, J.; Balatinez, J. J.; Rawat, J. K. (1988): «Assessment of the Kinetics of the desiccator test for formaldehyde release from particleboards.» *Forest Products Journal* 38(7): 46-50.
- Sundin, B. (1982): «Present status fo formaldehyde problems and regulations.» *Washington State University Symposium on particleboard.*
- Troughton, G. E. (1969): «Accelerated ageing of glue-wood bonds.» *Wood Science* 1(3): 172-176.
- Troughton, G. E. (1969b): «Effect of cure on the acid hydrolysis rates of formaldehyde glue-wood samples.» *Journal Inst. Wood Science* 23: 51-56.