



UNIVERSIDAD DE BURGOS

ÁREA DE QUÍMICA ORGÁNICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO DE LA REDUCCIÓN DE EMISIÓN DE FORMALDEHÍDO EN LAS RESINAS DE UREA FORMALDEHÍDO

Saúl Vallejos Calzada

Tesis de Máster

Curso: 2009-2010

Tutores: Dr. Felipe Serna Arenas

Dr. Felix Clemente Garcia Garcia

Tutor Industrial: Oscar Fernández Ortega

ÍNDICE

1. Resinas urea-formaldehído (UF)	1
1.1. Introducción general	2
1.2. Reacción de formación de las resinas UF:	
síntesis, caracterización y optimización	4
1.2.1. Reacción de adición entre la urea y el formaldehído	5
1.2.2. Reacción de condensación	6
1.2.3. Segunda adición de urea	7
2. Parte experimental	10
2.1. Síntesis de resinas y caracterización	11
2.1.1. Síntesis de la resina	11
2.1.2. Caracterización de la resina	11
2.2. Fabricación de tableros y caracterización	14
2.2.1. Fabricación del tablero	14
2.2.2. Caracterización del tablero	15
3. Resultados y discusión	16
3.1. Diseño de experimentos	17
3.2. Resultados de resinas	18
3.3. Resultados de tableros	19
3.4. Estudio de las respuestas	19
4. Conclusiones	21

1. RESINAS UREA-FORMALDEHÍDO (UF)

1.1. INTRODUCCIÓN GENERAL

Las resinas de urea-formaldehído son una clase de polímeros de condensación que se emplean como resinas sintéticas obtenidas a través de la reacción entre la urea (un cristal sólido que se obtiene a partir de amoníaco) y del formaldehído (un gas altamente reactivo obtenido a partir de metanol), que suele estar catalizada por cloruro de amonio¹.

Las resinas urea-formaldehído se utilizan principalmente como adhesivos para el encolado de madera contrachapada, tableros de partículas y otros productos de madera estructurada.

Las primeras referencias a las resinas de urea/formaldehído datan de 1884.² En 1897 Goldschmidt patentó el uso de resinas de urea/formol para su empleo como desecante.³ En las décadas siguientes comienza el uso masivo de este tipo de resinas, con un crecimiento exponencial a partir de 1930.⁴ En el año 2004 se emplearon unos 15 millones de toneladas de este tipo de resinas en el mundo, de los que seis correspondieron a Europa.⁵ Se puede decir que se trata de uno de los grupos de polímeros empleados desde hace más tiempo, se utilizan en enormes cantidades, y se trata asimismo de resinas muy baratas, tal como se puede comprobar en algunos de los artículos de revisión publicados hasta el momento.⁴⁻⁸

Con estos antecedentes puede parecer extraño que todavía se planteen innovaciones en esta línea. Nada más lejos de la realidad, puesto que la química relacionada con los procesos de producción de las resinas es muy compleja, no se encuentra bien caracterizada, y su producción se basa, como en muchos otros casos, en conocimientos adquiridos a través de la experiencia, lo que convierte a su elaboración en un arte, hecho que limita su mejora. Esta mejora está también limitada por la necesidad de producción continua en equipamientos industriales, que limita gravemente el estudio y la experimentación. Además, en el caso que nos ocupa, no se trata únicamente de la mejora de las resinas, sino de los tableros aglomerados de madera que se elaboran con ellas, materiales compuestos extremadamente complejos en los que se dan reacciones químicas de las resinas (acabados térmicos), reacciones

¹ Pizzi, A. In *Wood Adhesives: Chemistry and technology*; Pizzi, A., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1986.

² B. Tollens, *Ber Dtsch Chem Ges* 1884, 17, 659.

³ C. Goldschmidt, *Ger Pat* 96164 (1897).

⁴ D. Braun, H.J. Ritzert, *Urea-Formaldehyde and Mezanine-Formaldehyde Polymers*, en *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 5, Cap 36, G. Allen, J.C. Bevington, eds., Pergamon Press, Oxford, 1989.

⁵ Dunky, M. *Macromol Symp* 2004, 217, 417-429.

⁶ B. Meyer, *Urea-Formaldehyde Resins*, Addison-Wesley, Londres, 1979.

⁷ *Adhesives Technology Handbook*, S. Ebnasajjad, William Andrew Inc., Nueva York, 2008.

⁸ A. Pizzi, *Urea-Formaldehyde Adhesives*, en *Handbook of Adhesives Technology*, A. Pizzi, K.L. Mittal, Marcel Dekker, Nueva York, 2003.

térmicas entre la madera y las resinas, reacciones entre el agua de la madera y las resinas, etc.

Para aumentar todavía más la complejidad del sistema, al final de la producción del tablero se obtiene un material con un contenido en formaldehído que se debe no sólo al formaldehído residual inherente a cualquier reacción química, que nunca es completa, sino al que se genera por la reacción reversible de la resina con la humedad ambiental que absorbe el tablero. Por otra parte, este formaldehído residual, o el generado, puede reaccionar con aditivos de forma que se produzca una captura que limite su emisión, que es otra de las vías que se seguirán en el grupo de polímeros de la Universidad de Burgos.

En la Figura 1 se muestra una gráfica con la evolución de los niveles de formaldehído en los tableros aglomerados de madera en los últimos 45 años.

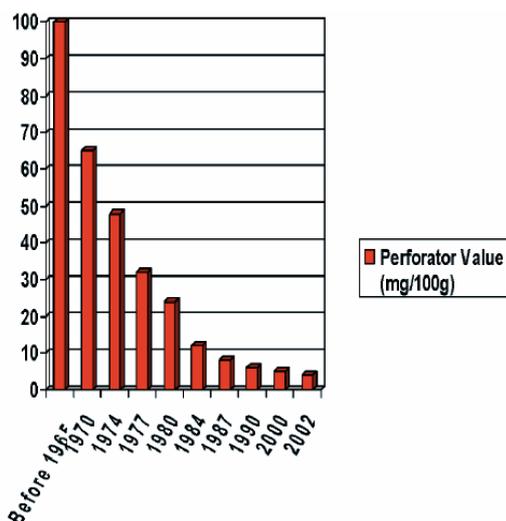


Figura 1. Evolución del contenido en formaldehído de tableros aglomerados (mg de formaldehído / 100 gramos de tablero seco)

Los métodos más utilizados para disminuir las emisiones de formaldehído son los siguientes:

- Disminuir la relación formaldehído/urea⁹.
- Añadir materiales secuestrantes del formaldehído directamente a la mezcla de la resina.
- Añadir materiales secuestrantes del formaldehído al tablero final.
- Cambiar a un sistema completamente diferente de fabricación de resinas adhesivas.

El método más utilizado para reducir las emisiones de formaldehído es la disminución de la relación formaldehído/urea¹⁰. 10 o 15 años atrás la relación era de

⁹ Myers, G. E. Advances in Methods to Reduce Formaldehyde Emission, In Composite Board Products for Furniture and Cabinets-Innovations in Manufacture and Utilization; Hamel, M. P., Ed.; Forest Prod. Soc.: Madison, WI, 1989.

aproximadamente 1,6, sin embargo, hoy en día se ha conseguido reducir hasta un valor de 1,0 y en algunos casos incluso menor.

1.2. REACCIÓN DE FORMACIÓN DE LAS RESINAS UF: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y OPTIMIZACIÓN.

Las resinas de UF se producen industrial y tradicionalmente por reacción de urea y formalina (disolución acuosa de formaldehído) en cuatro etapas, la primera, de adición, en medio ligeramente alcalino, la segunda, de condensación, en medio ácido, la tercera de adición de urea y neutralización, y la cuarta de curado:

- Reacción de adición entre la urea y el formaldehído (hidroximetilación): se obtiene una mezcla de especies hidroximetilureas del tipo mono, di, y trisustituida, así como moléculas oligoméricas. Se desarrolla en medio básico y con un cuidadoso control del pH, porque los derivados de metil-ol condensan rápidamente en medio ácido tal y como se muestra en la Figura 2¹¹.

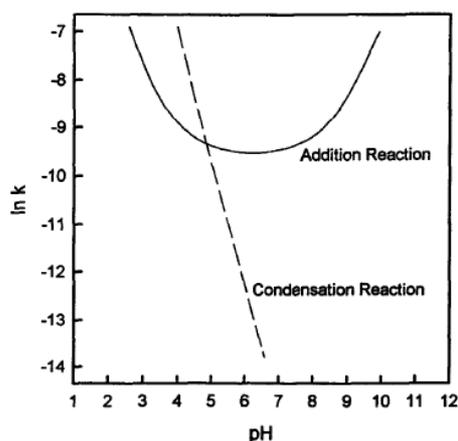


Figura 2. Influencia del pH sobre la constante de velocidad (k) para reacciones de adición y condensación de urea-formaldehído.

- Reacción de condensación entre las especies hidroximetilurea: origina prepolímeros, mediante la formación de los enlaces aminometileno, además de los enlaces tipo éter. Este se puede considerar como el paso crítico del proceso, porque hay que procurar favorecer la formación de los enlaces aminometilenos con respecto a los éter; ya que estos son los responsables de la emisión de formaldehído; además de controlar el grado de condensación,

porque a mayor grado de condensación se obtienen moléculas de resina de alto peso molecular, que disminuyen su solubilidad en agua.

- Segunda adición de urea y neutralización: se utiliza para obtener una relación molar baja de formaldehído a urea. Este paso es importante para obtener resinas con buenas propiedades y con una baja emisión de formaldehído.¹⁰

¹⁰ F.Serna, M. Sevilla, J.Alcalde, O.Fernandez, E.Santiago."Emisión de formaldehído en tableros de partículas fabricados con Adhesivos base urea-formol". Tendencias en adhesión y adhesivos: Volumen I: Adhesión en materiales compuestos. ISBN: 978-84-691-5261-4.

¹¹ A. H. Conner. Urea formaldehyde adhesive resins. Polymeric materials encyclopedia, Volume 11

La relación molar es ajustada de tal manera que se obtenga un pequeño exceso de formaldehído libre necesario para la reacción de curado o endurecimiento. Por otro lado, la urea sin reaccionar otorga una mejor estabilidad a las resinas durante el almacenamiento¹².

- Por último se procede al curado final de la resina, que se puede describir como la continuación de la reacción de condensación. La condición ácida para este procedimiento se puede alcanzar por la adición de un endurecedor latente como sulfato de amonio, adición directa de ácidos o compuestos ácidos disociados en agua.

1.2.1. Reacción de adición entre la urea y el formaldehído.

La primera etapa de la síntesis de la resina o hidroximetilación, consiste en la condensación alcalina entre la molécula de urea y el formaldehído, generando las distintas especies hidroximetilurea: monohidroximetilurea, 1,3-dihidroximetilurea, 1,1-dihidroximetilurea y trihidroximetilurea fundamentalmente (Figura 3). En principio, también se podría obtener la especie 1,1,3,3 – tetrahidroximetilurea, y seguramente se obtenga, pero no se ha conseguido detectar.

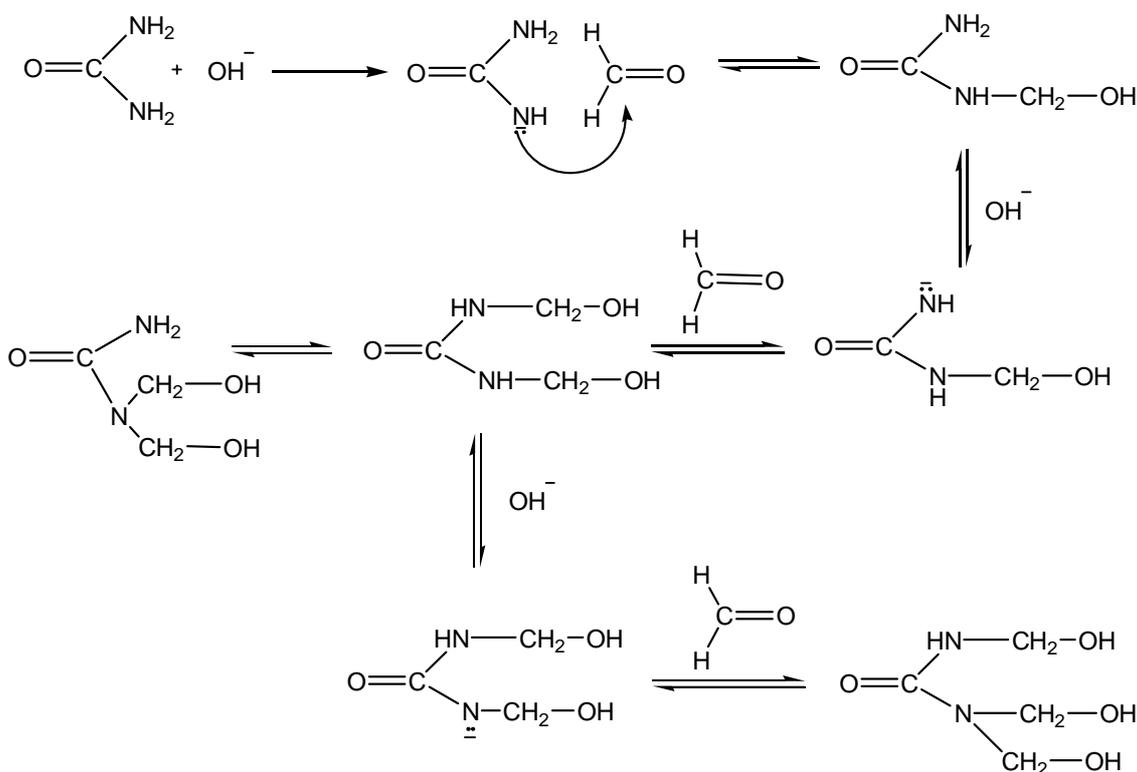


Figura 3. Reacción de hidroximetilación

¹² N.Dunky, Int J Adhes Adhes 1998, 18, 95-107

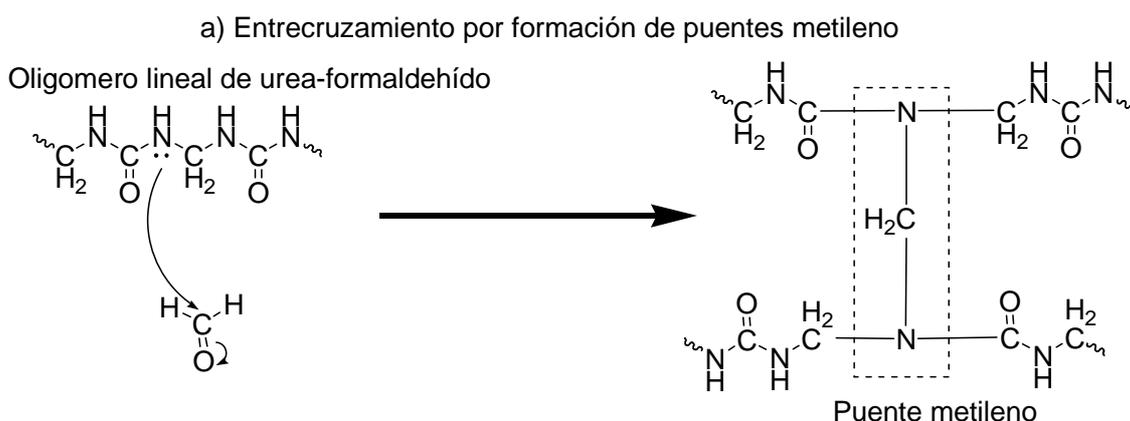
El propósito ideal en esta etapa sería la obtención de 1,3-dihidroximetilurea, ya que como especie monomérica es idónea para la obtención de moléculas poliméricas lineales de bajo peso molecular en la etapa de condensación. La complejidad de la reacción hace que se generen otras especies como la hidroximetilurea trisustituida, que genera moléculas resinosas muy complejas de elevado peso molecular, lo que limita la solubilidad de la resina en agua.

En investigaciones anteriores¹³ se realizó la optimización de esta etapa con dos variables, el pH y la relación molar de formaldehído/urea, por medio de un diseño de experimentos del tipo central compuesto basado en 10 experimentos. Dicho estudio evidenció que las condiciones óptimas eran pH 9.46 y relación molar F/U 2.94¹⁴.

1.2.2. Reacción de condensación

La reacción de condensación ocurre entre las especies hidroximetilurea originando las moléculas poliméricas, mediante la formación de los enlaces amino metileno, además de los enlaces tipo éter que se caracterizan por ser más inestables y por la formación de resinas de bajo peso molecular. Éste se puede considerar como el paso crítico del proceso, porque no solo hay que evitar favorecer la formación de los enlaces éter con respecto a los amino metilenos, sino que también hay que controlar el grado de condensación, porque a mayor grado de condensación, se forman moléculas de resina de alto peso molecular, que provocan la disminución de la solubilidad en agua de la resina.

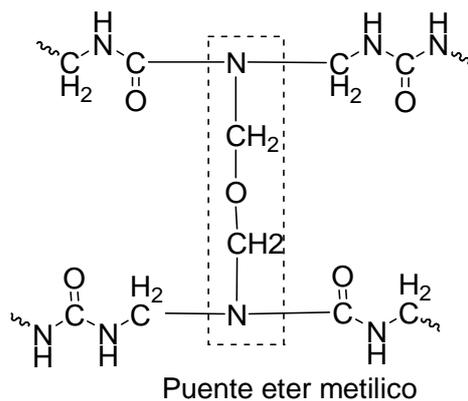
En las siguientes figuras se representan los diferentes tipos de puentes que se pueden producir.



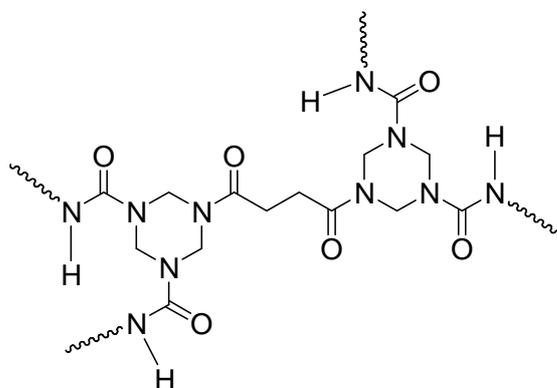
¹³ V. Díez. « Estudio de la reacción de adición urea formaldehído », Tesis de master Universidad de Burgos 2008/2009.

¹⁴ P. Estévez, H. El Kaoutit, F. García, F. Serna, J. L. De la Peña, J. M. García. XI reunión del GEP (RSEQ, RSEF), Valladolid, Septiembre 2009.

b) Entrecruzamiento por formación de puentes de eter metílico



c) Entrecruzamiento por formación de puentes cíclicos



1.2.3. Segunda adición de urea

Tras la condensación que se produce en la segunda etapa, realizamos la segunda adición de la urea. Dicha adición se realiza para disminuir la relación molar F/U, y obtener así una resina (y posteriormente un tablero) con un contenido en formaldehído menor. La condensación entre los grupos amida y metil-ol se muestra en la Figura 4.

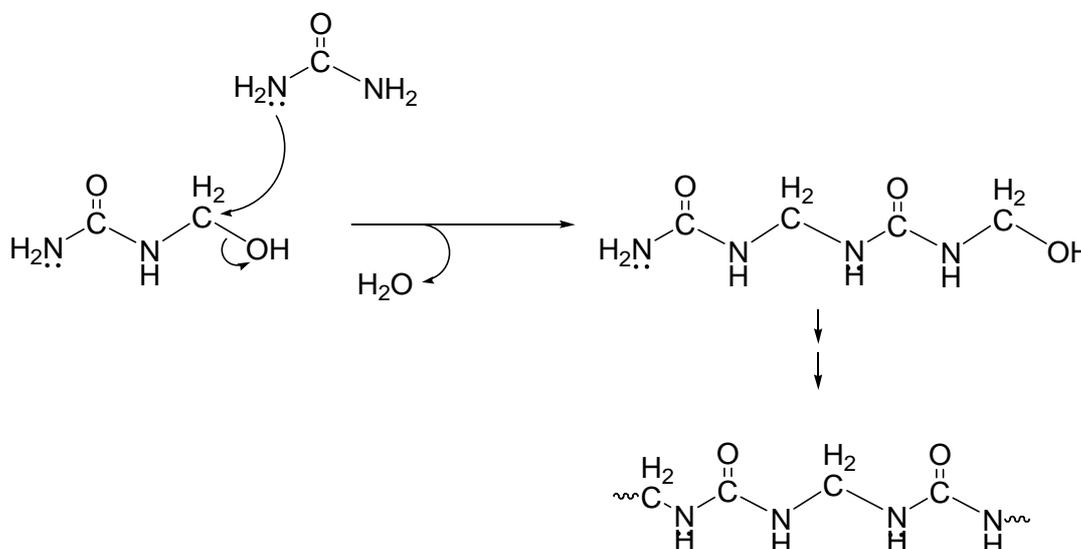


Figura 4. Condensación entre los grupos amida y metil-ol

El propósito final de la síntesis consiste en obtener una resina con cantidades óptimas de polímero, prepolímero y monómeros, con un contenido apropiado de grupos funcionales, que debería garantizar una alta estabilidad y curado, mínima emisión de formaldehído¹⁵, y tableros con un nivel aceptable de propiedades mecánicas. El curado o endurecimiento se puede describir como la continuación de la reacción de condensación. La condición ácida para este procedimiento se puede alcanzar por la adición de un endurecedor latente como sulfato amónico, de ácidos, o de compuestos ácidos disociados en agua. Este proceso se lleva a cabo mezclando las virutas de madera con las resinas, y a continuación se realiza un prensado bajo condiciones de presión y temperatura. Debido a la alta reactividad de estas resinas se requieren tiempos cortos de presión, una adecuada cantidad de endurecedor y altas temperaturas.

Aunque no hay muchos ejemplos en la literatura reciente, en las bases de datos científicas se encuentran trabajos científicos dirigidos hacia los procesos de optimización y caracterización de resinas de UF de baja emisión de formaldehído. Así, Kumar y *col.*¹⁶ describen diseños de experimentos realizados con software específico para la optimización del procedimiento empleado en la adición secuencial de urea en la tercera etapa de reacción, obteniendo buenos resultados. En el caso concreto de resinas de UF para la elaboración de tableros con aglomerado de madera, Dunky ha descrito la problemática asociada a la complejidad de este tipo de sistemas, aportando soluciones al control de propiedades de las resinas.¹⁷ En esta línea, también se encuentran sistemas que en su día fueron protegidos por patentes.^{18,19}

Dada la complejidad de las resinas, también existen controversias en cuanto a los procedimientos publicados de disminución de la emisión de formaldehído en relación con la proporción molar formaldehído/urea,²⁰ en cuanto al efecto de la humedad en la emisión de los tableros,²¹ y en cuanto al tratamiento posterior de los mismos.²²

Una de las vías convencionales empleadas en la disminución de la emisión del formaldehído es la adición de melamina.²³ Se trata de un procedimiento efectivo, que encarece el producto, y que es viable en determinados tableros. Sin embargo, parece

¹⁵ A. Pizzi and K. L. Mittal Eds., « Handbook of adhesive Technology », Marcel Dekker Inc. New York, 381 (1994)

¹⁶ R.N. Kumar, T.L.Han, H.D. Rozman, W.R.W. Daud, M.S. Ibrahim, J Appl Polym Sci 2007, 103, 2709-2719.

¹⁷ N. Dunky, Int J Adhes Adhes 1998, 18, 95-107.

¹⁸ J.H. Williams, US Pat. 4410685 (1983).

¹⁹ J.H. Williams, US Pat. 4482699 (1984).

²⁰ G.E. Myers, Forest Product Journal 1984, 34, 35-41.

²¹ G.E. Myers, Forest Product Journal 1985, 35, 20-31.

²² G.E. Myers, Forest Product Journal 1986, 36, 41-51.

²³ S. Tohmura, A. Inoue, S.H. Sahara, J Word Sci 2001, 47, 451-457.

conveniente probar con otro tipo de producto/sistema que ejerza un efecto de captura físico o químico del formaldehído, o alternativamente, realizar una preparación más fina de la resina. A la hora de trabajar en esta línea hay que tener en cuenta los mecanismos descritos de liberación y emisión de formaldehído.²⁴

Las resinas de formaldehído presentan características y propiedades interesantes para su procesado y aplicación: alta reactividad, buenas propiedades térmicas, ausencia de color durante el curado, buena adhesión, solubilidad en agua, alta capacidad de curado y bajo coste. Sin embargo presentan una desventaja significativa y es su baja resistencia a la humedad que provoca la hidrólisis de los enlaces amino metilenos induciendo la emisión de formaldehído.²⁵

Las resinas de formaldehído se encuentran conformadas por moléculas monoméricas y oligoméricas de las especies metilolureas que son producto de la reacción entre el formaldehído y la urea, las moléculas de resina generadas a partir de la condensación entre los grupos metilolureas, pequeñas cantidades libres de urea y formaldehído.

En resumen, actualmente los trabajos de investigación de resinas de UF se encuentran orientados en el estudio y optimización de las condiciones del proceso de síntesis²⁶⁻²⁸ y curado,²⁹⁻³⁴ así como en mejorar propiedades específicas, como por ejemplo la resistencia a la humedad.³⁵⁻³⁸

²⁴ G.E. Myers, Mechanism of formaldehyde release from wood products, B. Meyer, B. Andrews, R.M. Reinhardt, Eds., Formaldehyde release from wood products, ACS Symposium Series 316, ACS, Washington, 1986.

²⁵ P. Christjanson, T. Pehnk and K.Siimer Proc. Estonian. Acad. Chem 2006, 55, 4, 212-225.

²⁶ M. Kim, H. Wan, B. No, W. Nieh, J.Appl.Pol.Sci 2001, 82, 1155-1169.

²⁷ G. Nemli, I. Öztürk, Building and Environment 2006, 41, 770-774.

²⁸ J.H. Petinarakis, P.K. Kvvouras, Wood Research. 2006, 51,1, 31-40.

²⁹ M. Gakkaishi, J Wood Sci. 1998, 44, 6, 433-440.

³⁰ A. Root, P. Soriano, J.Appl.Pol.Sci 2000, 75, 754-765.

³¹ S. Tohmura, C. Hse, M. Higuchi, J.Wood Sci. 2000, 46, 303-309.

³² A. Weinstabl, W. Binder, H. Gruber, W. Kantner, J.Appl.Pol.Sci. 2001, 81, (1654-1661)

³³ M. Boonstra, A. Pizzi, F. Zomers, M. Ohlmeyer, W. Paul, Holz als Roh und Werkstoff 2006, 64, 157-164.

³⁴ C. Xing, S. Y. Zhang, J Deng, S. Wang, J.Appl.Pol.Sci. 2006, 103, 1566-1569.

³⁵ P.Rachtanapun, P. Heiden, J.Appl.Pol.Sci. 2003, 87, 890-897.

³⁶ P.Rachtanapun, P. Heiden, J.Appl.Pol.Sci. 2003, 87, 898-907.

³⁷ H.R. Mansouri, R.R. Thomas, S. Garnier, A. Pizzi, J.Appl.Pol.Sci. 2007, 106, 1683-1688.

³⁸ D.K. Raval, B.N. Narola, A.J. Patel, J.Appl.Pol.Sci. 2004, 98, 531-537.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. SÍNTESIS DE RESINAS Y CARACTERIZACIÓN

2.1.1. Síntesis de la resina

Para la síntesis de la resina se sigue el procedimiento experimental que se expone a continuación.

En un matraz de tres bocas de 500 mL, provisto de agitación mecánica y un termómetro digital, se adicionan 300 mL de formourea. Se fija el pH añadiendo 0.128 ml de NaOH (20%). A continuación se añaden los 110.68 gramos de urea necesarios para que el ratio molar F/U sea 2.19, y la cantidad de agua necesaria para alcanzar el contenido en sólidos deseado (109 gramos). Esta solución se agita a 250 rpm y se calienta hasta 70°C. Una vez alcanzada esa temperatura se mantiene la reacción durante 30 minutos. Cabe decir que las condiciones de temperatura y pH fijadas en este paso se optimizaron en estudios anteriores¹³.

Tras esos 30 minutos, se calienta hasta 85°C y se añaden 0.270 ml de ácido fórmico, para que comience la condensación. Se calienta hasta 94°C durante 35 min, y se añade finalmente la cantidad de NaOH (20%) para fijar el pH deseado.

Por último se realiza la segunda adición de urea. Se lleva el sistema hasta la temperatura fijada por el diseño de experimentos. Una vez alcanzada, se deben añadir unos 218 gramos de urea durante 90 minutos. El número de adiciones que se deben hacer para añadir esa cantidad en ese tiempo, también viene determinado por el diseño. Una vez finalizados esos 90 minutos, se apaga la agitación, y se obtiene una disolución turbia de color blanquecino.

2.1.2. Caracterización de la resina

Las especies monoméricas obtenidas en los distintos experimentos se han caracterizado mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear ¹³C (RMN ¹³C), espectroscopía infrarroja (IR-FT), viscosidad, densidad, tiempo de gel y calorimetría diferencial de barrido.

Las muestras para el *análisis de RMN ¹³C* se preparan diluyendo 50 µL de la resina en 450 µL de DMSO deuterado. Para recoger los espectros se ha empleado un espectrómetro de resonancia magnética nuclear VARIAN UNITY INOVA 400 MHz utilizando para todas las muestras los siguientes parámetros:

- Número de scan: 8700
- Tiempo de relajación: 2 s
- Tiempo de adquisición: 2.5 s
- Pulso con ángulo de 45°

Este análisis se ha empleado para determinar la proporción de cada una de las especies. En la Figura 5 se muestra la zona del espectro de RMN ^{13}C en la que aparecen las señales correspondientes a las especies de interés.

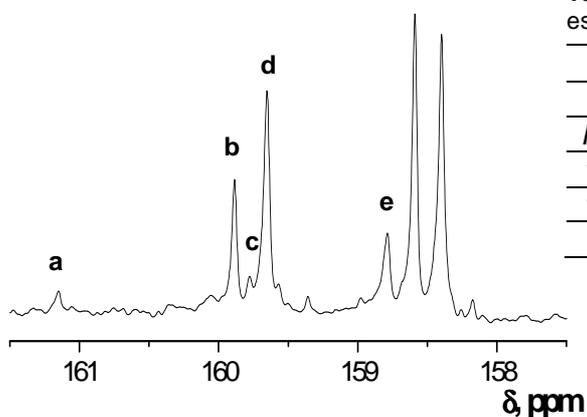


Tabla 1. Desplazamiento químico de las señales de las especies de interés del espectro ^{13}C -RMN

Especies	Señal	δ (ppm)
<i>Urea libre</i>	<i>a</i>	161.2
<i>Monohidroximetilurea</i>	<i>b</i>	159.9
<i>1.1-dihidroximetilurea</i>	<i>c</i>	159.8
<i>1.3-dihidroximetilurea</i>	<i>d</i>	159.7
<i>Trihidroximetilurea</i>	<i>e</i>	158.8

Figura 5. Espectro C-RMN de la reacción de adición.

Los análisis realizados por *espectroscopia infrarroja* confirman la estructura química propuesta. Como ejemplo ilustrativo se muestra en la Figura 6 el espectro IR de uno de los experimentos.

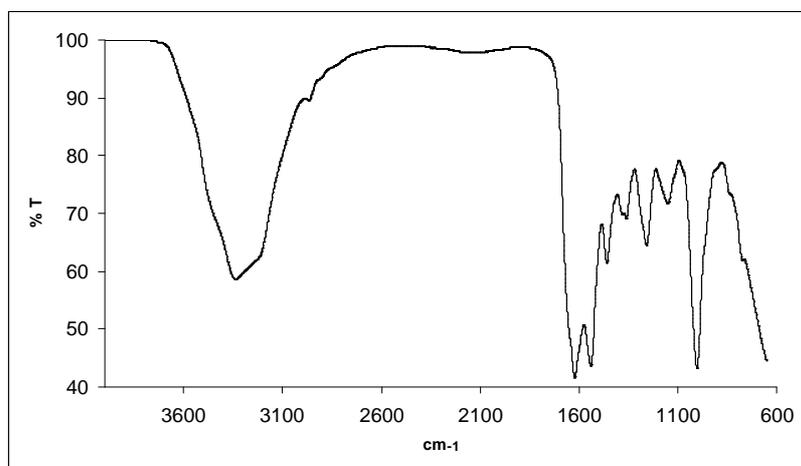


Figura 6. Espectro IR de la resina número 8

En la Tabla 2 se muestran las señales de los diferentes grupos funcionales del espectro de IR

Tabla 2. Bandas de las especies generadas en la hidroximetilación.

Señal	cm⁻¹	Especies
a	3381	NH ₂ urea monosustituída
b	1662	C=O amida primaria-secundaria
c	1460	-CH ₂ - urea
d	1290	Grupo metilol de la urea
e	1259	-CH ₂ - de CH ₂ -O-CH ₂
f	1189	N-C-N de urea y urea monosustituída
g	1110	C-O-C de CH ₂ -O-CH ₂ y CH ₃ -O-CH ₂

También se realizó un *análisis de DSC* para cada resina con un equipo "TA INSTRUMENTS DSC 200". Para la preparación de la muestra, se toman 5 gramos de resina y se hacen reaccionar durante 5 minutos con 0.154 gramos de cloruro amónico (catalizador). A continuación, se realiza un equilibrado a 40°C, seguido de una rampa de temperaturas de 10°C por minuto hasta 180°C. Tal y como se ve en la Figura 7, utilizando este espectro podemos calcular la entalpía de curado de la resina catalizada.

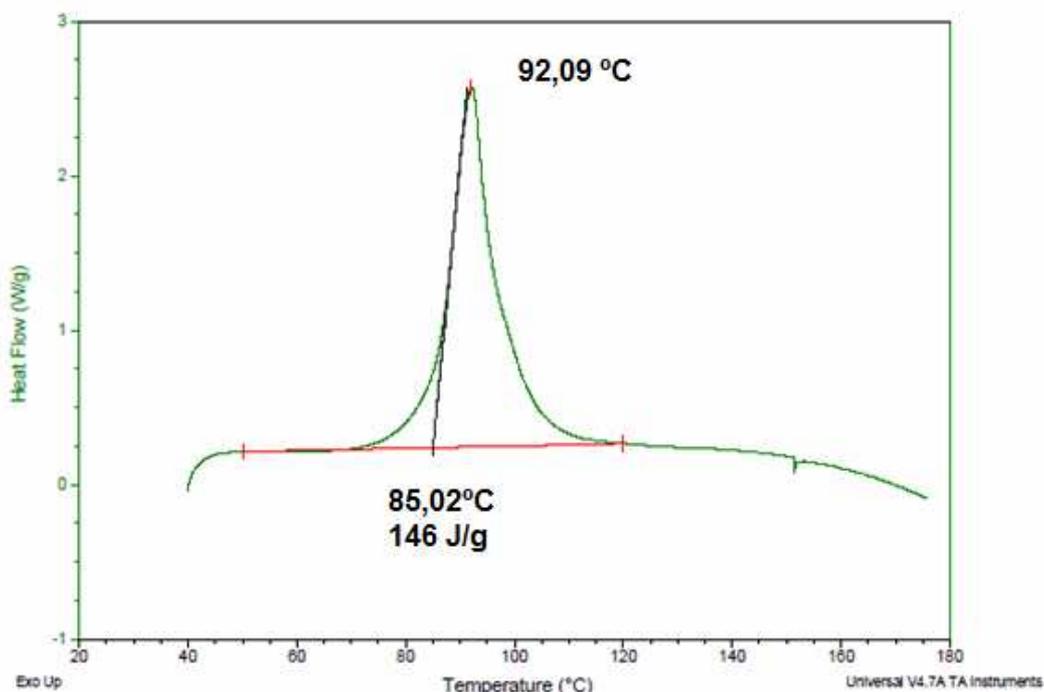


Figura 7. Espectro DSC de la resina 15

Para la *valoración del formaldehído libre* de la resina se utilizó el método de la hidroxilamina. Dicho método se basa en tomar unos 5 gramos de resina, añadir 100 ml de agua, 40 ml de etanol (para favorecer la disolución de la resina en el agua) y 20 ml de cloruro de hidroxilamina. La mezcla se deja reposar durante 10 minutos y se valora con NaOH 0,1M.

Por ultimo también se determina la *densidad* (*Densímetro PROTON*), la *viscosidad* (*Viscosímetro BROOKFIELD*) y *tiempo de gel*. Para este último análisis, se toman 2 gramos de resina catalizada en un tubo de ensayo, se introduce una varilla dentro del tubo, y éste a su vez se introduce en un vaso con agua en ebullición y se agita continuamente con una varilla metálica. Cuando la resina solidifica se detiene el cronómetro y se toma el dato.

2.2. FABRICACION DEL TABLERO Y CARACTERIZACIÓN

2.2.1. Fabricación del tablero

El procedimiento para la fabricación del tablero aglomerado de partículas se basa esencialmente en dos pasos: el encolado de las virutas con la resina catalizada, y el prensado final del tablero.

El tablero está compuesto por tres capas de virutas de madera. Las capas exteriores (o capa fina), están constituidas por virutas de madera muy finas. Sin embargo en la capa interna (o capa gruesa), las virutas son mucho mas grandes. Por ello, para cada capa se prepara una formulación de resina diferente, partiendo de la misma resina, tal y como se muestra en la Tabla 3.

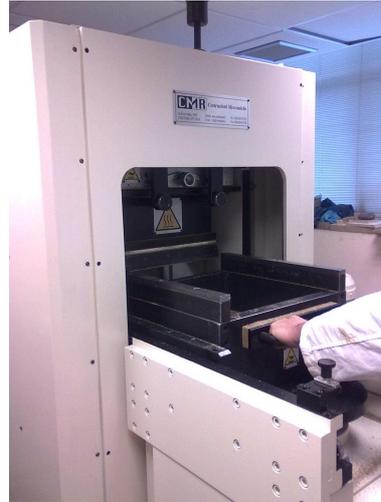
Tabla 3. Composición de la resina en las capas interna y externa.

	Capa externa	Capa interna
Resina (Seca sobre madera seca)	10%	7.30%
Parafina (Seca sobre madera seca)	0.25%	0.35%
Agua (Agua sobre resina seca)	15%	-
Endurecedor (Sólido sobre resina seca)	1%	4%

Los tableros realizados tienen 16 mm de grosor, 400 mm de ancho y 400 mm de largo. Todo ello suma una masa aproximada de 1850 gramos (1250 gramos en capa interna y 600 gramos en capa externa).

Las virutas se introducen en una encoladora rotatoria. El funcionamiento de ésta se basa en la entrada de la resina catalizada con aire a presión en un recipiente cilíndrico que va rotando. De esta manera se consigue un encolado completo de todas las partículas.

Una vez encoladas las virutas, se procede al prensado del tablero. Para ello se utiliza una prensa diseñada en colaboración con el fabricante “CMR Costruzioni Meccaniche”. Dicha prensa contiene un molde en el que añaden manualmente las diferentes capas de virutas. A continuación se lleva a cabo el prensado que consta de las etapas siguientes:



- 1ª Etapa → Precompresión en frío durante 60 segundos (30 kg/cm^2)
- 2º Etapa → Prensado en caliente durante 60 segundos (45 kg/cm^2)
- 3º Etapa → Prensado en caliente durante 30 segundos (30 kg/cm^2)
- 4º Etapa → Prensado en caliente durante 30 segundos (16 kg/cm^2)
- 5º Etapa → Prensado en caliente durante 15 segundos (7 kg/cm^2)
- 6º Etapa → Prensado en caliente durante 15 segundos (1 kg/cm^2)

La temperatura de los platos que comprimen las virutas es fija durante todo el proceso. Dicha temperatura tiene un valor de 195°C para el plato inferior y 190°C para el plato superior.

2.2.2. Caracterización del tablero

La caracterización del tablero se basa en varios ensayos mecánicos (cohesión interna, flexión, módulo de elasticidad...), pruebas de hinchamiento y determinación de los niveles de formaldehído que contiene el tablero.

Para determinar la cantidad de formaldehído que contiene el tablero después de ser fabricado se sigue el procedimiento del perforador. Para ello se

utiliza un equipo que extrae con tolueno el formaldehído presente en una cantidad conocida de tablero, y lo hace pasar por una columna de agua, por lo que el formaldehído queda retenido en ésta y se puede valorar espectrofotométricamente tal y como se indica en la norma EN 120:1992³⁹

³⁹ UNE-EN 120. Versión oficial EN 120:1992. Tableros derivados de la madera. Determinación del contenido de formaldehído. Método de extracción denominado del perforador. AENOR. Madrid.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Para determinar las condiciones óptimas en la segunda adición de urea se ha planteado un diseño de experimentos del tipo central compuesto (DCC), que consiste en un modelo polinomial de segundo grado, con tres variables de estudio y que consta de 17 experimentos que incluyen tres réplicas en el punto central.

Como se ha comentado anteriormente, se pretende optimizar las condiciones experimentales de pH, número de adiciones y temperatura.

En la Tabla 4 se presenta el dominio experimental. Los valores de pH, número de adiciones y temperatura están tomados en función de las restricciones del proceso.

Tabla 4. Dominio experimental

Nivel	pH	Nº de adiciones	Temperatura
-1.414	7.1	1	36
-1	7.2	2	40
0	7.5	4	50
1	7.8	6	60
1.414	7.9	7	64

A continuación, en la Tabla 5, se muestra el plan de experimentación del diseño central compuesto.

Tabla 5. Plan de experimentación

Puntos experimentales	pH	Nº de adiciones	Tº C	Nº Exp	Orden
Factorial	7.8	6	60	1	11
	7.2	2	40	2	6
	7.8	2	60	3	16
	7.8	6	40	4	17
	7.2	6	60	5	12
	7.2	6	40	6	15
	7.2	2	60	7	10
	7.8	2	40	8	14
Replicas punto central	7.5	4	50	9	7
	7.5	4	50	10	9
	7.5	4	50	11	4
Puntos axiales	7.5	4	64	12	5
	7.5	4	36	13	2
	7.9	4	50	14	3
	7.1	4	50	15	1
	7.5	7	50	16	8
	7.5	1	50	17	13

3.1. RESULTADOS DE LAS RESINAS

Tabla 6. Resultados de las resinas

Nº Exp	ΔH (J/g)	T-curado (°C)	% F	Tiempo de gel (s)	Viscosidad (cps)	Densidad (kg/l)
1	164.4	83.0	0.18	50	350	1.286
2	170.0	74.2	0.51	51	280	1.284
3	168.2	84.0	0.19	64	400	1.287
4	176.8	83.0	0.25	57	260	1.287
5	155.4	84.0	0.15	56	280	1.282
6	167.5	79.4	0.31	45	110	1.287
7	171.4	82.5	0.17	51	350	1.284
8	190.3	81.2	0.22	60	420	1.282
9	165.2	82.0	0.24	60	410	1.284
10	166.2	89.4	0.21	47	340	1.287
11	172.4	81.8	0.23	51	440	1.282
12	161.4	83.4	0.23	52	460	1.287
13	159.6	74.5	0.84	50	450	1.285
14	163.2	82.2	0.16	53	310	1.284
15	164.3	81.8	0.22	50	360	1.283
16	177.7	82.7	0.20	45	300	1.285
17	124.7	85.1	0.12	55	270	1.285

Los resultados obtenidos en las resinas ratifican que la mayoría de ellas cumplen con las exigencias de la empresa. En el caso de las densidades todos los datos son correctos, ya que deben estar entre 1.280 y 1.290 kg/l. Sin embargo, alguna viscosidad se encuentra fuera del rango establecido (300-600 cp), aunque por muy poco. En cuanto a los tiempos de gel, deben estar entre 50 y 60 segundos, y también casi todas las resinas lo cumplen.

3.2. RESULTADOS DE LOS TABLEROS

Tabla 7. Resultados de los tableros.

Resina	mg Formaldehído/ 100 g tablero	Cohesión (MPa)	Flexión (MPa)	Mod.E. (MPa)	Hinchamiento 2h %
15	3.6	0.58	15.6	2322	7.1
13	4.3	0.47	12.9	1860	19.2
14	3.3	0.56	13.4	2132	15.3
11	4.5	0.53	12.3	1773	11.8
12	4.0	0.50	13.3	2089	9.2
2	2.8	0.46	14.5	2311	9.5
9	2.5	0.66	12.0	1882	11.0
16	3.6	0.55	16.6	2601	
10	2.2	0.56	14.1	2220	
7	3.2	0.50	15.5	2480	
1	2.6	0.46	15.4	2427	
5	2.6	0.66	14.0	2413	6.1
17	3.0	0.69	12.5	2103	7.5
8	3.1	0.57	13.1	2341	8.6
6	3.9	0.67	12.2	2077	4.6
3	3.2	0.62	10.4	1871	
4	2.3	0.52	12.5	2161	

Tres de las especificaciones que deben cumplir los tableros son la cohesión (mínimo de 0.35), la flexión (mínimo de 13), el modulo de elasticidad (mínimo de 1600) y el contenido en formaldehído (máximo 8 mg/100 g de tablero). Tal y como podemos ver en Tabla 7, solo algunos datos de flexión están por debajo de lo establecido, seguramente debido a que la prensa utilizada no reproduce al 100% la prensa industrial de la planta.

3.3. ESTUDIO DE LAS RESPUESTAS

Una vez realizados los diecisiete experimentos, los resultados se han procesado mediante el programa NEMRODW.

En primer lugar se ha determinado la validez del modelo para la respuesta de la cantidad de formaldehído que contiene el tablero, que viene determinada por el análisis de la varianza (Tabla 8). El modelo es válido ya que el valor de la regresión o factor de la varianza es significativo (<5) y la validez no es significativa (>5), lo que indica que no hay fallo de ajuste. El valor del R^2 obtenido es de 0.968, lo que indica que el 87.1% de varianza de la variabilidad de los datos experimentales y se comprobaron que los residuos se comportaban de forma normal y aleatoria.

Tabla 8. Análisis de la varianza: respuesta contenido en formaldehído

Regresión	4.27
Validez	49.1

En las figuras 8a y 8b se muestran los estudios gráficos de los residuos.

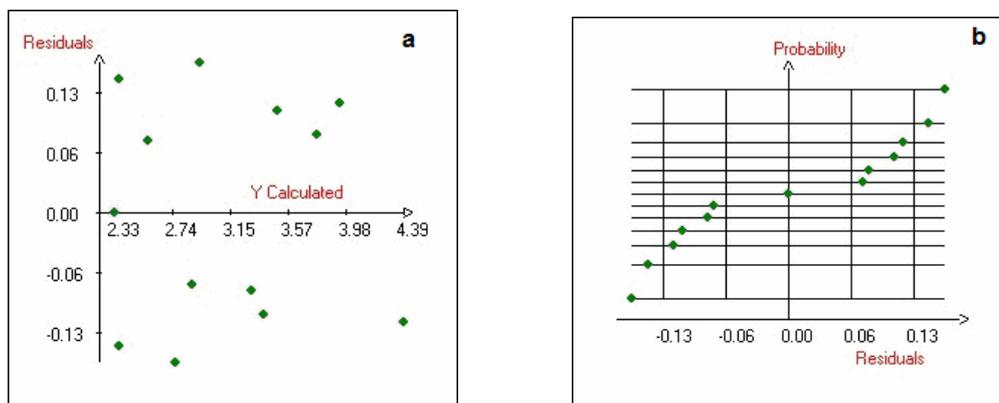


Figura 8. Estudios gráficos de los residuos

Una vez verificada la validez del modelo, se pasa a determinar las condiciones óptimas para la respuesta del contenido en formaldehído, analizando en primer lugar el camino óptimo para dicha respuesta (Figuras 9a y 9b).

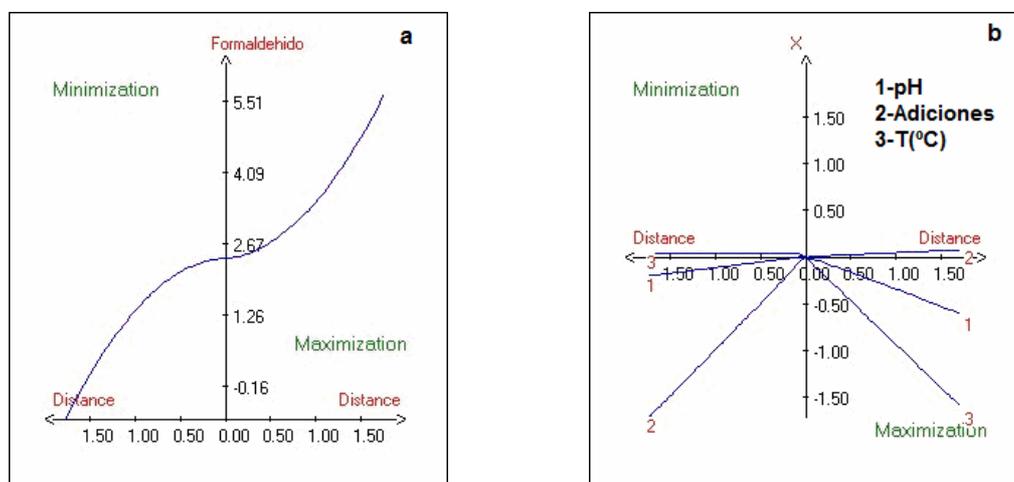


Figura 9. Estudio del camino óptimo para la respuesta del contenido en formaldehído.

El camino óptimo representa la tendencia de cada una de las variables para obtener una mínima o máxima respuesta. Como se observa en la Figura 9a, el contenido mínimo en formaldehído se encuentra a un valor de distancia -1.414, que corresponde a un **valor de pH de 7.4, 2 adiciones de urea y una temperatura de 50 °C.**

4. CONCLUSIONES

Con este estudio se ha conseguido optimizar el proceso completo de fabricación de una resina de urea-formaldehído a partir de un diseño de experimentos del tipo central compuesto para minimizar el contenido en formaldehído de un tablero de partículas.

Tras realizar el estudio se ha determinado que las condiciones óptimas para minimizar el contenido en formaldehído son las siguientes:

- pH = 7.4
- N° de adiciones = 2
- Temperatura = 50°C

Para comprobarlo se realizó una resina, así como un tablero con esas indicaciones, y los resultados obtenidos fueron los siguientes:

- Viscosidad = 310 cps
- Densidad = 1.283 kg/l
- Tiempo de gel = 54 segundos
- mg formaldehído/100g de tablero = 3.1
- cohesión (MPa) = 0.48
- Flexión (MPa) = 12.86
- Mod.E (MPa) = 2124

El contenido en formaldehído se ve claramente reducido frente a los valores normales de ese tipo de tablero, y además cumple con las demás exigencias técnicas.

Todo esto no hubiera sido posible sin la colaboración de INTERBON S.A. y el grupo de polímeros de la Universidad de Burgos.

