

EL FORMALDEHIDO EN LOS TABLEROS A BASE DE RESINA DE UREA

Ana I. García Valcárcel
Dra. en Ciencias Químicas.
Dptº. Industrias Forestales. I.N.I.A.

CON LA CRECIENTE UTILIZACIÓN DEL TABLERO DE MADERA COMO MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN, SE INCREMENTA EL CONSUMO DE RESINAS UREA-FORMALDEHÍDO, DE FORMA QUE EN LA ACTUALIDAD, LAS TRES CUARTAS PARTES DE LA PRODUCCIÓN TOTAL DE ESTA RESINA SE EMPLEA EN LA INDUSTRIA DE LA MADERA.

Como todos los productos, también las resinas urea-formaldehído, presentan una serie de ventajas e inconvenientes.

Entre las ventajas cabe citar:

- * Bajo coste frente al resto de los aglomerantes utilizados en la industria del tablero.
- * Rápido curado y por tanto, posibilidad de una mayor producción de tableros de madera.
- * Ausencia casi total de color una vez curada, característica requerida en algunos usos del tablero.
- * Posibilidad de fraguar a varias temperaturas, permitiendo un amplio rango de viscosidades y contenido en sólidos, lo que la hace útil para distintas aplicaciones.
- * Posibilidad de copolimerizar con resinas fenólicas y melamina, utilizándose para usos especiales.

Entre los inconvenientes cabe citar:

- * Ausencia de durabilidad frente a condiciones de intemperie, por lo que su uso se suele restringir a interiores.
 - * Emisión de formaldehído durante y después del fraguado.
- En base a éste último punto, donde reside la mayor limitación del uso de resinas urea-formaldehído en la industria del tablero de madera, se han venido modificando ciertos factores con el fin de limitar y disminuir la emisión de formaldehído por parte del tablero.

Entre estos factores se encuentran:

- * *Relación molar urea/formaldehído.*
 - * *PH*
 - * *Composición del endurecedor de la resina*
 - * *Modificación de la resina por copolimerización con otras resinas, adición de coreactivos: aminas, amoniaco, bisulfito sódico, etc.*
 - * *Temperatura y tiempo de prensado*
 - * *Humedad de las partículas de madera.*
- Será, por tanto, necesario la cuantificación del formaldehído

residual en los tableros de madera para, teniendo en cuenta los factores señalados, ajustar los valores de formaldehído a un valor preestablecido según la normativa vigente.

Dada la gran variedad de sistemas de análisis existentes hoy en día, en este trabajo se pretende establecer un criterio que permita agrupar los diversos sistemas de análisis, estableciendo las diferencias y analogías entre ellos.

METODOS

DE RECOGIDA DEL FORMALDEHIDO LIBRE

La determinación del formaldehído libre que contiene o emite un tablero, encolado a base de una resina urea-formaldehído, tiene dos fases bien definidas:

1.- Extraer el formaldehído contenido en el tablero o tomar una muestra del aire que lo circunda. Los procedimientos empleados para extraer o tomar dicha muestra, en unas condiciones determinadas, ha dado lugar a una serie de métodos distintos que se comentan en los siguientes apartados.

2.- Cuantificar el formaldehído recogido de la extracción mediante análisis químico. Los distintos métodos de análisis utilizados para determinar el valor del formaldehído se recogen en la tabla 1.

PROCEDIMIENTOS DE RECOGIDA DEL FORMALDEHIDO

Existen dos métodos generales para la toma y recogida del formaldehído libre o desprendido por un tablero, que responden a dos concepciones distintas de enfocar el problema y que no quiere decir que uno, por más reciente excluya al otro, más bien se complementan.

En el primer tipo de procedimientos desarrollado durante el período de 1960 a 1980, se cuantifica el formaldehído emitido por el tablero, cuando éste se sitúa

tabla nº 1.

tabla 1

fig. 1. Método Slöger

fig. 2. Método Mohl

tabla nº 2.

en unas condiciones determinadas de laboratorio que no corresponden a la realidad, y que llamaremos métodos **sin renovación de aire**.

En el segundo tipo de procedimientos, que surgen alrededor de 1980, se intenta ya reproducir en el laboratorio las condiciones ambientales reales que tendrían lugar en el aire de una habitación que contiene materiales fabricados con tableros de madera, tomando una muestra del mismo para determinar el formaldehído que contiene dicho aire. A este tipo de procedimientos los llamaremos métodos **con renovación de aire**.

1.-

SIN RENOVACION DE AIRE

El método/s para determinar el formaldehído libre, sigue, por lo general, los siguientes pasos: el tablero acondicionado durante un tiempo y condiciones determinadas, se coloca en un recipiente cerrado en el que el formaldehído se difunde por el aire durante un tiempo y condiciones también determinadas, recogiendo el formaldehído difundido por un fijador, donde se determina su contenido mediante un análisis químico convencional.

En la tabla 2, se indican los distintos métodos de recogida y análisis de formaldehído de tableros, mediante procedimientos donde el aire que circunda al tablero no se renueva.

Como se puede observar en dicha tabla, el tamaño (peso), número y acondicionamiento de las probetas es diferente en cada método, por lo tanto los resultados

obtenidos para un mismo tablero analizado por los distintos métodos no son comparables.

Se debe destacar, sin embargo, que a pesar de la cantidad de métodos desarrollados en que se emplea el sistema sin renovación de aire (tabla 2), estos se podrían agrupar en dos, que denominamos sistema abierto y cerrado.

A) En un sistema abierto, el aire se fuerza a pasar por el tablero y es arrastrado hacia un reactivo capaz de fijar formaldehído que luego se analizará cuantitativamente por cualquiera de los métodos analíticos indicados en la tabla 1.

Algunos ejemplos de métodos que proceden mediante este sistema son:

* El método Stöger (1965), consiste en colocar en unos tubos cilíndricos 20 g del material troceado a ensayar (Fig.1). Los tubos se encuentran en un baño termostático (entre 15°C y 100°C). A través de los tubos se hace forzar aire a una determinada temperatura, humedad relativa y velocidad (100 ml/min) durante un tiempo dado (de 1 a 7 h). El aire se hace borbotear en un frasco lavador que contiene reactivo Nessler (IK, I₂Hg, KOH) que fija el formaldehído. Se analiza finalmente por Iodometría.

Mediante éste método, el autor pudo estudiar la influencia de la temperatura, humedad relativa y velocidad del aire en el desprendimiento de formaldehído.

* El método propuesto por Mohl (1978), consiste en colocar una campana de succión sobre la superficie del tablero a ensayar realizando un vacío (Fig.2). El aire

extraído se hace borbotear por una solución de acetilacetona durante 30-60 minutos, valorándose el formaldehído por fotometría.

Este método, tiene la ventaja de no tener que destruir el tablero a ensayar pero es cuestionable su utilidad ya que, los resultados obtenidos, dependen de la cantidad de aire que pasa a través del tablero, en lo que influye la porosidad del mismo.

B) En un sistema cerrado, el formaldehído es transferido, generalmente mediante difusión, al fijador de formaldehído que también está contenido en el sistema en el que se ha introducido el tablero a analizar, o simplemente se extrae, pasado un tiempo, una muestra del aire del recipiente que contiene el tablero.

Cuando el fijador de formaldehído es agua o una solución acuosa, se trata de un sistema cerrado húmedo y si es una sal o no existe fijador dentro del sistema se trata de un método cerrado seco.

Algunos ejemplos de métodos que proceden mediante éste sistema son :

* El método W.K.I. propuesto por Roffael (1975), es un método sencillo basado en el fenómeno de difusión. Dos trozos de tablero de 25 x 25 x E mm, se suspenden del gancho de un tapón de un recipiente de polietileno de 500 ml de capacidad (Fig.3), el cual lleva en su interior 50 ml de agua destilada. El conjunto se coloca a 40°C durante un tiempo determinado (24 a 144 h), analizándose finalmente, el formaldehído retenido en el agua, por iodometría.

Si el ensayo dura 24h existen muy pocas diferencias entre los valores obtenidos por éste método y los obtenidos por el método del perforador, que más tarde describiremos.

* El método del desecador seco (MEYER et al; 1983), está basado en el ensayo NPA-HPMA del desecador húmedo. Consiste en un desecador de 10 l de capacidad, donde se sitúan 8 probetas de 71 x 125 mm cada una que han sido previamente climatizadas a 20°C de temperatura y 50% de humedad relativa (20/50), manteniendo el conjunto durante, primero 2 horas y luego 24 horas a 24 °C. La modificación de éste método con respecto al NPA-HPMA, consiste en que para el método húmedo se coloca dentro del recipiente de ensayo un vaso con 30 ml de una solución de acetil-acetona, mientras que en el método seco, se coloca en el fondo del desecador un filtro de microfibras de vidrio de 9 cm de diámetro. El filtro previamente es impregnado con una solución al 5% de bisulfito sódico y a continuación secado a vacío. El bisulfito sódico fija el formaldehído y el compuesto resultante se disuelve en 20 ml de agua, valorándose el formaldehído por fotometría.

El coeficiente de correlación entre los métodos húmedo y seco es de 0.867. La recta (Fig 4) tiene una pendiente de 0.304 (ug de formaldehído-método seco / ug de formaldehído-método húmedo), lo que nos indica la gran influencia que ejerce la atmósfera húmeda en el desprendimiento de formaldehído.

El método del Perforador, que aunque también se trata de un sistema cerrado, no se determina el formaldehído emitido por el tablero sino el "contenido" en el mismo. El método del Perforador o de la FESYP, estudiado por Verbestel (1967), ha sido propuesto como muy conveniente para el control industrial del formaldehído libre en tableros.

Básicamente, consiste en extraer, aproximadamente 100 g de materia seca en tacos, con 600 ml de tolueno en ebullición. El tolueno transfiere el formaldehído extraído a 1000 ml de agua, valorando el formaldehído por iodometría en una alícuota de dicha agua (Fig 5).

fig.3. Método W.K.I. de Roffael

En los valores obtenidos mediante éste método, no se sabe la influencia que pueda tener sobre la descomposición de la resina, la ebullición prolongada con tolueno. Lo que sí se ha comprobado, es la decisiva influencia del contenido de humedad de la muestra, de forma que cuanto mayor sea ésta, mayor es el valor obtenido de formaldehído. Así, una muestra seca puede dar un valor de 15 mg/100 g de tablero seco, y ésta misma, climatizada a 20°C de temperatura y 65% de humedad relativa (20/65) puede dar valores de 40 mg/100 g de tablero seco.

2. CON RENOVACION DE AIRE

A partir de los años 80, los métodos que se proponen centran su atención en el contenido de formaldehído en el aire de una habitación en la cual existe una cantidad determinada de tableros, en condiciones controladas de humedad relativa, temperatura y renovación del aire.

En un principio se eligió una habitación standard (SR) de 3.3 x 2.2 x 2.4 m³, y de esta forma, el problema se situaba en su realidad práctica.

El paso siguiente fué, trasladar las condiciones que tendrían lugar en una habitación, a una caja o cámara de dimensiones determinadas, en vez de a la habitación standard.

El sistema de la cámara sirve para clasificar los tableros, estudiando el contenido ambiental de formaldehído en condiciones climáticas variables, pero no siempre los resultados obtenidos en la cámara se pueden trasladar a la habitación standard, sin grandes desviaciones.

Las condiciones a establecer en la cámara son:

N: Grado de ventilación o renovación del aire de la cámara; es decir, m³ (V1) de aire que se renuevan por hora (h) en la cámara de un volumen V m³. Por tanto:

L: Carga de tablero, que se mide por superficie (S) expuesta de tablero por volumen de cámara; es decir:

N/L: Relación del grado de ventilación respecto a la cámara que viene dado por:

Ce: Concentración (ppm) de formaldehído en el aire en el estado estacionario (independiente del tiempo).

Ceq: Concentración (ppm) de formaldehído en el aire en equilibrio, cuando la renovación de aire no existe (N = 0)

G.E.: Grado de emisión de formaldehído por el tablero (ppm/m².h)

Una vez establecidas estas condiciones, se intentó encontrar una relación entre la concentración de

formaldehído en el aire C_e , el grado de ventilación N y la carga de tablero L . Ecuación que liga estos tres parámetros es la llamada ecuación HBF (Hoetjer-Berge-Fujii).

K: es la constante de transporte, y está relacionada con el paso de formaldehído del tablero al aire.

La ecuación HBF, es la ecuación de una recta, donde no se relaciona C_e con N o L , sino con N/L , ya que es ésta la relación que actúa.

Esta ecuación puede considerarse semiempírica y suele fallar para valores elevados de K , para emisiones pequeñas de formaldehído o valores $N/L > 8\text{m/h}$. Igualmente, las condiciones de equilibrio no se mantienen indefinidamente aunque sí varios días. Teniendo la precaución de sellar los bordes, las condiciones de equilibrio pueden durar semanas, incluso para condiciones extremas de temperatura y humedad relativa como 40°C y 75% .

Debemos hacer hincapié en que la ecuación HBF, nos permite una relación semiempírica entre C_{eq} y N/L , y que el mantenimiento de las constantes de la ecuación de permite una relación semiempírica entre C_{eq} y N/L , y que el mantenimiento de las constantes de la ecuación dependen de la liberación constante de formaldehído por el tablero, lo cual, depende a su vez, del tipo de tablero y de su historia.

Finalmente señalaremos que en el caso que se dá en la práctica, de habitaciones que poseen tableros de diferentes tipos: aglomerados, contrachapados, etc, la concentración de formaldehído de la habitación, no corresponde a la suma de las concentraciones, en el estado estacionario C_e , de formaldehído que emiten los diferentes tableros, siendo frecuentemente menor, por lo que la ecuación HBF no puede ser aplicada a este caso.

En la tabla 3, tomada del trabajo de Myers (1984), se resumen las características y los parámetros de los diferentes tipos de cámaras, incluyendo un pequeño comentario sobre el comportamiento de la ecuación HBF para cada caso.

BIBLIOGRAFIA

MEYER, B. et al. 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. 1984. Effect of ventilation rate and board loading on formaldehyde concentration: a critical review of the literature. Forest Products Journal.34 (10);59-6

MOLH, H.R. 1979. Saug- und Spaltmethode zur Bestimmung der Formaldehydabgabe von Holzwerkstoffen und Leimen sowie zur allgemeinen Luftanalyse.

1.- Mitteilung: Methodenbeschreibung. Holz als Roh- und Werkstoff. 36;69-75.

2.- Mitteilung: Versuchsergebnisse. Holz als Roh- und Werkstoff. 37;395-405.

ROFFAEL, E. 1975. Praxisnahe Methode zur Bestimmung der Formaldehydabgabe harnstoffharzgebundener Spanplatten. Holz Zentralblatt 101;1403-1404.

STÖGER, G. 1965. Beiträge zur Berechnung und Prüfung der Formaldehydabspaltung aus harnstoffharzgebundenen Spanplatten. Holzforschung und Holzverwertung 17 (6);93-98.

VERBESTEL, J. 1967. Arbeiten der Kommission Formaldehyd Referat gehalten aus der 18. Sitzg. der Techn. Komm. der FESYP am 7 und 8 Nov. 1967 in Frankf./M.

