

Pedro Antonio Estévez Bolívar

TESIS DOCTORAL

Burgos, 2012

**DESARROLLO, CARACTERIZACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE
RESINAS BASE UREA-FORMOL (UF), COMO ADHESIVOS PARA
TABLEROS AGLOMERADOS CON BAJA EMISIÓN DE
FORMALDEHÍDO.**

Directores:

Dr. Felipe Serna Arenas

Dr. Félix Clemente García García

UNIVERSIDAD DE BURGOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Área de Química Orgánica

Grupo de Polímeros





D. Felipe Serna Arenas y D. Félix Clemente García, Profesores del Área de Química Orgánica del Departamento de Química de la Universidad de Burgos,

INFORMAN:

Que la presente memoria titulada “**DESARROLLO, CARACTERIZACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DE RESINAS UREA-FORMOL (UF), COMO ADHESIVOS PARA TABLEROS AGLOMERADOS CON BAJA EMISIÓN DE FORMALDEHÍDO**” se ha realizado en el Departamento de Química de la Universidad de Burgos, bajo su dirección, por el Licenciado D. Pedro Antonio Estévez Bolívar y autorizan su presentación para que sea cualificada como TESIS DOCTORAL.

Burgos, 21 de Mayo de 2012

Fdo.: Felipe Serna Arenas

Fdo.: Félix García García

En primer lugar agradezco a Dios por el Don de la Vida, por darme la oportunidad de viajar a España, a esta hermosa ciudad de Burgos, para cursar este Doctorado. Le pido que bendiga a cada una de las personas que me han ayudado a realizar esta tesis y me han acompañado durante todos estos años.

A mis directores de tesis. Al Profesor Felipe Serna, por sus sabios consejos y el optimismo que siempre me contagia, incluso en los momentos difíciles. Al Profesor Félix García, le estaré muy agradecido, por todo lo que me ha enseñado en síntesis orgánica y por el diseño de la portada de esta tesis.

Al Profesor, José Miguel García, por abrirme las puertas del grupo de investigación que dirige, del cual tengo el privilegio de formar parte. Además de reconocerle y agradecerle, el hecho de darle relevancia a la contratación de personal investigador, mediante los proyectos de investigación.

Al Profesor José Luis de la Peña, por aportarme los conocimientos básicos en el área de polímeros y la ayuda económica que nos cedió en su oportunidad, a través de uno de sus proyectos.

Al Profesor Luis Sarabia por la orientación y colaboración en todo lo relacionado a la Metodología de Superficies de Respuesta y Diseño de Experimentos. También quiero extender mi agradecimiento a las Profesoras María Sagrario Sánchez y María de la Cruz Ortiz.

A la Empresa INTERBON. S.A., por aportar los medios necesarios, para el desarrollo de este trabajo. En especial quiero agradecer a todo su personal: los operadores de las prensas, los encargados del procesado de las virutas (Gonzalo y su equipo de operadores), los de planta química (Mariano y Enrique), los inspectores del laboratorio de calidad (Santos, Burgos, Iván, José Luis y Almudena) y Jesús Alcalde por aportarme parte de sus conocimientos en el área de control calidad y por realizar los análisis de los perforadores.

A las Doctoras, Noelia San José y Ana Gómez-Valdemoro, por la acogida que me dieron cuando me incorporé al grupo, el adiestramiento en todo lo relacionado con el laboratorio, su apoyo y amistad. Al resto de mis compañeros Hamid, Saúl, Miriam, José Luis y Ester, por su valioso aporte al grupo de investigación de polímeros de la Universidad de Burgos. También quiero agradecer a Tamara, Lara, Elsa y Pablo que en su momento formaron parte del grupo de investigación.

A la Doctora y Profesora Verónica Calderón por su amistad.

A Jacinto, Marta y Pilar, por su valiosa amistad, apoyo incondicional y el alto nivel de profesionalidad que desempeñan en el parque tecnológico I+D+i. Agradezco también a Roberto como parte del personal del parque, su colaboración por cedernos material reciclado proveniente del equipo de sinterizado láser.

A Delia, Alberto, Nuria, Verónica, Jaime, Enrique, Anita (Naju), Silvia, Rubén, Mukut, Abid, Manuel Angel, Patricia, Anita San Juan, Estela, Anisley, Andrea, Ángela, Daniel, Eduardo (Valles), Nazaret, Borja, Cristina, Roberto Quesada, Beatriz, Roberto, Alberto (Fonti), Sandra, Ricardo, Miguel, por su amistad, por hacerme sentir como en casa, además de las experiencias que hemos compartido y disfrutado, les deseo todo lo mejor.

A los Profesores de la Universidad de Burgos de la Facultad de Ciencias del Departamento de Química, por su contribución a mi formación académica y profesional.

A los técnicos de los laboratorios del área de química orgánica, analítica e inorgánica.

A mi Madre por ser una mujer extraordinaria, por todo lo que me ha enseñado, por apoyarme en todos los momentos y decisiones que he tomado en mi vida, pero sobre todo agradecerle la relación de sinceridad y franqueza que mantiene conmigo.

A mi Padre y hermana por darme ánimos, cuando lo necesité.

A mi comunidad de la parroquia de San Pablo, por todas las vivencias y experiencias maravillosas que hemos compartido desde que estoy en España.

A mis familiares aquí en España, en especial a mi tía Nieves por contagiarme las ganas de ir a trabajar con esfuerzo y entusiasmo.

A mi comunidad del Socorro y mis amigos (Alexander, Marlyn, Rafsíl, Keyla, Noeli, Ariana, Nelson Abel, Karolina, Dorma, Armando, Carlé, Dave, Rosa, Vincenzo, Daniel, Andreina, Grelly y un largo etc.), en Venezuela por hacerme compañía a distancia.

Al Profesor Ronald Blanco por su gran y valiosa amistad.

A la Doctora Zoila por la oportunidad y el voto de confianza que me brindó en su momento, que han contribuido de forma especial, en mi vida a nivel profesional.

A los Profesores Jeff, Charles y Yalitzá, por su amistad y el apoyo, que me dieron durante mi carrera y posgrado.

A la Profesora Ysmel de la Rosa por compartir conmigo sus vivencias desde que llegó a España, le deseo lo mejor en lo que le resta de su tesis doctoral.

“Pero llevamos este tesoro en recipientes de barro para que aparezca que una fuerza tan extraordinaria es de Dios y no de nosotros ”

2Cor 4,7

Contenido

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Objetivos	7
CAPÍTULO 2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COLAS Y RESINAS DE UREA-FORMALDEHÍDO, CON BAJA EMISIÓN DE FORMALDEHÍDO	11
2.1 Introducción.....	11
2.2 Reacción de adición entre la urea y el formaldehído.....	13
2.3 Reacción de condensación	14
2.4 Segunda adición de urea.....	15
2.5 Curado.....	16
2.6 Aplicación del Método de Superficie de Respuesta (MSR)	18
2.6.1 Términos y aspectos de la MSR.....	20
2.6.1.1 Dominio experimental.....	20
2.6.1.2 Respuesta	20
2.6.1.3 Modelo	20
2.6.1.4 Estimación y validación del diseño.....	21
2.6.1.5 Aspectos de la validación del modelo	22
2.6.1.6 Diseño Central Compuesto (DCC)	23
2.7 Aplicación del MSR a la reacción de hidroximetilación	24
2.8 Aplicación del MSR a la reacción de condensación ácida	37
2.9 Aplicación del MSR a la segunda adición de urea	50
2.9.1 Aplicación del MSR a la fabricación de los tableros aglomerados	56
2.10 Escalado de la síntesis de la resina	72
CAPÍTULO 3. ESTUDIOS SOBRE LA APLICACIÓN DE AGENTES SECUESTRANTES DE FORMALDEHÍDO EN LA FABRICACIÓN DE TABLEROS AGLOMERADOS CON COLAS UREA-FORMALDEHÍDO	85
3.1 Introducción.....	85

3.2 Diseño cribado D-óptimo.....	87
3.3 DCC. Proporciones óptimas de urea, lignosulfonato sódico y acetamida	99
3.4 DCC. Evaluación del efecto de la urea y el metabisulfito sódico, añadidos en forma sólida sobre las virutas de madera, en las propiedades de tableros aglomerados.....	108
CAPITULO 4. ESTUDIO SOBRE LA APLICACIÓN DE COMPOSITOS Y MATERIALES POLIMÉRICOS RECICLADOS EN LAS PROPIEDADES DE TABLEROS AGLOMERADOS FABRICADOS CON RESINAS UREA-FORMALDEHÍDO	
4.1 Introducción.....	125
4.2 Diseño cribado D-óptimo.....	127
4.3 Diseño Cuadrático.....	138
CAPITULO 5. OTROS PROCEDIMIENTOS DE MEJORA DE LAS PRESTACIONES DE LAS COLAS Y DE LOS TABLEROS AGLOMERADOS FABRICADOS CON COLAS UREA- FORMALDEHÍDO	
5.2 Ensayos de adición de melamina en la fabricación de colas y tableros aglomerados de madera.....	150
5.3 Ensayos con mezclas de colas	155
CONCLUSIONES.....	161
APÉNDICE	163
A 1. Resultados del ANOVA. Proporción 1,3-hidroximetilurea y trihidroximetilurea (Reacción formourea-urea).....	163
A 2. Resultados del ANOVA. Proporción 1,3-hidroximetilurea y trihidroximetilurea (Reacción formaldehído-urea)	166
A 3. Resultados del ANOVA. Proporción enlaces aminometileno (Reacción formourea-urea).....	167
A 4. Resultados del ANOVA. Proporción enlaces aminometileno (Reacción formol- urea)	167
A 5. Resultados del ANOVA. Segunda adición de urea	169
A 6. Resultados del ANOVA. Diseño D-óptimo (7 Secuestrantes).....	172
A 7. Resultados del ANOVA. DCC (3 Secuestrantes)	173

A 8. Resultados del ANOVA. (Metabisulfito secuestrante)	175
A 9. Resultados del ANOVA. (Urea secuestrante)	176
A 10. Resultados del ANOVA. Diseño D-óptimo (Resistencia a la humedad).....	177
A 11. Resultados del ANOVA. Diseño Cuadrático (Resistencia a la humedad).....	178

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción.

Las resinas de urea-formaldehído (UF) son una clase de polímeros de condensación que se emplean como resinas sintéticas obtenidas a través de la reacción entre la urea y el formaldehído. Durante el procesamiento posterior de estas resinas tiene lugar una reacción de entrecruzamiento que suele estar catalizada mediante sales de amonio.¹ Estas resinas son los polímeros más importantes dentro de la familia de polímeros termoestables denominada aminoplastos.

La historia de estos materiales es muy antigua. Los primeros productos resinosos obtenidos en una reacción entre formaldehído y urea se descubrieron accidentalmente en 1870.² Las primeras referencias a las resinas UF datan de 1884.³ En 1897 Goldschmidt patentó el uso de resinas UF para su empleo como desinfectante.⁴ En las décadas siguientes comenzó el uso masivo de este tipo de

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

² B. Meyer, *Urea-Formaldehyde Resins*, Addison-Wesley, Londres, **1979**.

³ B. Tollens, *Ber Dtsch Chem Ges* **1884**, 17, 659.

⁴ C. Goldschmidt, German Patent 96164 (**1897**).

resinas. Posteriormente en 1918, H. John registró una patente titulada “Manufacture of aldehyde condensation products capable of technical utilization”,⁵ que se considera el comienzo de la industria de este tipo de resinas, que tuvo un crecimiento exponencial a partir de 1930.⁶

Las resinas UF se utilizaron en un principio en la fabricación de productos de moldeo, e incluso en la fabricación de un producto sustituto del vidrio, llamado Pollopas,⁷ con mayor transparencia y una densidad inferior. Sin embargo, su baja resistencia frente a la humedad redujo sus posibilidades de aplicación. En 1933 apareció la primera patente relacionada con una espuma de urea-formaldehído viable comercialmente.⁸ Esta patente describe el procedimiento de fabricación de la espuma y su aplicación como material aislante, tanto térmico, como acústico. El desarrollo de las resinas UF se recoge con detalle en el libro titulado “The Chemistry of Synthetic Resins”, publicado en 1935 por C. Ellis.⁹ Posteriormente, de Jong y de Jonge publicaron una serie de artículos en los años 1952 y 1953 en los que se describe la química de las reacciones de condensación entre la urea y el formaldehído.¹⁰

Actualmente las resinas UF se utilizan principalmente como adhesivos para el encolado de madera contrachapada, tableros de partículas y de fibras y otros productos de madera estructurada. Aunque la primera referencia a un tablero artificial obtenido a partir de láminas de madera se remonta al año 1889,¹¹ en la patente de H. Kramer titulada “Verfahren zur Herstellung eines Stoffes aus Hobelspänen und Leinwand” los tableros de partículas tal como se conocen ahora, formados por dos capas de virutas finas en las caras exteriores y una capa central

⁵ H. John, Austrian Patent 78251. German Patent 392183 and 394488. US Patent 1355834.

⁶ D. Braun, H.J. Ritzert, *Urea-Formaldehyde and Melamine-Formaldehyde Polymers*, en *Comprehensive Polymer Science*, Vol. 5, Cap 36, G. Allen, J.C. Bevington, eds., Pergamon Press, Oxford, **1989**.

⁷ F. Pollak, K. Ripper, *Chem Zeit* **1924**, 48, 569.

⁸ A. Curs and H. Wolf, US Patent 2076295 (**1933**).

⁹ C. Ellis, *The Chemistry of Synthetic Resins*. Pergamon Press, **1935**

¹⁰ J. I. de Jong and J. de Jonge, *Recueil* **1952**, 71, 890. *Recueil* **1953**, 72, 139.

¹¹ H. Kramer, German Patent 48035 (**1889**).

constituida por virutas gruesas, aparecen descritos en la patente de 1947 de F. Fahrni titulada “Procédé pour la fabrication des plaques pressés et formées de plusieurs couches de particules de bois et de liant et plaque pressé obtenue au moyen de ce procédé”.¹² Sin embargo, no fue hasta finales de la década de los años 50 cuando se comercializó el primer tablero de partículas de madera y se ideó un método de fabricación de estos paneles a escala industrial.¹³

El consumo de resinas UF ha experimentado un notable incremento desde su comercialización. Así, por ejemplo, en Estados Unidos la producción alcanzó las 4.500 toneladas en los primeros años de la década de 1940, pasó a 400.000 toneladas en 1978,² y alcanzó el millón de toneladas en el año 1995.¹⁴ En el año 2004 se emplearon unos 10 millones de toneladas de estas resinas en el mundo,¹⁵ y en 2008 se alcanzó una producción de 14 millones de toneladas, de acuerdo con los datos de SRI Consulting,¹⁶ de los que un elevado porcentaje se utilizaron en la fabricación de los distintos tipos de tableros aglomerados de madera. Con estos datos podemos decir que se trata de uno de los grupos de polímeros de bajo coste empleados desde hace más tiempo y en mayor cantidad, tal como se puede comprobar en algunos de los artículos de revisión publicados hasta el momento.

^{15,17,18}

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 su

¹² F. Fahrni, Patente Francesa 926024 (1947)

¹³ M. Himmelheber, et al., US Patent 2822028 (1958)

¹⁴ A. H. Conner en *Polymeric Materials Encyclopedia*. J. C. Salamone Ed. CRC Press, Inc. 1996.

¹⁵ M. Dunky, *Macromol Symp* 2004, 217, 417.

¹⁶ SRI Consulting; http://sriconsulting.com/WP/Public/Reports/uf_resins/. (Consultado en febrero de 2010).

¹⁷ *Adhesives Technology Handbook*, S. Ebnasajjad, William Andrew Inc., Nueva York, 2008.

¹⁸ A. Pizzi, *Urea-Formaldehyde Adhesives*, en *Handbook of Adhesives Technology*, A. Pizzi, K.L. Mittal, Marcel Dekker, Nueva York, 2003.

elaboración en un arte, hecho que limita su mejora. Esta mejora está también condicionada por la necesidad de producción continua en equipamientos industriales, que dificulta 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 entre la madera y las resinas, reacciones entre el agua de la madera y las resinas, etc.

Las resinas UF presentan una serie de ventajas entre las que destacan: su bajo coste, en comparación con otros tipos de resinas, la posibilidad de entrecruzamiento en un amplio intervalo de temperaturas y condiciones, su solubilidad en agua, la resistencia a los microorganismos y a la abrasión, su resistencia térmica y su transparencia y ausencia de color una vez curadas.

Dentro de las desventajas podemos incluir su limitada resistencia a la humedad, que da lugar a emisiones de formaldehído como consecuencia de la reversibilidad de las reacciones de síntesis y entrecruzamiento de las resinas. Así, las reacciones directas conducen a la formación de enlaces con desprendimiento de moléculas de agua, mientras que las reacciones inversas se producen con hidrólisis y desprendimiento de formaldehído. La resistencia a la humedad mejora grandemente con la adición de otros componentes, así como con el empleo de resinas de melamina.

En este sentido, merece la pena destacar que, a mediados de los años 60, se publicaron los primeros efectos adversos del formaldehído sobre la salud, especialmente en lo que se refiere a la irritación de los ojos y las vías respiratorias, ocasionados por la exposición al aire ambiente de las casas prefabricadas.¹⁹ La fuente de emisión del formaldehído se relacionó principalmente con la fuerte

¹⁹ T. Salthammer, S. Mentese, R. Marutzky, Chem Rev **2010**, 110, 2536.

presencia de tableros aglomerados fabricados con colas UF en este tipo de construcciones, y dio lugar al establecimiento de restricciones en la exposición al formaldehído en las viviendas. Con el paso de los años, el contenido en formaldehído de los productos de la construcción, y en consecuencia su liberación al medio ambiente, ha ido disminuyendo progresivamente.

Desde el punto de vista de la clasificación toxicológica del formaldehído existen discrepancias entre diversas instituciones de distintos países. Así, en USA la evolución de la clasificación ha sido la siguiente: en 1987 la Agencia de Protección Ambiental (EPA),²⁰ clasificó al formaldehído como “probable carcinógeno humano bajo condiciones de exposición inusualmente altas o prolongadas”. En el año 2006, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) clasificó al formaldehído como “carcinógeno humano”.²¹ En el año 2011, el Programa Nacional de Toxicología, del Departamento de Salud y Servicios Humanos, Servicio de Salud Pública, en su Informe sobre Carcinógenos, duodécima edición, indicó que el formaldehído es un “carcinógeno humano conocido”.²² En Europa el formaldehído está clasificado como carcinógeno de categoría 3, lo que significa que existe una “evidencia limitada de sus efectos carcinogénicos”. Sin embargo, en noviembre de 2011, a propuesta del gobierno francés, la Agencia Europea de Clasificación de Productos Químicos (ECHA), ha lanzado una invitación a los países miembros y a las industrias para obtener una armonización de la clasificación y etiquetado de este producto. Esta actuación está incluida dentro de las actividades programadas para sustituir tanto la Directiva de Substancias Peligrosas (67/548/EEC), como la Directiva de Preparados Peligrosos (1999/45/EC) por la Regulación Europea de Clasificación, Etiquetado y Envasado

²⁰ U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air and Radiation. *Report to Congress on Indoor Air Quality, Volume II: Assessment and Control of Indoor Air Pollution*, 1989.

²¹ International Agency for Research on Cancer. *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 88 (2006): Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol*. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol88/index.php>. (Consultado en julio de 2011).

²² National Toxicology Program (2011). *Report on Carcinogens, Twelfth Edition*. Department of Health and Human Services, Public Health Service, National Toxicology Program. <http://ntp.niehs.nih.gov/go/roc12>. (Consultado en julio de 2011)

de Sustancias y Mezclas, denominada CLP Regulation EC Nº 1272/2008, que se producirá el día uno de junio del año 2015.

La emisión de formaldehído por parte de los tableros aglomerados de madera, si bien se produce en cantidades limitadas, ha dado lugar a la imposición de una serie de regulaciones por parte de los gobiernos. La norma europea EN 312:2010, describe dos tipos de materiales en función de sus características en lo que a la emisión de formaldehído se refiere:²³

Tipo E2. Cuya emisión de formaldehído de acuerdo con el método del perforador (Norma EN 120:1992), está comprendida entre 8 y 20 mg/100 g de tablero seco.

Tipo E1. Cuya emisión de formaldehído de acuerdo con el método del perforador (Norma EN 120:1992), es inferior a 8 mg/100 g de tablero seco.²⁴

En Estados Unidos, la Agencia de Protección Medioambiental de California y en particular la California Air Resources Board (CARB) ha desarrollado y puesto en marcha una serie de restricciones para la fabricación y la importación de tableros aglomerados de partículas en función de la emisión de formaldehído de forma que los límites de emisión se han reducido a 0,18 ppm (180 ppb) hasta el año 2009 y a 0,09 ppm (90 ppb) a partir de enero del año 2011.²⁵

1.2 Objetivos.

Este trabajo se ha dirigido fundamentalmente al estudio, diseño y desarrollo de nuevos materiales poliméricos basados en resinas de urea-formol,

²³ UNE-EN 312. Versión oficial EN 312:2010. *Tableros de partículas. Especificaciones*. AENOR. Madrid.

²⁴ 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 .

²⁵ CARB, *Airborne Toxic Control Measure to Reduce Formaldehyde Emissions from Composite Wood Products*. California Environmental Protection Agency (2007).

así como la determinación de las condiciones de procesado, para su aplicación en la fabricación de tableros aglomerados de madera. El trabajo incluye el diseño y la síntesis integral de colas y resinas que, una vez aplicadas a los componentes base madera y procesados adecuadamente, den lugar a productos con unas emisiones de formaldehído reducidas.

El objetivo fundamental del proyecto consiste en profundizar en el conocimiento de los parámetros que gobiernan los procesos de síntesis de colas y resinas UF con objeto de mejorar tanto sus propiedades finales a través de modificaciones en los procesos de síntesis y/o en los componentes de las mismas. Posteriormente las resinas sintetizadas y caracterizadas se aplicarán a procesos de fabricación de tablero aglomerado, a nivel planta piloto, con objeto de comprobar su aplicabilidad y se caracterizarán las propiedades de los tableros obtenidos.

Un objetivo específico del trabajo consiste en la síntesis de colas y la preparación de tableros aglomerados con una emisión de formaldehído, de acuerdo con el método del perforador, inferior a 4 mg/100 g de tablero seco.

Desde un punto de vista teórico, la reducción de la emisión de formaldehído de los tableros aglomerados puede abordarse desde los siguientes puntos de vista:

- Modificando las formulaciones de las colas. Básicamente reduciendo la proporción de formaldehído en las colas adhesivas.
- Modificando las formulaciones de los tableros. Generalmente reduciendo la proporción de colas de urea-formol en el conjunto del tablero.
- Modificando las condiciones del proceso. Con objeto de reducir o eliminar la presencia de formaldehído libre.
- Añadiendo a las colas compuestos que puedan reaccionar con el formaldehído que se genera en las reacciones reversibles, de forma que se impida su emisión al ambiente.

- Tratando los productos finales obtenidos con compuestos que puedan reaccionar con el formaldehído que se genere, de forma que quede retenido.
- Modificando completamente las colas y sustituyendo total o parcialmente tanto el formaldehído como la urea por otros componentes que impidan las reacciones reversibles que dan lugar a la emisión de formaldehído.

Las modificaciones apuntadas deben llevarse a cabo manteniendo, y a ser posible mejorando, las características finales de los productos y también la productividad y el coste de los mismos.

En un principio se pretendió encaminar los trabajos hacia la obtención de colas UF, actuando sobre los diferentes parámetros de la síntesis de las mismas, con objeto de reducir y/o eliminar el formaldehído residual que pueda quedar tras el proceso de síntesis. Este formaldehído residual es una fuente importante de emisión de formaldehído una vez fabricado el tablero aglomerado.²⁶⁻²⁹

Dado que el enlace que se forma entre las moléculas de formaldehído y urea es un enlace débil, fácilmente hidrolizable, un segundo aspecto a considerar será la adición de compuestos que puedan reaccionar con el potencial formaldehído que se pueda desprender una vez fabricado el tablero. Esta actuación se puede llevar a cabo por dos vías distintas, añadiendo los compuestos secuestradores de formaldehído a las colas antes del proceso de fabricación de los tableros, o bien tratando los tableros fabricados con productos que reaccionen con el posible formaldehído que se genere en la hidrólisis de los enlaces por reacción con la humedad ambiental.

²⁶ G.E. Myers, Forest Prod J **1984**, 34, 35.

²⁷ M. Dunky, Int J Adhes Adhes **1998**, 18, 95.

²⁸ B-D. Park, E. C. Kang, J. Y. Park, J App Polym Sci **2006**, 101, 1787.

²⁹ Z. Que, T. Furuno, S. Katoh, Y. Nishino, Bldg Environ **2007**, 42, 1257.

El tercer aspecto a considerar es la eliminación completa de la emisión de formaldehído mediante el empleo de colas obtenidas sin este producto. Este aspecto no se ha tenido en cuenta en el desarrollo del trabajo. La sustitución del formaldehído en la preparación de resinas aplicables a la fabricación de tablero aglomerado de madera constituye un trabajo de tal magnitud que no podría ser contemplado en la planificación temporal asignada a este proyecto.

Finalmente, dentro de un objetivo genérico de mejora de las propiedades de los tableros aglomerados de madera, se han realizado ensayos de aplicación de residuos potencialmente reactivos en la fabricación de tablero. Uno de los residuos está formado por papeles recubiertos con resinas de urea y melamina. Las resinas aplicadas a estos papeles presentan grupos funcionales reactivos que, mediante su activación por calor en el proceso de fabricación de los tableros, pueden dar lugar a la formación de nuevos enlaces con los grupos funcionales de las colas adhesivas, mejorando las características mecánicas de los tableros. Otro residuo aplicado ha sido el correspondiente al mecanizado de poliamidas. Este residuo se seleccionó basándonos igualmente en la posible influencia de este material en la mejora de las propiedades del tablero como consecuencia de la presencia de grupos amida que podrían reaccionar durante el proceso de curado de las colas a temperaturas y presiones elevadas.

CAPÍTULO 2

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COLAS Y RESINAS DE UREA-FORMALDEHÍDO, CON BAJA EMISIÓN DE FORMALDEHÍDO.

2.1 Introducción.

Las colas UF se producen industrial y tradicionalmente por reacción de urea y formaldehído en tres etapas: la primera, de adición, en medio ligeramente alcalino; la segunda, de condensación, en medio ácido y la tercera de adición de urea y neutralización. Además de lo anterior, el procesado de las colas en la fabricación de los tableros aglomerados, requiere una etapa final consistente en el curado de las mismas:

- Reacción de adición entre la urea y el formaldehído (hidroximetilación): el propósito es obtener la especie 1,3-dihidroximetilurea, pero en realidad se obtiene una mezcla de especies del tipo mono, di, y trisustituidas, así como de otras oligoméricas. Se desarrolla en medio básico y con un cuidadoso

control sobre el pH, ya que los derivados metiloles condensan rápidamente en medio ácido tal y como se muestra en la Figura 1.¹⁴

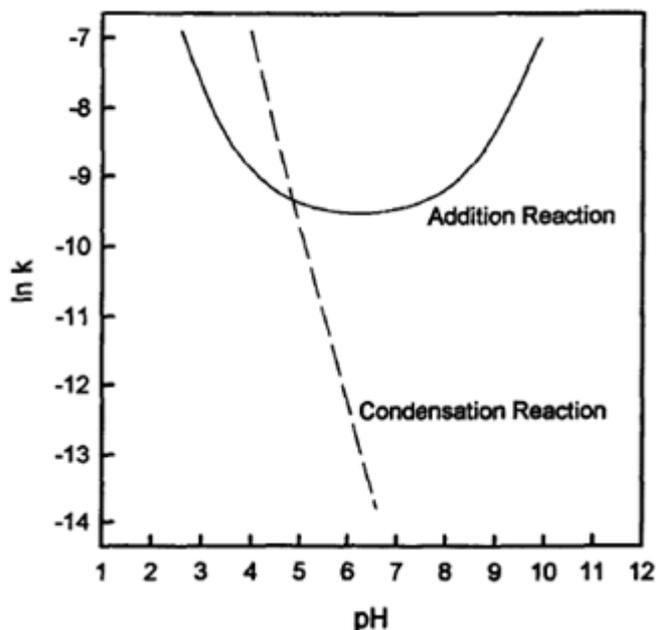


Figura 1. Influencia del pH sobre la constante de velocidad (k) para reacciones de adición y condensación de urea-formaldehído.¹⁴

- Reacción de condensación entre las especies hidroximetilurea: origina prepolímeros, mediante la formación de los enlaces aminometileno, además de los enlaces tipo éter. Éste se puede considerar como el paso crítico del proceso, porque hay que procurar favorecer la formación de los enlaces aminometileno con respecto a los éter, además de controlar el grado de condensación, porque a mayor grado de condensación mayor formación de moléculas de resina de alto peso molecular, que provocan la disminución de 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.¹⁵ La relación molar se ajusta de tal manera que se obtenga un pequeño exceso de formaldehído libre necesario para la reacción de curado. Por otro lado, la urea sin reaccionar otorga una mejor estabilidad a las resinas durante el almacenamiento.¹⁵

- 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, etc.

A continuación se explican con más detalle las etapas del proceso.

2.2 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 (MU), 1,3-dihidroximetilurea (1,3-DMU), 1,1-dihidroximetilurea (1,1-DMU) y trihidroximetilurea (TMU) fundamentalmente. En la Figura 2 se muestra un esquema del proceso de la reacción de adición entre la urea y el formaldehído, con la formación de las diferentes especies.

En principio, también se podría obtener la especie 1,1,3,3-tetrahidroximetilurea, pero no se ha conseguido detectar.

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.

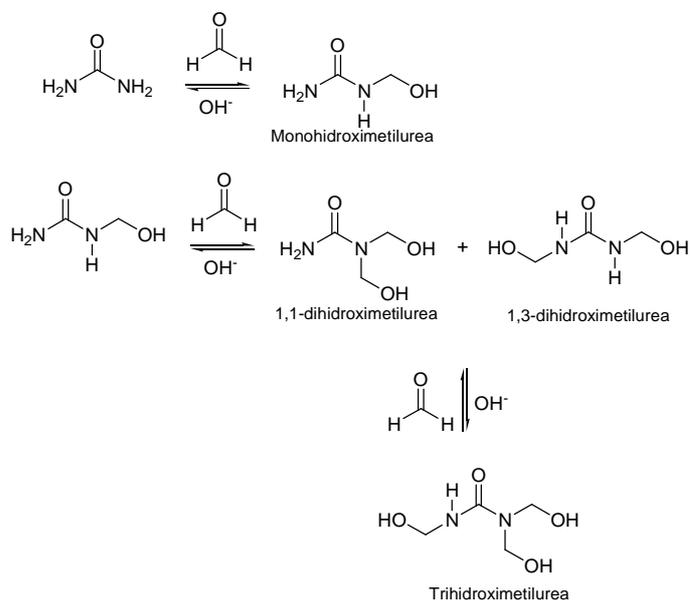


Figura 2. Reacción de hidroximetilación.

2.3 Reacción de condensación.

La reacción de condensación ácida, ocurre entre las especies hidroximetilurea, originando las moléculas poliméricas, mediante la formación de los enlaces aminometileno, además de los enlaces tipo éter que se caracterizan por ser más fácilmente hidrolizables 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 étermetileno con respecto a los aminometileno, sino que también hay que controlar el grado de condensación, porque el aumento de éste conduce a un incremento de moléculas de resina de alto peso molecular, que provocan la disminución de la solubilidad de la resina en agua.

En la Figura 3, se representan los diferentes tipos de enlaces que se pueden producir.

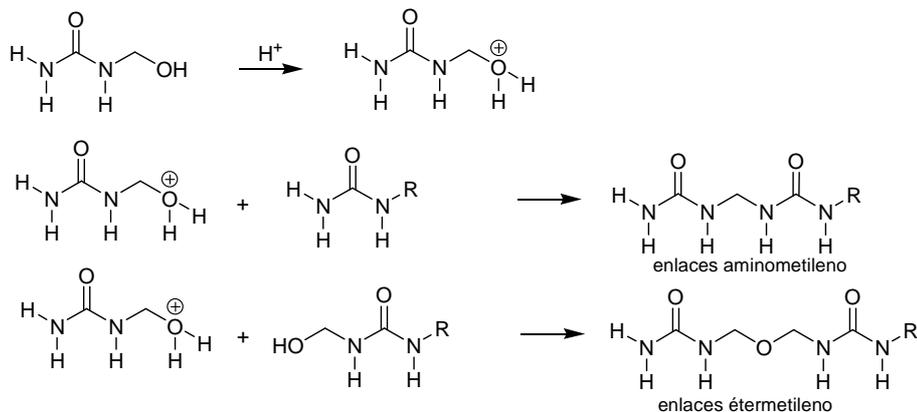


Figura 3. Esquema general de la reacción de la formación de enlaces aminometileno y étermetileno.

2.4 Segunda adición de urea.

Tras la condensación que se produce en la segunda etapa, se realiza la segunda adición de la urea. Dicha adición se realiza para disminuir la relación molar formaldehído-urea (F/U), y obtener la resina. La reacción se lleva a cabo en condiciones de pH neutro a ligeramente alcalino y temperaturas moderadas. La urea reacciona con el formaldehído libre, para formar nuevamente especies hidroximetilurea y con los grupos hidroximetilo de las cadenas poliméricas. Además se lleva a cabo el fenómeno de la transhidroximetilación, es decir, la migración de los grupos hidroximetilo de las cadenas poliméricas. La condensación entre los grupos amida de la urea y los grupos hidroximetilo se muestra en la Figura 4.

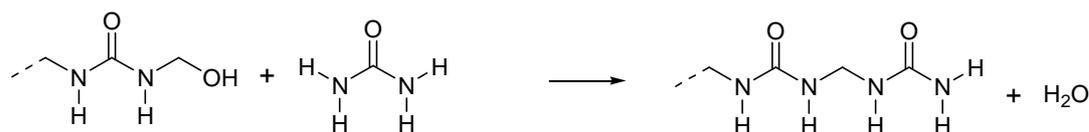


Figura 4. Condensación entre los grupos amida y grupos hidroximetilo.

2.5 Curado.

El propósito final de la síntesis consiste en la obtención de 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 formaldehído,¹⁵ y tableros con un nivel aceptable de propiedades mecánicas.

El curado 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 el 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 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 dirigidos hacia los procesos de optimización y caracterización de resinas de UF de baja emisión de formaldehído. Así, Kumar y *col.*³⁰ 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 aglomerados

³⁰ R.N. Kumar, T.L.Han, H.D. Rozman, W.R.W. Daud, M.S. Ibrahim, J Appl Polym Sci **2007**, 103, 2709.

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.¹⁵ En esta línea, también se encuentran sistemas que en su día fueron protegidos por patentes.^{31,32}

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 F/U,²⁶ en cuanto al efecto de la humedad en la emisión de los tableros,³³ y en cuanto al tratamiento posterior de los mismos.³⁴

Una de las vías convencionales empleadas en la disminución de la emisión del formaldehído es la adición de melamina.³⁵ Se trata de un procedimiento efectivo, que encarece el producto, y que es viable en determinados tableros, como hemos podido comprobar en las experiencias realizadas en el desarrollo de este trabajo, tal como se describe en el capítulo 5. Sin embargo, parece 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.³⁶

Las colas UF 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, hecho que provoca la hidrólisis de los enlaces

³¹ J.H. Williams, US Pat. 4410685 (1983).

³² J.H. Williams, US Pat. 4482699 (1984).

³³ G.E. Myers, Forest Prod J **1985**, 35, 20.

³⁴ G.E. Myers, Forest Prod J **1986**, 36, 41.

³⁵ S. Tohmura, A. Inoue, S.H. Sahara, J Word Sci **2001**, 47, 451.

³⁶ G.E. Myers, *Mechanism of formaldehyde release from wood products*, B. Meyer, B. Andrews, R.M. Reinhardt, Eds., Washington, **1986**.

aminometileno induciendo la emisión de formaldehído.³⁷ La adición de melamina provoca una mejora generalizada de las propiedades de las colas, en especial de su resistencia frente a la hidrólisis, lo que genera indirectamente una reducción en la emisión de formaldehído de los tableros terminados.

En resumen, actualmente los trabajos de investigación de colas y resinas de UF se encuentran orientados al estudio y optimización de las condiciones del proceso de síntesis,³⁸⁻⁴⁰ y curado,⁴¹⁻⁴⁶ así como a mejorar propiedades específicas, como por ejemplo la resistencia a la humedad.⁴⁷⁻⁵⁰

2.6 Aplicación del Método de Superficie de Respuesta (MSR).

Como se ha comentado anteriormente, el proceso industrial mediante el que se obtienen las resinas UF se lleva a cabo en tres etapas: una metilolación alcalina, seguida por una condensación ácida, y finalmente la neutralización y la segunda adición de urea. Los factores más importantes para determinar las propiedades de la cola son: La relación molar F/U, la temperatura de reacción y los valores de pH a los cuales tienen lugar los procesos de condensación. La estrategia de síntesis para obtener una cola con una alta estabilidad, buenas propiedades mecánicas y una mínima emisión de formaldehído consiste en

³⁷ P. Christjanson, T. Pehnk and K.Siimer, Proc Estonian Acad Chem **2006**, 55, 4, 212.

³⁸ M. Kim, H. Wan, B. No, W. Nieh, J Appl Pol Sci **2001**, 82, 1155.

³⁹ G. Nemli, I. Öztürk, Bldg Environ **2006**, 41, 770.

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

⁴¹ M. Gakkaishi, J Wood Sci **1998**, 44, 6, 433.

⁴² A. Root, P. Soriano, J Appl Polym Sci **2000**, 75, 754.

⁴³ S. Tohmura, C. Hse, M. Higuchi, J Wood Sci **2000**, 46, 303.

⁴⁴ A. Weinstabl, W. Binder, H. Gruber, W. Kantner, J Appl Polym Sci **2001**, 81, 1654.

⁴⁵ M. Boonstra, A. Pizzi, F. Zomers, M. Ohlmeyer, W. Paul, Holz als Roh und Werkstoff **2006**, 64, 157.

⁴⁶ C. Xing, S. Y. Zhang, J Deng, S. Wang, J Appl Polym Sci **2006**, 103, 1566.

⁴⁷ P.Rachtanapun, P. Heiden, J Appl Polym Sci **2003**, 87, 890.

⁴⁸ P.Rachtanapun, P. Heiden, J Appl Polym Sci **2003**, 87, 898.

⁴⁹ H.R. Mansouri, R.R. Thomas, S. Garnier, A. Pizzi, J Appl Polym Sci **2007**, 106, 1683.

⁵⁰ D.K. Raval, B.N. Narola, A.J. Patel, J Appl Polym Sci **2004**, 98, 531.

conseguir una cantidad óptima de fracciones monoméricas y poliméricas, con un contenido equilibrado de grupos funcionales.³⁷

La Metodología de Superficie de Respuesta (MSR), está siendo utilizada como procedimiento de optimización de la síntesis de colas y resinas UF.⁵¹⁻⁵³ Esta consiste en una colección de técnicas matemáticas y estadísticas que tienen como propósito analizar y estudiar procesos donde las respuestas dependen de múltiples variables de operación. La MSR establece una serie de objetivos que permiten el análisis de procesos complejos, como la síntesis de la resinas UF, entre los que se destacan:⁵⁴

- Genera información del dominio experimental de interés.
- Predice la respuesta observada dentro de los puntos del dominio experimental en los que no se realizaron experimentos.
- Garantiza la adaptación entre el modelo propuesto y los datos experimentales.
- Hace más fácil la identificación de los datos atípicos de los datos experimentales.
- Mantiene una alta eficiencia con respecto al coste económico, tiempo, y otras limitaciones prácticas.
- Permite tomar decisiones bajo condiciones de incertidumbre, reduciendo la ambigüedad.

⁵¹ R. N. Kumar, Tang Lee Han, H. D. Rozman, Wan Rosli Wan Daud, Mohammed Sanni Ibrahim, *J Appl Polym Sci* **2007**, 103, 2709.

⁵² Tang Lee Han, R. N. Kumar, H. D. Rozman, Wan Rosli Wan Daud, *Polym Plast Technol Eng* **2008**, 47, 551.

⁵³ J. M. Ferra, P. C. Mena, J. Martins, A. M. Mendes, M. Costa, F. D. Magalhes, L. Carvalho, *J Adhesion Sci Technol* **2010**, 24, 1455.

⁵⁴ L. A. Sarabia and M. C. Ortiz, *Comprehensive Chemometrics*. S. Brown, R. Tauler and B. Walczak Eds. Elsevier, Netherland, **2009**, vol. 1, 345.

2.6.1 Términos y aspectos de la MSR.

Para aplicar una MSR, mediante un diseño de experimentos, se debe tener en cuenta una serie de términos y aspectos que se describen a continuación

2.6.1.1 Dominio experimental.

El dominio experimental es la región donde se definen y establecen las variables de estudio o donde las variables controladas pueden variar en un rango definido. En ésta se deben incluir todas las restricciones relacionadas con el proceso de estudio. En la Tabla 1, se muestra un ejemplo del dominio experimental extraído del trabajo de T.L. Han *et al.*⁵² Las variables de estudio se representan en niveles reales y niveles codificados, estos últimos provienen de la transformación lineal de los niveles reales y son cantidades adimensionales con el mismo rango.

Tabla 1. Dominio experimental, diseño central compuesto de dos factores.

Factores	Niveles codificados y reales					
		-1,41	-1,00	0,00	1,00	1,41
Nº de adiciones	A	1	2	3	4	5
Tiempo entre adiciones (min)	B	7,93	10	15	20	22,07

2.6.1.2 Respuesta.

La respuesta es una medida o característica de calidad del sistema bajo observación o control.

2.6.1.3 Modelo.

El modelo establece la relación entre las variables y las respuestas. Ésta se describe teóricamente por una función. La existencia de esta relación hace que el fenómeno bajo estudio, sea suficientemente reproducible para poder experimentar y obtener conclusiones.

El modelo se puede describir a través de una función polinomial. Ésta se debe ajustar correctamente con el plan de experimentación. Finalmente el modelo empírico representa adecuadamente la respuesta en el dominio experimental. Si éste describe correctamente los datos experimentales, se pueden realizar predicciones de la respuesta, dentro del dominio, donde no se han realizado experimentos.

2.6.1.4 Estimación y validación del diseño.

El diseño se debe validar antes y después de realizar los ensayos del plan de experimentación, a través de los coeficientes del modelo propuesto, que son estimados por el método de mínimos cuadrados. El diseño se debe validar y comprobar antes de comenzar los experimentos, para determinar si el dominio experimental y el plan de experimentación son apropiados. Culminados los ensayos del plan de experimentación se debe verificar la compatibilidad del diseño con los resultados obtenidos, con el fin de realizar estimaciones y predicciones correctas de la respuesta en la región del dominio experimental donde no se realizaron ensayos. Los criterios para comparar el diseño de experimentos con el plan de experimentos y las respuestas se basan en modelos de regresión múltiple, método de mínimos cuadrados y la distribución normal de los residuos.

Los aspectos más importantes a considerar para validar el diseño, son los siguientes:

- La función de la varianza máxima ó ($d_{máx.}$) debe tener un valor menor que uno. Una función de la varianza máxima ($d_{máx.}$) superior a 1,6 se considera estadísticamente inadecuada.
- La función de la varianza de los coeficientes y de los experimentos debe ser menor que uno.

- Los factores de inflación (*VIF*) de los coeficientes han de ser iguales o próximos a uno.

Todas estas características no dependen de los resultados experimentales, sin embargo, sí se ven afectadas por los mismos. Es por ello que se deben verificar de nuevo manteniendo los mismos criterios, una vez culminados los experimentos. Si el diseño no es compatible con los resultados, tiene que ser modificado añadiendo o quitando términos de la función polinomial que representa el modelo ó reduciendo el tamaño del dominio experimental.

2.6.1.5 Aspectos de la validación del modelo.

La compatibilidad de los resultados del plan experimental y el modelo se verifican por una serie de procedimientos inferenciales que se comentan a continuación:

- El test para la significación de la regresión: Su función es verificar si el modelo propuesto explica suficiente varianza de la respuesta experimental. Para ello al menos uno de los coeficientes de la regresión (β_i) debe ser diferente de cero. Entonces se plantea la siguiente hipótesis. $H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_{p-1} = 0$; $H_a: \beta_i \neq 0$ (para al menos un i). Para rechazar la hipótesis nula, donde todos los coeficientes son nulos y decir que el modelo es significativo, se revisa que el *p-valor* o el valor de la significación de la regresión, presentado en el análisis de la varianza (ANOVA), sea menor que 0,05 o del 5 %.
- El test del fallo ajuste: Para realizar este análisis es necesario tener réplicas en al menos un punto del plan experimental, ya que la variabilidad en estas réplicas es atribuible al error puramente experimental. La falta de ajuste está relacionada con la variabilidad de las respuestas en los puntos experimentales llamada error puro. En este caso se dispone de dos

estimaciones independientes de la varianza, la de las réplicas experimentales (error puro) y la de fallo de ajuste. Si la del fallo de ajuste es significativamente mayor que la del error puro es que el modelo elegido no es adecuado. El test de la hipótesis para el fallo de ajuste, que es un test de la F para comparar varianzas, tiene como hipótesis nula H_0 : No hay sesgo del modelo (el modelo es adecuado), de modo que cuando el *p-valor* del test es superior al nivel de significación α , no se rechaza H_0 y el modelo puede considerarse válido.

- El coeficiente de determinación R^2 : Debe tener un valor próximo a uno, lo que indica que el modelo lineal es adecuado para describir la relación entre las variables; en otros términos, la varianza de la respuesta se explica por el modelo de regresión múltiple.
- El análisis de los residuos: Se utiliza para comprobar que el modelo se ajusta correctamente al conjunto de datos experimentales. Los residuos deben tener una distribución normal, y para su estudio se deben escalar a residuos estudentizados ó estandarizados. Los residuos estudentizados, se consideran apropiados cuando se encuentran en un intervalo comprendido entre $[-3, 3]$. Los residuos fuera de este intervalo se consideran inusuales.⁵⁴

2.6.1.6 Diseño Central Compuesto (DCC).

Un diseño de experimentos central compuesto consiste en una serie de experimentos distribuidos de la siguiente manera:

- Experimentos distribuidos de forma factorial a dos niveles. Estos experimentos contribuyen a la estimación de la interacción de dos factores.
- Experimentos estrellas o axial diseñados con coordenadas: $(\pm\alpha, 0, \dots, 0)$, $(0, \pm\alpha, \dots, 0)$, $(0, 0, \dots, \pm\alpha)$.

- Puntos centrales. Mediante estos experimentos se mejora la estima de la media cuadrática del error puro y permite la evaluación de los términos cuadráticos.

El segundo capítulo de este trabajo describe un procedimiento de optimización para la síntesis de colas UF con baja emisión de formaldehído, siguiendo el proceso de los tres estados o pasos. Este procedimiento se basa en aplicar MSR, mediante diseños de experimentos del tipo central compuesto (DCC) de segundo orden, aplicados en cada una de las etapas del proceso, utilizando el programa Nemrodw,⁵⁵ con el propósito de generar las condiciones experimentales, evaluar la validez de los modelos propuestos y analizar los experimentos, y así conseguir las condiciones óptimas para las respuestas planteadas. Todos los datos obtenidos al aplicar el programa Nemrodw se recogen en el Apéndice de esta memoria.

2.7 Aplicación del MSR a la reacción de hidroximetilación.

La primera etapa de la síntesis de las colas UF se denomina metilolación ó hidroximetilación y consiste en la condensación alcalina entre las moléculas de urea y las de formaldehído, formando una mezcla de distintas especies hidroximetilureas: monohidroximetilurea (MU), 1,3-dihidroximetilurea (1,3-DMU), 1,1-dihidroximetilurea (1,1-DMU), y trihidroximetilurea (TMU), (ver Figura 2).

El propósito de este paso de reacción sería obtener únicamente la especie monomérica 1,3-DMU, porque facilitaría la formación de moléculas poliméricas lineales de bajo peso molecular y enlaces aminometileno en la reacción de condensación ácida; sin embargo, la complejidad de la reacción hace que se generen inevitablemente especies hidroximetilurea trisustituida, que producen moléculas de elevado peso molecular poco solubles en agua.

⁵⁵ Programa Nemrodw, Sociedad LPRAI, Francia. <http://www.nemrodw.com/html-SP/programa.html>

En este paso se emplearon técnicas de MSR para determinar las condiciones óptimas de las variables, con el propósito de conseguir una máxima proporción de la especie 1,3-DMU frente a la TMU. Para ello se adoptó un diseño de experimentos del tipo DCC de segundo orden, con dos variables de estudio: La fracción molar (F/U) y el pH del medio.

La reacción de metilolación se realizó de dos maneras distintas: una partiendo de un precondensado formaldehído-urea con urea y la otra partiendo de una disolución de formaldehído al 40 % con urea, en ambos casos se aplicó el diseño experimental que se muestra en la Tabla 2.

Los valores de pH y la relación molar F/U varían en función del dominio experimental (Tabla 2). Los intervalos seleccionados se encuentran establecidos de acuerdo a las condiciones utilizadas en la producción de las colas UF a nivel industrial.

Tabla 2. Plan de experimentación.

Puntos experimentales	pH	F/U	Nº experimento	Secuencia de experimentos
Factorial	10,0	3,2	1	3
	8,0	2,2	2	11
	10,0	2,2	3	7
	8,0	3,2	4	9
Réplicas punto Central	9,0	2,7	5	6
	9,0	2,7	6	1
	9,0	2,7	7	4
Puntos axiales	9,0	3,4	8	8
	9,0	2,0	9	10
	10,4	2,7	10	5
	7,6	2,7	11	2

Tabla 3. Dominio experimental.

pH	F/U	Niveles codificados	Niveles reales
7,6	2,0	- α	-1,41
8,0	2,2	-1	-1
9,0	2,7	0	0
10,0	3,2	1	1
10,4	3,4	α	1,41

La urea, la disolución de formourea y el formaldehído 40 % fueron suministradas por INTERBON S.A. Se utilizó hidróxido de sodio (Merck 99 %) para preparar la disolución al 20 %.

A continuación se describe el procedimiento experimental seguido en la primera etapa de la síntesis de una cola UF:

En un matraz de tres bocas de 250 mL, provisto de agitación mecánica y termómetro digital, se adicionan 150 mL de formourea, o bien de formaldehído 40 %. Se ajusta el pH a las condiciones de cada experimento con una disolución acuosa de NaOH al 20 %. En el caso de emplear formourea, antes de ajustar el pH se añade una cantidad de agua para fijar un contenido de sólidos en un 65 %, aproximadamente. A continuación se calienta la mezcla de reacción, con agitación constante, hasta 70 °C. Alcanzada esta temperatura, se disuelven las cantidades correspondientes de urea según la relación molar que concierna a cada experimento y se mantiene la reacción durante 30 minutos.

Todos los productos de reacción se caracterizaron por resonancia magnética nuclear de carbono (RMN ¹³C) y espectroscopía infrarroja (FTIR). Las muestras para RMN ¹³C se prepararon diluyendo 50 µL de la mezcla final de reacción en 450 µL de DMSO deuterado. Los análisis se realizaron en un equipo de resonancia magnética nuclear Varian Unity Inova 400. Los espectros de cada uno de los ensayos fueron acumulados con los siguientes parámetros:

- Número de scan: 8.700
- Tiempo de relajación: 2 s
- Tiempo de adquisición: 2,5 s
- Pulso con ángulo de 45°

Esta técnica se ha empleado no solo para la caracterización de las especies monoméricas obtenidas de la hidroximetilación, sino también como método para

determinar la proporción de cada una de las especies que se usaron como respuestas en el diseño de experimentos. En la Figura 5 se muestra un ejemplo del espectro de RMN ^{13}C del experimento 2, reacción de metilolación formourea-urea (Tabla 2). Las señales de las especies hidroximetilureas se asignaron de acuerdo con lo publicado en el artículo de Christjanson *et al.*³⁷

Las muestras de espectroscopía infrarroja se prepararon depositando 100 μL de la muestra sobre una pastilla de NaCl. Los análisis se realizaron en espectrofotómetro Nicolet Impact 410 FTIR. En todos los casos se acumularon un total de 32 espectros para cada una de las muestras ensayadas.

Los análisis realizados por espectroscopía infrarroja confirman la estructura química propuesta de las especies monoméricas. A continuación, la Figura 6 muestra un ejemplo del espectro IR del experimento 2, reacción de metilolación formourea-urea (Tabla 2), donde se pueden apreciar las bandas características de los grupos funcionales pertenecientes a las especies hidroximetilurea que se originan en la reacción de metilolación formourea-urea. Las bandas se asignaron según Kandelbauer *et al.*⁵⁶



Figura 5. Espectro ^{13}C -RMN y desplazamiento químico de las señales de las especies hidroximetilureas.

⁵⁶ A. Kandelbauer, A. Depres, A. Pizzi, I. Taudes, J Appl Polym Sci **2007**, 106, 2192.

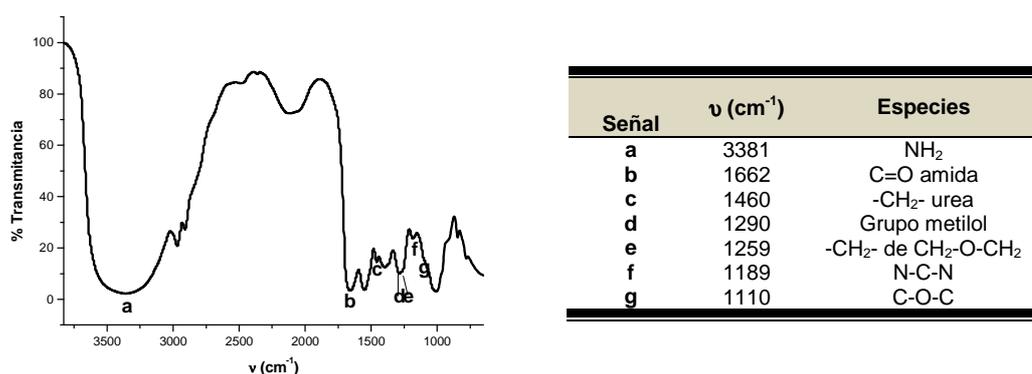


Figura 6. Espectro IR. Experimento 2, reacción de metilolación formourea-urea.

La estimación y validación del diseño DCC propuesto para el análisis de los datos experimentales de las reacciones de metilolación formourea-urea y formaldehído 40 %-urea, con el fin de determinar las proporciones de la 1,3-DMU y TMU, se realizaron utilizando modelos de regresión múltiple y el método de mínimos cuadrados aplicados en MSR, mediante el programa Nemrodw. Antes de realizar los ensayos se evaluaron los valores de la función de varianza máxima (*d máx.*), los coeficientes de varianza y los factores de inflación del diseño (Tabla 4), con el objetivo de verificar que los coeficientes eran adecuados y se ajustaban a lo descrito en la bibliografía.⁵⁴

Tabla 4. Valores del máximo de la función de varianza, coeficientes de varianza y factores de inflación.

Modelo	<i>d máx.</i>	Coeficientes de varianza/ Factor de inflación					
		b0	b1	b2	b11	b22	b12
$Y = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_{11}(X_1 \cdot X_1) + b_{22}(X_2 \cdot X_2) + b_{12}(X_1 \cdot X_2)$	0,63	0,33/1,0	0,12/1,0	0,12/1,0	0,17/1,1	0,17/1,1	0,25/1,0

Como se puede observar, los valores de la función de varianza son menores que uno, mientras que los factores de inflación son iguales o cercanos a uno. Además los valores de la función de varianza (*dU*) de los experimentos (Tabla

5) son menores que uno, por lo que podemos concluir que el diseño DCC es válido para estimar con precisión los coeficientes del diseño.

Tabla 5. Valores de la función de varianza de los experimentos.

Valor de la Función de Varianza dU	Nº de experimento										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	0,62	0,62	0,62	0,62	0,33	0,33	0,33	0,62	0,62	0,62	0,62

En la Tabla 6, se muestran los resultados de los experimentos de las reacciones de metilolación, formourea-urea y formaldehído 40 %-urea.

Para comprobar que los datos experimentales se ajustaban adecuadamente al modelo de regresión múltiple, se realizó previamente un análisis de residuos. En los datos experimentales de la reacción de metilolación formourea-urea, se detectó un dato atípico que fue eliminado por encontrarse fuera del intervalo establecido en los residuos estudentizados para considerarse normales. El experimento que se descartó fue el 2 de la Tabla 6. En los datos experimentales de los ensayos de la reacción de metilolación formaldehído-urea también se detectó un dato anómalo; el experimento que se eliminó fue el 9 de la Tabla 6.

Tabla 6. Resultados de los experimentos del DCC. Reacciones de metilolación.

Nº exp.	pH	F/U	Proporción 1,3- DMU (%)		Proporción TMU (%)	
			Formourea Urea	Formaldehído Urea	Formourea Urea	Formaldehído Urea
1	10,0	3,2	19,23	62,08	66,56	9,40
2	8,0	2,2	58,45	51,01	10,36	15,61
3	10,0	2,2	42,39	36,29	27,72	33,55
4	8,0	3,2	47,73	45,20	30,66	20,23
5	9,0	2,7	54,31	62,36	19,08	6,42
6	9,0	2,7	51,96	60,93	19,68	7,88
7	9,0	2,7	50,02	-	18,60	-
8	9,0	3,4	34,70	47,20	44,78	15,85
9	9,0	2,0	59,26	62,93	9,48	5,87
10	10,4	2,7	27,65	58,72	12,18	12,04
11	7,6	2,7	45,17	54,86	26,00	10,53

Cabe destacar que al eliminar datos anómalos del plan de experimentación de cada una de las reacciones estudiadas se procedió a evaluar nuevamente los

valores de la función de varianza máxima, coeficientes de varianza y factores de inflación (Tabla 7) del diseño. En cuanto a los valores de los coeficientes de varianza y factores de inflación, son menores e igual o cercanos a uno, por tanto se mantienen los mismos criterios discutidos anteriormente; mientras que los valores de la función de varianza máxima son iguales a 1,6. A pesar de que los valores son mayores a uno, todavía se pueden considerar aceptables.

Tabla 7. Resultados del máximo de la función de varianza, coeficientes de varianza y factores de inflación.

Modelos	<i>d máx.</i>	Coeficientes de varianza/ Factor de inflación					
		b0	b1	b2	b11	b22	b12
Y= b0 + b1*X1+ b2*X2+	1,6	0,33	0,16/1,1	0,16/1,1	0,19/1,1	0,19/1,1	0,42/1,2
b11(X1*X1)+ b22(X2*X2)+ b12(X1*X2)	1,6*	0,50*	0,12/1,0*	0,21/1,2*	0,23/1,1*	0,31/1,2*	0,25/1,0*

*valores correspondientes a los datos experimentales formaldehído-urea.

La función de varianza en los experimentos se muestra en la Tabla 8. Los valores de la función de varianza que corresponden a los datos experimentales que se eliminaron, son los únicos mayores que uno y coinciden con el valor del máximo de la función de varianza.

Tabla 8. Valores de la función de varianza de los experimentos.

Valores de la Función de la Varianza <i>dU</i>	Nº de experimento										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	0,7	1,6	0,7	0,7	0,3	0,3	0,3	0,9	0,6	0,9	0,6
	0,9*	0,9*	0,6*	0,6*	0,5*	0,5*	-	0,7*	1,6*	0,7*	0,7*

*valores correspondientes a los datos experimentales formaldehído-urea.

Una vez procesado cada conjunto de datos experimentales, se procedió a verificar la compatibilidad de los resultados con el modelo propuesto. Para ello inicialmente se observaron los *p-valores* de la significación del modelo y del fallo de ajuste, procedente del ANOVA, para cada respuesta. Como se puede apreciar en la Tabla 9, el *p-valor* del test de significación del modelo es menor que 0,05, es decir los modelos son significativos, (explican significativamente la variabilidad de

la respuesta). Además en ningún caso hay fallo de ajuste porque todos los casos el *p-valor* es mayor que 0,05.

Posteriormente se evaluaron los coeficientes de determinación (R^2), como se muestra en la Tabla 10. Estos son próximos a uno, lo que indica que el modelo lineal es adecuado para describir la relación entre las variables y que con él se puede explicar entre un 97 y 99 % la varianza de las respuestas.

Tabla 9. Valores de significación del modelo y del fallo de ajuste, para cada respuesta procedentes del ANOVA.

Respuesta (Reacción de metilolación)	Fuente de variación	<i>p-valor</i>
Proporción de 1,3-DMU (reacción formourea y urea)	Significación del modelo	0,0034
	Fallo de ajuste	0,2290
Proporción de TMU (reacción formourea y urea)	Significación del modelo	0,0001
	Fallo de ajuste	0,2310
Proporción de 1,3-DMU (reacción formaldehído y urea)	Significación del modelo	0,0007
	Fallo de ajuste	0,6490
Proporción de TMU (reacción formaldehído y urea)	Significación del modelo	0,0129
	Fallo de ajuste	0,2790

Tabla 10. Coeficientes de determinación (R^2)

Respuesta	R^2
Proporción 1,3-DMU (reacción formourea y urea)	0,97
Proporción TMU (reacción formourea y urea)	0,99
Proporción 1,3-DMU (reacción formaldehído y urea)	0,99
Proporción TMU (reacción formaldehído y urea)	0,97

Finalmente se estudiaron los residuos de los datos experimentales que se procesaron para realizar el análisis del ANOVA y los coeficientes de determinación, con el fin de localizar la presencia de datos anómalos. Para ello, se observaron la distribución y los valores de los residuos estudentizados (Figura 7) y se determinó que existe una distribución aleatoria de los residuos y que se encuentran dentro del intervalo admisible para considerar que no existen datos inusuales.⁵⁷

⁵⁷ Apartado 2.6.1.5. de esta memoria, páginas 22-23.

A continuación se presentan las estimaciones y la significación estadística de los coeficientes, con el fin de observar cómo influyen las variables de estudio (pH y relación molar F/U) y sus interacciones en cada una de las respuestas. En la Tabla 11 podemos observar que para la reacción de metilolación formourea y urea, en la respuesta correspondiente a la proporción 1,3-DMU, cada una de las variables influyen, así como la interacción (pH-pH), ya que presentan valores de significación inferior a 5 %; mientras que para la proporción TMU, también influyen las variables y sus interacciones (pH-pH, F/U-F/U y pH-F/U), por tener también valores de significación inferior a 5 %.

En la reacción de metilolación formaldehído y urea, en la respuesta correspondiente a la proporción 1,3-DMU, la variable que predomina es la relación molar F/U y las interacciones (pH-pH, F/U-F/U y pH-F/U) porque presentan un valor de significación inferior al 5 % y en la proporción TMU, también la variable con más relevancia es la relación molar F/U y las interacciones (F/U-F/U y pH-F/U) por tener también valores de significación inferior al 5 %. Por tanto se puede destacar que la elección del modelo de segundo orden para los ensayos de las reacciones de metilolación formourea-urea y formaldehído-urea ha sido acertada, porque como se puede apreciar, las variables y sus interacciones tienen incidencia en las respuestas.

El análisis de las curvas de nivel, perteneciente a las superficies de respuesta generadas para las proporciones 1,3-DMU y TMU de la reacción de metilolación formourea-urea y formaldehído-urea se muestra en la Figura 8. Se observa que las tendencias de las curvas que representan las respuestas son similares, por tanto se puede considerar que no entran en conflicto, es decir que en la misma área donde se alcanza la máxima proporción de 1,3-dihidroximetilurea, se consigue la mínima proporción de trihidroximetilurea (área sombreada).

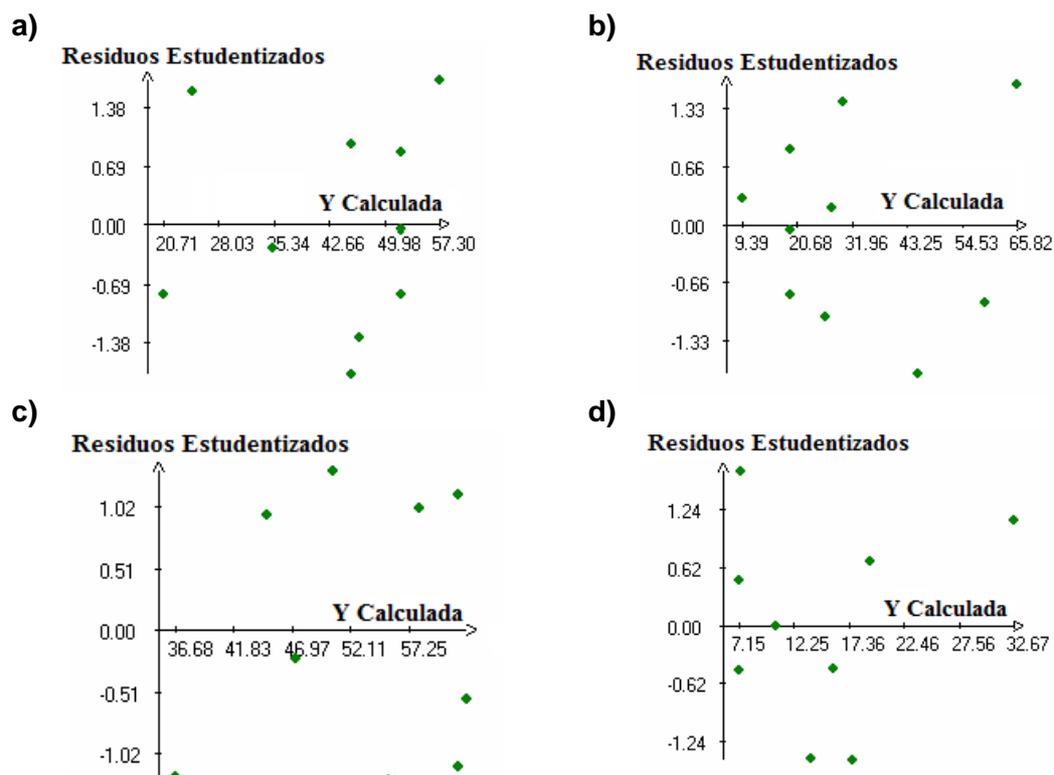


Figura 7. Gráficas de los residuos estudentizados frente a la respuesta predicha. Análisis de los residuos de las proporciones 1,3-DMU y TMU. Reacción de hidrometilación formourea-urea (a y b) y formaldehído-urea (c y d).

Tabla 11. Estimaciones y significación estadística de los coeficientes.

Respuesta (Reacción de hidroximetilación)	Estimaciones y significación estadística de los coeficientes	b1 ^(a)	b2 ^(b)	b11	b22	b12
Proporción de 1,3- DMU (reacción formourea- urea)	Factor Inflación	1,15	1,15	1,14	1,14	1,21
	Desviación típica	1,30	1,30	1,40	1,40	2,00
	Significación %	0,38	0,38	0,39	10,00	8,70
Proporción de TMU (reacción formourea-urea)	Factor Inflación	1,15	1,15	1,14	1,14	1,21
	Desviación típica	0,30	0,30	0,30	0,30	0,50
	Significación %	0,01	0,01	0,01	0,03	0,02
Proporción de 1,3- DMU (reacción formaldehído-urea)	Factor Inflación	1,00	1,20	1,12	1,25	1,00
	Desviación típica	0,32	0,41	0,43	0,50	0,45
	Significación %	5,80	0,12	1,14	0,02	0,04
Proporción de TMU (reacción formaldehído-urea)	Factor Inflación	1,00	1,20	1,12	1,25	1,00
	Desviación típica	0,76	0,98	1,02	1,19	1,07
	Significación %	22,40	1,10	9,10	0,46	0,67

^(a) variable 1: pH y ^(b) variable 2: F/U

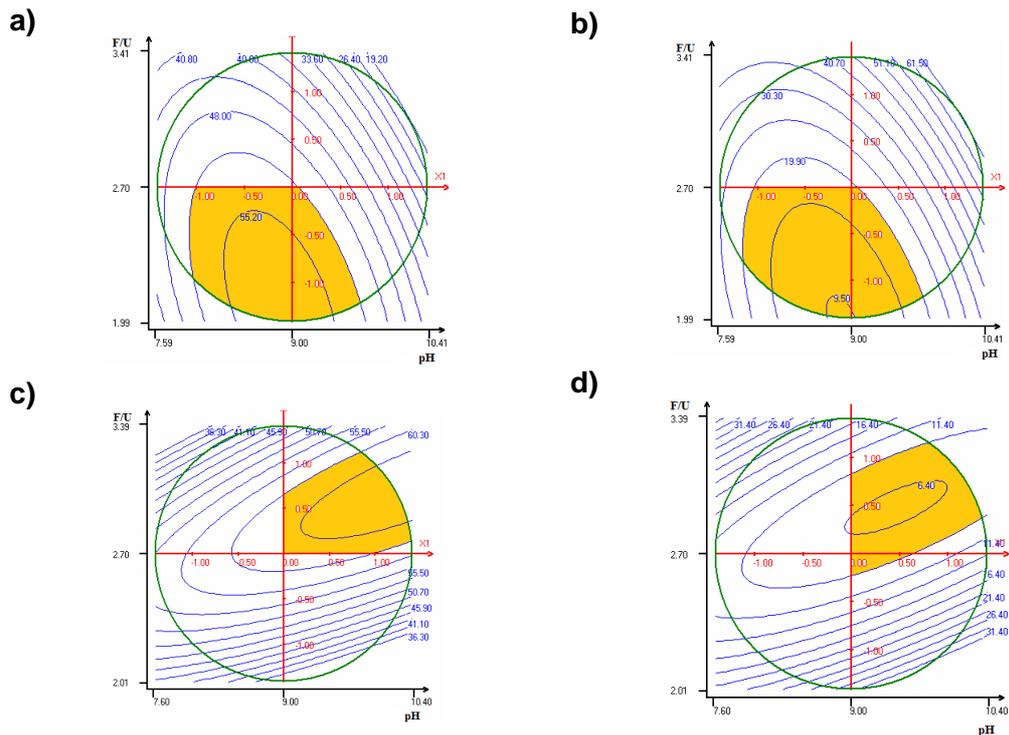


Figura 8. Curvas de nivel. Proporción 1,3-DMU y TMU: (a y b) reacción formourea-urea y (c y d) reacción formaldehído-urea.

Para determinar las condiciones óptimas de las reacciones de metilolación estudiadas, se empleó el análisis del camino óptimo de una de las respuestas, porque como se ha comentado anteriormente, las respuestas no entran en conflicto y se puede seleccionar cualquiera para encontrarlas. En nuestro caso hemos seleccionado la respuesta de la proporción 1,3-DMU.

En la Figura 9, se muestran las gráficas de las respuestas óptimas (a) y (c) de la proporción 1,3-DMU para las reacciones de metilolación formourea-urea y formaldehído-urea. El dominio experimental se indica en las abscisas en forma de niveles reales. La máxima proporción de 1,3-DMU en ambos casos se encuentra a una distancia de 1,4 en la curva de maximización. En las gráficas (b) y (d) se presentan las coordenadas para cada factor (pH y F/U) en modo de variables codificadas del dominio experimental de las curvas (a) y (c). Las coordenadas del camino óptimo para obtener una máxima proporción de 1,3-DMU y una mínima

proporción de TMU, transformadas en variables naturales para la reacción de metilolación formourea-urea son: pH 8,65 y una relación molar F/U 2,03. En la reacción de metilolación formaldehído-urea, son: pH 9,30 y una relación molar F/U 2,90.⁵⁸

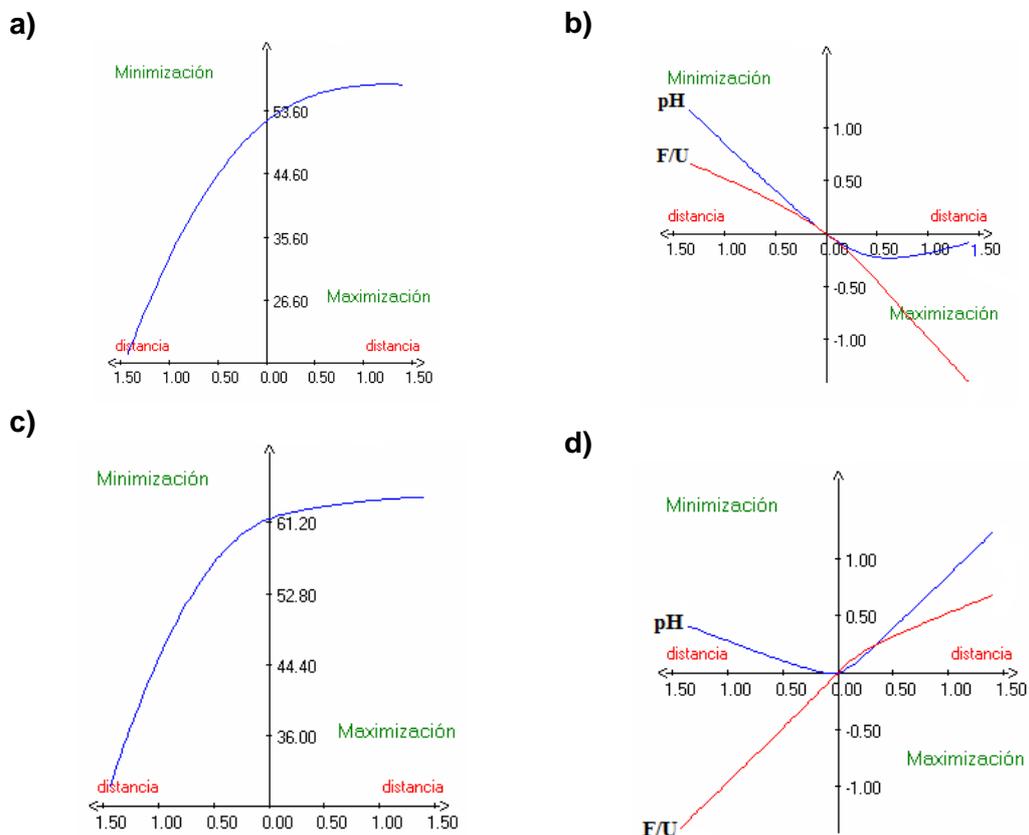


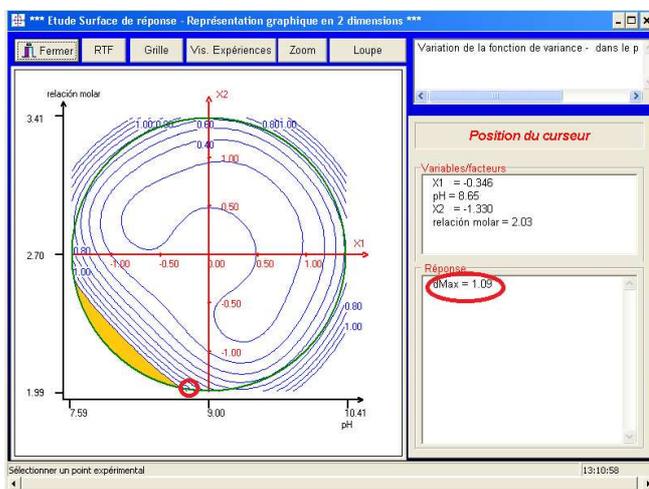
Figura 9. Análisis del camino óptimo. (a y c) Gráficas de las respuestas óptimas y (b y d) de las coordenadas del camino óptimo de la proporción 1,3-DMU.

Los valores de las coordenadas del camino óptimo no se encuentran dentro de la región en que la función de varianza es mayor que uno, como se muestra en la Figura 10, curvas de isovarianza (región sombreada). Se observa que los valores de la función de varianza son 1,09 y 0,43 para las reacciones de formourea

⁵⁸ P. Estevez, H. el Kaoutit, F. García, F. Serna, J.L. de la Peña, J.M. García. XI Reunión del grupo Especializado en Polímeros de las Reales Sociedades de Física y Química. Libro de resúmenes. Ciencia de polímeros: retos globales-nuevas estrategias, p 236, Valladolid, 2009.

y formaldehído, correspondientes a la ubicación de las variables donde se logra la mayor proporción de 1,3-DMU, lo que significa que existe una buena predicción de las respuestas.

a)



b)

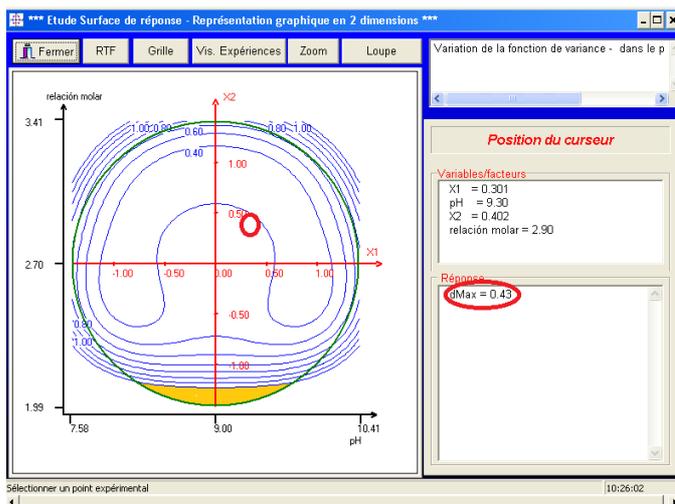


Figura 10. Curvas de nivel de la varianza. Reacción de metilolación: a) Formourea-urea y b) Formaldehído-urea.

Si analizamos las reacciones de metilolación, utilizando las gráficas de la variación de la respuesta y el camino óptimo, tenemos que en el caso de la reacción de formourea y urea, para obtener una máxima proporción 1,3-DMU y

miníma de TMU, se necesita un intervalo de pH entre 8,0 y 9,0 y una relación molar F/U en torno 2,0 y 2,5; mientras que para la reacción iniciada a partir de la disolución de formaldehído y urea, las condiciones óptimas se ubican en pH entre 9,0 y 10,0 y en relaciones F/U entre 2,7 y 2,9. Es decir, que se requieren condiciones más bajas de pH y F/U si se parte de una solución de formourea y urea, que cuando se utiliza formaldehído 40 % y urea.

Como resumen de este apartado, podemos decir que la estrategia de MSR aplicada como procedimiento de optimización de la reacción de metilolación en la síntesis de las resinas UF, mediante el diseño de experimentos central compuesto de segundo orden y el uso de la técnica de RMN ^{13}C , para caracterizar las especies metilolureas, permitieron analizar el comportamiento de las especies hidroximetilureas en esta etapa de la síntesis de la resina. Por tanto, podemos concluir que la MSR funciona como una herramienta de optimización del proceso de síntesis, concediendo a los investigadores tener más información de lo que está ocurriendo dentro del sistema de reacción y observar qué factores pueden influir o favorecer la formación de las especies que se originan en la reacción, sin importar el grado de complejidad que presente la misma, como es el caso de la síntesis de la resina UF. Es importante resaltar esta cualidad de la MSR desde el punto de vista de la química industrial, porque permite realizar optimizaciones y a la vez obtener información de los procesos que se encuentran o vayan ser implantados.

2.8 Aplicación del MSR a la reacción de condensación ácida.

En esta etapa se describe la condensación en medio ácido (pH: 4,8 y 5,3) entre las especies metilolureas formadas en el paso anterior, originando moléculas poliméricas, mediante la formación de enlaces aminometileno y étermetileno (ver Figura 3). Estos últimos se caracterizan por ser más lábiles y ser los responsables de la emisión de formaldehído debido a la reversibilidad de la reacción en

condiciones de humedad. Por ello, esta reacción de condensación es considerada como el paso crítico del proceso, porque hay que establecer las condiciones para favorecer la formación de los enlaces aminometileno con respecto a los étermetileno. Además debe controlarse el grado de condensación, ya que su incremento implica la formación de moléculas poliméricas de alto peso molecular, poco solubles en agua, que provocan problemas de homogeneidad, así como la reticulación de la cola. Para evitar estos inconvenientes, se utiliza una relación molar F/U alta, de 1,8 a 2,5,²⁷ en la reacción previa de metilolación alcalina. Generalmente la relación molar F/U utilizada a nivel industrial en la reacción de metilolación se encuentra entre 2,0 y 2,2,¹ aunque se suelen usar relaciones molares en la parte alta de este intervalo, porque las reacciones de condensación ácida cercanas a esta relación, son difíciles de controlar. Por esa razón en la síntesis de la resina con la mezcla de formourea-urea, se va a iniciar con una relación molar de 2,19 en vez de 2,03, manteniendo el resto de condiciones.

Con el objetivo de conseguir una máxima proporción de enlaces aminometileno en relación con los étermetileno se decidió utilizar técnicas de MSR para determinar las condiciones óptimas de la reacción y se adoptó un diseño de experimentos del tipo DCC de segundo orden, con dos variables de estudio: el pH del medio y la temperatura (T).

La reacción de condensación se realizó partiendo de las mezclas formourea-urea y formaldehído-urea del paso de metilolación, en las condiciones óptimas previamente establecidas. En ambos se aplicó el diseño experimental que se muestra en la Tabla 12.

Los valores de pH y temperatura varían en función del dominio experimental (Tabla 13), los intervalos seleccionados se encuentran establecidos de acuerdo a las condiciones utilizadas en la producción de las colas UF a nivel industrial.

Tabla 12. Plan de experimentación. Optimización de la reacción de condensación.

Puntos experimentales	pH	T °C	Nº experimento	Secuencia de experimentos
Factorial	4,8	94	1	4
	4,8	98	2	2
	5,8	94	3	1
	5,8	98	4	3
Réplicas punto Central	5,3	96	5	11
	5,3	96	6	8
	5,3	96	7	9
Puntos axiales	4,6	96	8	5
	6,0	96	9	6
	5,3	93	10	7
	5,3	99	11	10

Tabla 13. Dominio experimental. Reacción de condensación.

pH	T °C	Niveles codificados	Niveles reales
4,6	93	- α	-1,41
4,8	94	-1	-1
5,3	96	0	0
5,8	98	1	1
6,0	99	α	1,41

A continuación se describe el procedimiento experimental seguido en la segunda etapa de la síntesis de una cola UF:

En un matraz de 500 mL, provisto de agitación mecánica y termómetro digital, se adicionan 300 mL de formourea, se añade una cantidad de agua para fijar un contenido de sólidos del 65 %, aproximadamente, y se ajusta el pH a 8,65 con una disolución acuosa de NaOH al 20 %. En el caso del formaldehído al 40 % se adicionan 300 mL al matraz y se ajusta el pH a 9,30 con la disolución de sosa al 20 %. A continuación se calienta la mezcla de reacción con agitación constante, hasta 70 °C. Alcanzada esta temperatura, se disuelve la cantidad de urea para obtener una relación molar de F/U de 2,19 en la mezcla formourea-urea y 2,90 para la mezcla formaldehído-urea, y se mantiene la reacción durante 30 minutos. Transcurrido el tiempo se incrementa la temperatura hasta 85 °C, se ajusta el pH con una disolución acuosa de ácido fórmico al 30 %, así como la temperatura según lo establecido en el plan de experimentación para cada experimento,

manteniendo la reacción durante 20 minutos (mezcla formourea-urea) 50 minutos (formaldehído-urea).

Los productos de reacción se analizaron por (RMN ^{13}C). También se determinó su compatibilidad con agua. La preparación de las muestras y los parámetros de los análisis se llevaron a cabo según lo establecido en la caracterización por RMN ^{13}C de la mezcla de la etapa de metilolación alcalina. Esta técnica se ha empleado no solo para la caracterización de las señales pertenecientes a los enlaces aminometileno y étermetileno, sino también como método para determinar la proporción de los enlaces aminometileno formados con relación a los étermetileno, que se han utilizado como respuesta en el diseño de experimentos. En la Figura 11, se muestra un ejemplo del espectro de RMN ^{13}C del experimento 6 (Tabla 12). Las señales relacionadas con los enlaces aminometileno y étermetileno se asignaron según Christjanson *et al.*³⁷

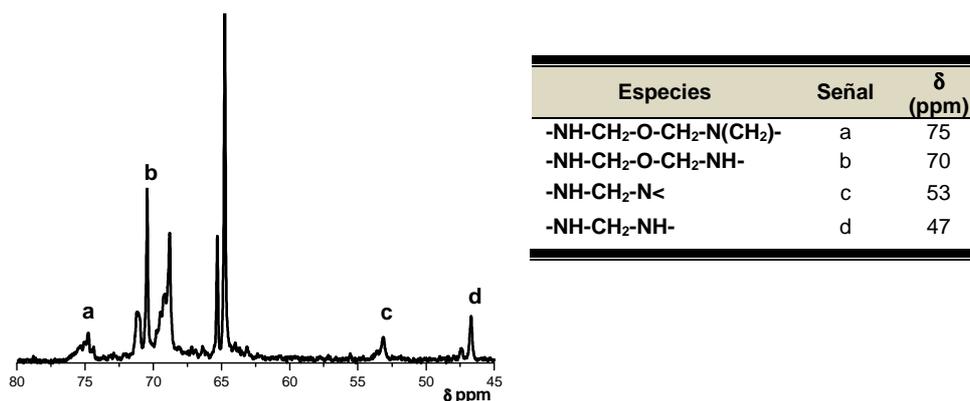


Figura 11. Espectro ^{13}C -RMN y desplazamiento químico de las señales de los enlaces étermetileno (a y b) y enlaces aminometileno (c y d).

El ensayo de compatibilidad consistió en observar el aspecto del producto de la reacción cuando éste era diluido en un mismo volumen de agua. Las muestras se prepararon diluyendo 100 mL de cada una de las mezclas obtenidas

en la etapa de la condensación con 100 mL de agua. A continuación se examinó el aspecto de la solución pasadas 12 horas y se asignó una valoración según la apariencia que presentaban: 1 disolución translúcida, 2 disolución ligeramente turbia, 3 disolución turbia y 4 disolución turbia con presencia de sólidos (Tabla 14). La finalidad de esta prueba es controlar de una forma sencilla y cualitativa la compatibilidad con agua de las especies poliméricas. En el caso de las reacciones de condensación en las que se partió de formaldehído al 40 % con urea, todas las mezclas resultaron ser compatibles con el agua, es decir las disoluciones presentaban una apariencia traslucida.

La validación del diseño DCC propuesto y el análisis del plan experimentación de las reacciones partiendo de las mezclas formourea-urea y formaldehído 40 %-urea, para determinar la proporción de enlaces aminometileno sobre los étermetileno, se realizó por modelos de regresión múltiple y método de mínimo cuadrados aplicados en MSR, mediante el programa Nemrodw. Antes de realizar la parte experimental se analizaron los valores de la función de varianza máxima ($d_{máx.}$), los coeficientes de varianza y los factores de inflación del diseño (Tabla15), para verificar que éstos eran adecuados y se ajustaban a lo descrito en la bibliografía.⁵⁴

Como se puede observar, los valores de la función de varianza son menores que uno, mientras que los factores de inflación son iguales o cercanos a uno. Además se determinaron los valores de la función de varianza (dU) de los experimentos (Tabla 16). En todos los casos los valores son inferiores a uno. Estas observaciones nos indican que el diseño DCC es válido.

En la Tabla 17, se muestran los resultados de los experimentos de la reacción de condensación ácida de las mezclas formourea-urea y formaldehído-urea.

Tabla 14. Ensayos de compatibilidad con agua.

Nº experimento	pH	Temperatura °C	Compatibilidad con agua de la resina de la mezcla de reacción (formourea-urea)
1	4,8	94	1
2	4,8	98	2
3	5,8	94	3
4	5,8	98	3
5	5,3	96	3
6	5,3	96	3
7	5,3	96	3
8	4,6	96	2
9	6,0	96	4
10	5,3	93	4
11	5,3	99	3

1 disolución translúcida, 2 disolución ligeramente turbia, 3 disolución turbia y 4 disolución turbia con presencia de sólidos

Tabla 15. Valores del máximo de la función de varianza, coeficientes de varianza y factores de inflación.

Modelo	d máx.	Coeficientes de varianza/ Factor de inflación					
		b0	b1	b2	b11	b22	b12
$Y = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_{11}(X_1 \cdot X_1) + b_{22}(X_2 \cdot X_2) + b_{12}(X_1 \cdot X_2)$	0,63	0,33/1,0	0,12/1,0	0,12/1,0	0,17/1,1	0,17/1,1	0,25/1,0

Tabla 16. Valores de la función de varianza de los datos experimentales.

Función de la Varianza dU	Nº de experimento										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	0,62	0,62	0,62	0,62	0,33	0,33	0,33	0,62	0,62	0,62	0,62

Para corroborar que los datos experimentales se ajustaban adecuadamente al modelo de regresión múltiple, se realizó previamente un análisis de residuos. En los datos experimentales de la reacción de metilolación formourea-urea y formaldehído-urea se detectó un dato atípico que fue eliminado por encontrarse fuera del intervalo establecido en los residuos estudentizados para considerarse normales. El experimento que se descartó fue el 4 de la Tabla 17, en ambos casos.

Tabla 17. Resultados de los experimentos del DCC, reacción de condensación ácida formourea - urea y formaldehído-urea.

Nº experimento	pH	Temperatura °C	Proporción de enlaces aminometileno con respecto a los étermetileno mezcla formourea-urea	Proporción de enlaces aminometileno con respecto a los étermetileno mezcla formaldehído-urea
1	4,8	94	0,49	0,65
2	4,8	98	0,53	0,40
3	5,8	94	0,41	0,41
4	5,8	98	0,47	0,26
5	5,3	96	0,47	0,51
6	5,3	96	0,42	0,53
7	5,3	96	0,43	0,50
8	4,6	96	0,51	0,62
9	6,0	96	0,32	0,51
10	5,3	93	0,43	0,59
11	5,3	99	0,47	0,44

Al descartar el dato anómalo en cada una de las series de datos experimentales, se volvieron a evaluar los valores de la función de varianza máxima, coeficientes de varianza y factores de inflación (Tabla 18) del diseño. En cuanto a los valores de los coeficientes de varianza y factores de inflación, son menores o cercanos a uno, por tanto se mantienen los mismos criterios discutidos anteriormente; mientras que el máximo de la función de varianza es 1,6. A pesar de que los valores son mayores a uno, todavía se pueden considerar estadísticamente aceptables. Estas observaciones son válidas para cada uno de los conjuntos de datos experimentales, considerando que se eliminó el mismo experimento.

Estos valores de la función máxima de varianza se encuentran localizados, en el punto experimental que se descartó, como se observa en la Tabla 19, que muestra los valores de la función de la varianza de los experimentos.

A continuación en la Tabla 20, se observan los *p-valores* de la significación del modelo y del fallo de ajuste procedentes del ANOVA, para cada respuesta. Estos datos indican que el modelo es significativo, mientras que los del fallo de ajuste no lo son, por lo que el modelo propuesto, para cada conjunto de datos

experimentales, es capaz de explicar la varianza de las respuestas y que no hay fallo de ajuste.

Tabla 18. Valores del máximo de la función de varianza, coeficientes de varianza y factores de inflación.

Modelos	<i>d</i> <i>máx.</i>	Coeficientes de varianza/ Factor de inflación					
		b0	b1	b2	b11	b22	b12
Y= b0 + b1*X1+ b2*X2+ b11(X1*X1)+ b22X2*X2)+ b12(X1*X2)	1,6	0,33	0,16/1,1	0,16/1,1	0,19/1,1	0,19/1,1	0,42/1,2

Tabla 19. Valores de la función de varianza de los experimentos.

Valores de la Función de Varianza <i>dU</i>	Nº de experimento										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	0,7	0,7	0,7	1,6	0,3	0,3	0,3	0,9	0,6	0,9	0,6

Tabla 20. Valores de significación del modelo y del fallo de ajuste, para cada respuesta procedentes del ANOVA.

Respuesta (Reacción de condensación)	Fuente de variación	<i>p</i> -valor
Proporción de enlaces aminometileno (formourea-urea)	Significación del modelo	0,0324
	Fallo de ajuste	0,4530
Proporción de enlaces aminometileno (formaldehído-urea)	Significación del modelo	0,0247
	Fallo de ajuste	0,0910

Posteriormente se evaluaron los coeficientes de determinación (R^2), como se muestra en la Tabla 21. Estos son próximos a uno, lo que indica que el modelo propuesto se ajusta adecuadamente a los datos experimentales y que con él se puede explicar entre un 91 y 92 % la varianza de las respuestas.

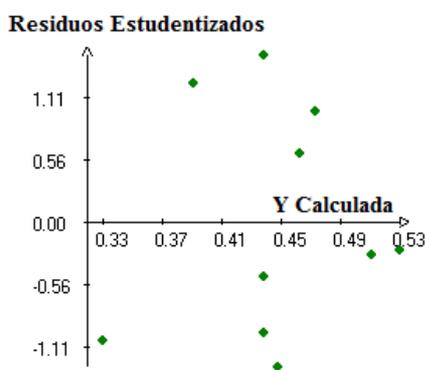
Se revisaron los residuos de los datos experimentales que se procesaron, para realizar el análisis del ANOVA y los coeficientes de determinación, con el fin de localizar la presencia de datos anómalos. Para ello, se observaron la distribución y los valores de los residuos estudentizados (Figura 12) y se determinó que existe una distribución aleatoria de los residuos y que se encuentran dentro del intervalo admisible, para considerar que no existen datos atípicos.⁵⁷

Tabla 21. Coeficientes de determinación (R^2).

Respuesta	R^2
Proporción enlaces aminometileno (formourea-urea)	0,91
Proporción enlaces aminometileno (formaldehído-urea)	0,92

También se realizó el análisis de las estimaciones y significación estadística de los coeficientes, para determinar cómo influyen las variables de estudio, pH y temperatura (T), y sus interacciones en cada una de las respuestas. En la Tabla 22 podemos observar que para la reacción de condensación de la mezcla formourea y urea, la única variable que influye en la respuesta es el pH, porque es la única que presenta un valor de significación inferior al 5 %, mientras que en la reacción de condensación de la mezcla formaldehído y urea, la variable que predomina en la respuesta es la temperatura, además de la interacción pH-T por tener valores de significación inferior al 5 %. Por tanto se puede destacar que la elección de un modelo de segundo orden para los ensayos de las reacciones de metilolación formourea-urea y formaldehído-urea fue acertada, porque como se puede apreciar las variables y sus interacciones tienen incidencia en las respuestas.

a)



b)

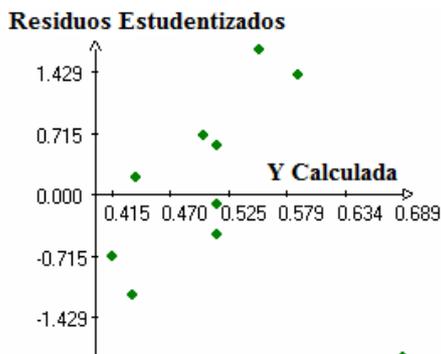


Figura 12. Gráficas de los residuos estudentizados frente a la respuesta predicha. (a) Reacción de condensación formourea-urea (b) Reacción de condensación formaldehído 40 %-urea.

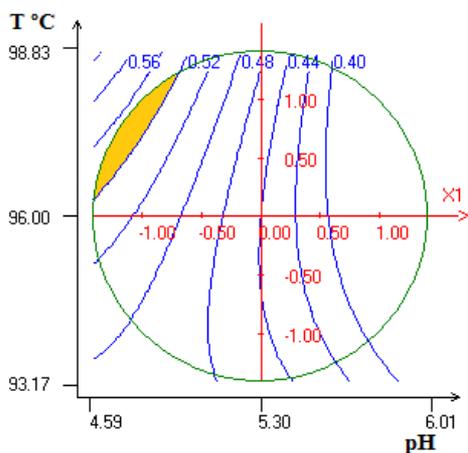
Tabla 22. Estimaciones y significación estadística de los coeficientes: Proporción de enlaces metileno.

Respuesta (Reacción de condensación)	Estimaciones y significación estadística de los coeficientes	b1 ^(a)	b2 ^(b)	b11	b22	b12
Proporción enlaces aminometileno (formourea-urea)	Factor Inflación	1,15	1,15	1,14	1,14	1,21
	Desviación típica	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
	Significación %	0,69	22,10	47,80	20,80	44,1
Proporción enlaces aminometileno (formaldehído-urea)	Factor Inflación	1,15	1,15	1,14	1,14	1,21
	Desviación típica	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
	Significación %	9,7	4,83	35,7	59,6	1,41

^(a) variable 1: pH y ^(b) variable 2: T

Las superficies de respuesta generadas para las proporciones de los enlaces aminometileno de las reacciones de condensación con las mezclas formourea-urea y formaldehído-urea se presentan en la Figura 13. En esta Figura se muestran las curvas de nivel de las respuestas y el área sombreada donde se alcanza una mayor proporción de enlaces aminometileno dentro de la región experimental.

a)



b)

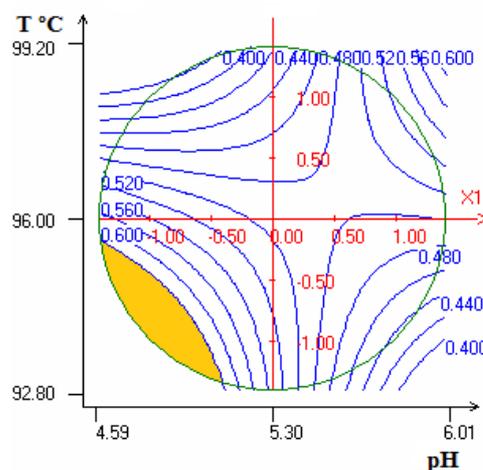


Figura 13. Curvas de nivel de la respuesta proporción de enlaces aminometileno de la reacción de condensación. (a) Mezcla formourea-urea y (b) Mezcla formaldehído-urea.

Las condiciones óptimas de las reacciones de condensación estudiadas se determinaron mediante el análisis del camino óptimo de cada una de las respuestas de las proporciones de enlaces aminometileno. En la Figura 14 se muestran las gráficas de las respuestas óptimas (a) y (c) de la proporción de enlaces aminometileno para las reacciones de condensación de mezclas formourea-urea y formaldehído-urea. El dominio experimental se indica en las abscisas, en forma de niveles reales, la máxima proporción de enlaces aminometileno en ambos casos se encuentra a una distancia de 1,4 en la curva de maximización. En las gráficas (b) y (d) se presentan las coordenadas del camino óptimo para cada factor (pH y T) en modo de variables codificadas del dominio experimental de las curvas (a) y (c).

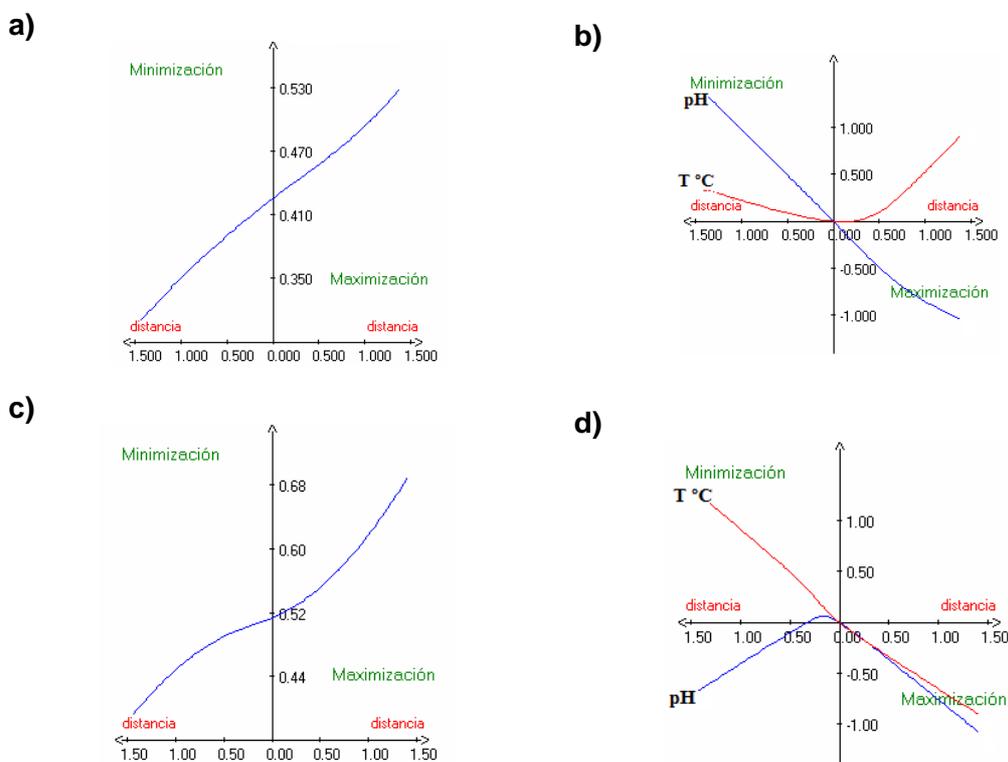


Figura 14. Análisis del camino óptimo. (a) y (c) Gráficas de la respuesta óptima. (b) y (d) Gráficas de las coordenadas del camino óptimo para la proporción de enlaces aminometileno.

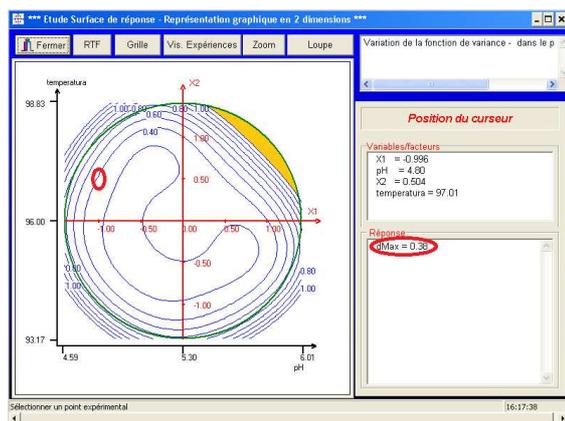
Las coordenadas del camino óptimo para obtener la máxima proporción de enlaces aminometileno transformadas en variables naturales para la reacción de condensación de la mezcla formourea-urea son: pH 4,8 y una temperatura de 97 °C. En la reacción de condensación de la mezcla formaldehído-urea son: pH 4,8 y una temperatura de 94 °C.

Los valores de las coordenadas del camino óptimo no se encuentran dentro de la región en que la función de varianza es mayor que uno, como se muestra en la Figura 15, curvas de isovarianza (región sombreada), donde se observa que los valores de la función de varianza son 0,38 y 0,66 respectivamente, correspondientes a la ubicación de las variables donde se logra la mayor proporción de enlaces aminometileno, lo que indica que hay una buena predicción de las respuestas.

Analizando de manera general las reacciones de condensación, a través de las gráficas de la variación de la respuesta y el camino óptimo, observamos que en el caso de la reacción de la mezcla formourea-urea, para obtener una máxima proporción de enlaces aminometileno se necesita un intervalo de pH entre 4,7 y 4,8 y temperaturas en torno a 97 y 98 °C, mientras que para la reacción iniciada a partir de la mezcla formaldehído-urea las condiciones óptimas se ubican en pH entre 4,6 y 4,8 y temperaturas entre 94 y 95 °C.

Cabe destacar que el tiempo de la reacción de condensación de la mezcla formourea-urea se estipuló en 20 minutos, con el fin de estudiar todas la mezclas de reacción a la vez, sin que llegaran a reticular, y así obtener un criterio válido desde el punto de vista experimental del comportamiento de todas las colas. Inicialmente se había considerado 40 minutos como tiempo de reacción, pero en ensayos previos realizados con algunos experimentos se pudo observar que algunas mezclas gelificaban antes de alcanzar este tiempo.

a)



b)

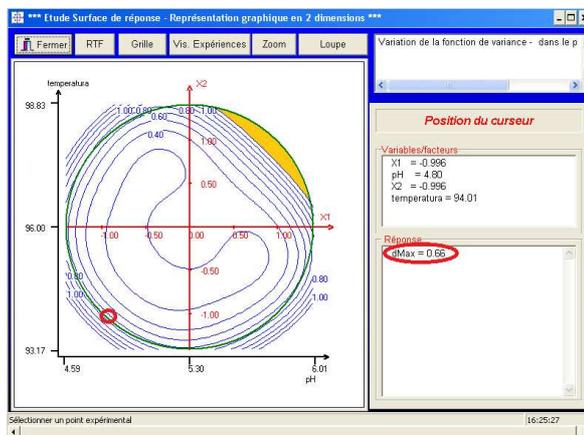


Figura 15. Curvas de nivel de la varianza. Reacción de condensación ácida: a) Formourea-urea y b) Formaldehído-urea.

Una vez obtenidas las condiciones de pH y temperatura para obtener una mayor proporción de enlaces aminometileno en la mezcla formourea-urea, se consideraron los resultados obtenidos en los ensayos de compatibilidad con agua, para evitar problemas de homogeneidad en la cola, antes de pasar a la segunda adición de urea. Por ello se estableció como temperatura de trabajo 94 °C en vez de 98 °C, ya que en los ensayos previos de compatibilidad con agua a esta temperatura se observaba cierta presencia de turbidez; teniendo en cuenta que, en el tiempo de reacción estipulado, todavía no se había alcanzado una viscosidad mayor o igual a 250 cps, que se requiere para que la resina pueda ser utilizada

como adhesivo en la fabricación de tableros. Por ello, se realizó una prueba manteniendo la temperatura de reacción a 94°C e incrementando el tiempo de reacción hasta alcanzar la viscosidad requerida, que fueron aproximadamente 35 minutos, donde se comprobó mediante la caracterización de RMN ^{13}C , cómo la proporción de enlaces aminometileno aumentaba con respecto a los étermetileno y además la resina mantenía una buena compatibilidad con agua.

2.9 Aplicación del MSR a la segunda adición de urea.

La denominada segunda adición de urea se lleva a cabo para consumir el exceso de formaldehído, hasta alcanzar relaciones molares bajas de formaldehído y urea (F/U). Esta adición puede realizarse en una o varias etapas, aunque está demostrado que varias adiciones mejoran la calidad de la cohesión en colas UF de baja relación molar.¹⁸

En este paso la cola se neutraliza una vez culminada la condensación ácida, aumentando el pH a neutro o ligeramente alcalino y disminuyendo la temperatura entre 40 y 60 °C. A continuación se adiciona urea, en una o varias fracciones, hasta disminuir la relación molar F/U al valor seleccionado.

En la reacción de neutralización se originan nuevamente especies hidroximetilureas por las condiciones de la reacción en sí mismas y por el fenómeno de transhidroximetilación, (Figura 16).⁵⁹

⁵⁹ M.G. Kim, H. Wan, B.Y. No, & W.L. Nieh, J Appl Polym Sci **2000**, 75, 1243.

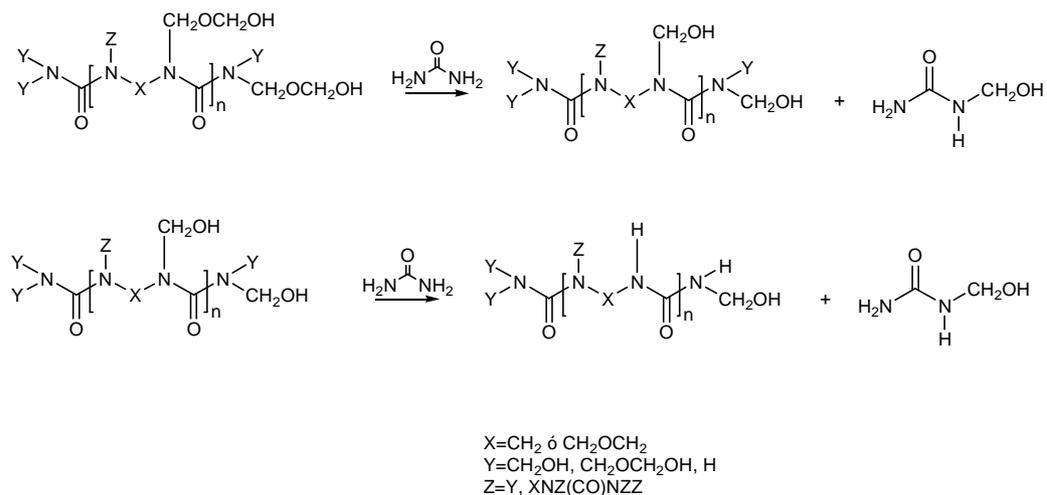


Figura 16. Esquema de la reacción de transhidroximetilación.⁵⁹

En este paso, se emplearon técnicas de MSR para determinar las condiciones óptimas para conseguir colas UF con una baja emisión de formaldehído y buena calidad de cohesión interna en los tableros aglomerados fabricados con estas colas. Para ello se adoptó un diseño de experimentos del tipo DCC de segundo orden, con 3 variables de estudio: el pH del medio, el número de adiciones de urea y la temperatura (T).

El procedimiento experimental se llevó a cabo partiendo de la mezcla de una disolución de formourea y urea, provenientes de los pasos de metilación y condensación ácida en las condiciones óptimas establecidas previamente. El diseño experimental aplicado se muestra en la Tabla 23.

Los valores de pH, número de adiciones y temperatura varían en función del dominio experimental (Tabla 24), los intervalos seleccionados se encuentran establecidos de acuerdo a las condiciones utilizadas en la producción a nivel industrial de las colas UF.

Tabla 23. Plan de experimentación. Segunda adición de urea

Puntos experimentales	pH	Nº de adiciones	T °C	Nº experimento	Secuencia de experimentos
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
Réplicas 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

Tabla 24. Dominio experimental. Segunda adición de urea

pH	Nº de adiciones	T °C	Niveles codificados	Niveles reales
7,1	1	36	- α	-1,41
7,2	2	40	-1	-1
7,5	4	50	0	0
7,8	6	60	1	1
7,9	7	64	α	1,41

El procedimiento experimental seguido en la síntesis de las colas se describe a continuación: En un matraz de 500 mL, provisto de agitación mecánica y termómetro digital, se adicionan 300 mL de formourea. Se añade una cantidad de agua para fijar un contenido de sólidos del 65 % aproximadamente, en la disolución de formourea, y se ajusta el pH a 8,65 con una disolución acuosa de NaOH al 20 %. A continuación se calienta la mezcla de reacción, con agitación constante hasta 70°C. Alcanzada esta temperatura se disuelve la cantidad de urea necesaria para obtener una relación molar de F/U de 2,19 y se mantiene la reacción durante 30 minutos. Transcurrido el tiempo se incrementa la temperatura hasta 85 °C, se ajusta el pH a 4,8 con una disolución acuosa de ácido fórmico al 30 %. Posteriormente se incrementa la temperatura a 94 °C y se mantiene durante 35 minutos. Finalizado este tiempo se ajusta el pH, la temperatura y el número de

adiciones de urea hasta alcanzar una relación F/U = 1,05, según lo establecido en el plan de experimentación para cada experimento, durante 90 minutos.

Todas las colas se caracterizaron por espectroscopía infrarroja (FTIR) y por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Además se determinó la viscosidad, densidad, tiempo de gel, así como el formaldehído libre. Para la caracterización de las colas por FTIR se ha empleado un espectrofotómetro Jasco FT/IR 4100, equipado con un sistema de reflexión total atenuada (ATR) Pike, modelo Miracle, con cristal de diamante/ZnSe. Las muestras de las colas se analizaron directamente acumulando un total de 100 barridos para cada muestra. A continuación, como ejemplo ilustrativo, se muestra en la figura 17 el espectro IR de la resina correspondiente al experimento 8 (Tabla 23).

La viscosidad de las colas se determinó en un viscosímetro Brookfield, provisto de una varilla LV3 y la velocidad del motor se fijó a 60 rpm. Para el análisis se utilizaron 200 mL de la cola y todas las lecturas se registraron a una temperatura 20 °C. Las medidas de densidad fueron realizadas con un densímetro Protón a 20 °C. Los ensayos de tiempo de gel se hicieron tomando una alícuota de 2 g de una mezcla formada por 100 g de la cola con 10 mL de una disolución de cloruro amónico al 20 %. La muestra se coloca en un tubo de ensayo, provisto de una varilla metálica, que se introduce en un baño con agua a ebullición, se agita constantemente y se registra el tiempo que tarda en reticular.

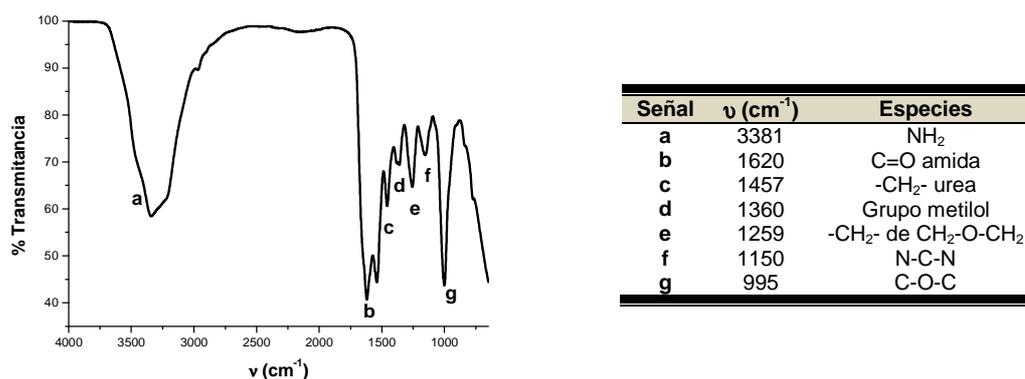


Figura 17. Espectro FTIR de la resina del experimento 8, (Tabla 23).

El formaldehído libre se determinó por la valoración indirecta de las colas con una disolución de cloruro de hidroxilamina. El procedimiento consiste en tomar 5 g de cola y disolverlos en una mezcla formada por 100 mL de agua destilada y 40 mL de etanol, para favorecer la dilución de la cola, y 20 mL de una disolución acuosa de cloruro de hidroxilamina (NH₂OH. HCl) 0,1 M. La disolución se deja reposar durante 10 minutos, para que tenga lugar la reacción entre el formaldehído libre de la cola con el cloruro de hidroxilamina, y se liberen los grupos hidroxilo que reaccionan con parte del HCl que se encuentra en la mezcla. Posteriormente, se valora el exceso de ácido con NaOH 0,1 M, hasta alcanzar el pH del blanco (es decir, la mezcla sin agregar la cola). Las medidas se hicieron por triplicado para cada cola. Para las determinaciones se usó un medidor de pH modelo SB90M5, Symphony VWR, previamente calibrado con disoluciones patrón.

La entalpía de curado de las resinas se determinó por calorimetría diferencial de barrido (DSC) empleando un equipo DSC Q200 TA Instrument, utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min y un intervalo de temperatura de 30 a 180 °C. Las muestras se prepararon a partir de 10 g de cada una las colas y un 2 % de cloruro amónico. Las colas y el catalizador se mezclaron durante 5 minutos a 300 rpm, se tomaron 20 µL de la mezcla que se depositaron en cápsulas

herméticas, luego se determinó el peso de las muestras antes de comenzar el análisis. En la Figura 18 se muestra un ejemplo del termograma obtenido del análisis de la cola del experimento 15 (Tabla 23).

Los resultados de la viscosidad, densidad, tiempo de gel, formaldehído libre y entalpía de curado de las resinas, se muestran en la Tabla 25.

Entre los parámetros que se determinaron, Tabla 25, podemos destacar los valores de la viscosidad y el tiempo de gel, ya que se encuentran dentro del rango requerido en el proceso industrial de la síntesis de las colas UF (250-500 cps y 45-60 s, respectivamente) para ser utilizadas como adhesivos en la fabricación de tableros aglomerados. En cuanto a los valores de entalpía se puede decir que son comparables con los mejores resultados reportados por T. L. Han et al,⁶⁰ e incluso superiores en algunos ensayos, teniendo en consideración que realizan un estudio similar y utilizan la misma metodología para determinar la entalpía por DSC en las colas UF.

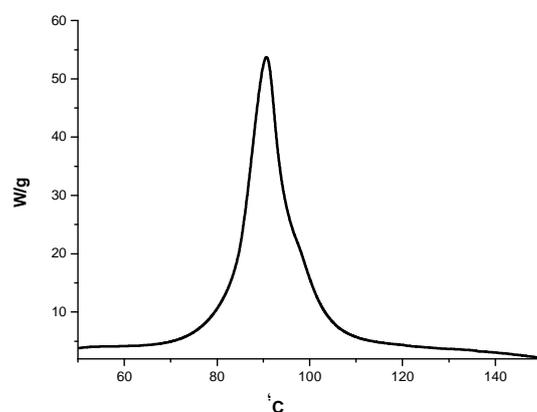


Figura 18. Termograma de la resina 15 (Tabla 23).

⁶⁰ H. Tang Lee, R. N. Kumar, H.D. Rozman, and Wan Rosli wan Daud, *Polym Plast Technol Eng* **2008**, 47, 551.

Tabla 25. Resultados de la viscosidad, densidad, tiempo de gel, formaldehído libre y entalpía de curado de las colas.

Nº experimento	Viscosidad (20 °C)(cps)	Densidad (20 °C) (kg/L)	Tiempo de gel (s)	Formaldehído libre (%)	Entalpía ΔH (J/g)
1	350	1,29	50	0,18	155,4
2	280	1,28	51	0,50	170,0
3	400	1,29	64	0,19	168,2
4	260	1,29	57	0,25	177,0
5	280	1,28	56	0,15	166,4
6	110	1,29	45	0,30	167,5
7	350	1,28	51	0,17	171,4
8	420	1,28	60	0,22	190,0
9	410	1,28	60	0,24	165,2
10	340	1,29	47	0,21	166,2
11	440	1,28	51	0,23	172,4
12	460	1,29	52	0,23	161,4
13	450	1,28	50	0,84	159,6
14	310	1,28	53	0,16	163,2
15	360	1,28	50	0,22	164,3
16	300	1,28	45	0,20	177,7
17	270	1,28	55	0,12	124,7

2.9.1 Aplicación del MSR a la fabricación de los tableros aglomerado.

La fabricación de los tableros aglomerados de partículas requiere dos etapas: encolado de las virutas y prensado. Las partículas de madera que se utilizaron para la elaboración de los tableros estaban constituidas por una mezcla al 50 % de pino silvestre (*Pinus sylvestris*) y pino negral (*Pinus pinaster*), suministrada por INTERBON S.A., que fueron encoladas con las 17 muestras de resinas preparadas en el laboratorio.

Los tableros estaban compuestos por tres capas de partículas: una capa interna formada por virutas gruesas y dos capas externas formadas por virutas finas. Las partículas de madera se secaron previamente hasta alcanzar un 3 % de humedad antes de ser mezcladas con las resinas. El encolado de las virutas con las resinas se realizó en un mezclador rotatorio provisto de un sistema de bombeo de aire presurizado, que atomiza y mezcla la cola, los aditivos y el catalizador sobre las partículas de madera (Figura 19).

Los dos tipos de partículas se encolaron con distintas formulaciones de cola, aditivos y catalizador, tal como se presenta en la Tabla 26. Los tableros están compuestos por un 68 % de virutas gruesas (1.250 g) y un 32 % de virutas finas (600 g). La densidad objetivo es del orden de 630 kg/m^3 y las dimensiones de las muestras de los tableros prensados son: 400 x 400 x 16 mm.

Tabla 26. Formulaciones de encolado de las capas interna y externa.

Formulación	Capa Externa	Capa Interna
Cola (Base seca/madera seca)	10,0 %	7,3 %
Parafina (Base seca/madera seca)	0,25 %	0,35 %
Agua (Agua/Resina base seca)	15 %	-
Catalizador NH_4NO_3 al 50 % (sólido/resina seca)	1 %	4 %

El prensado de los tableros se realizó mediante dos ciclos: un pre-prensado inicial a temperatura ambiente, seguido de un prensado a temperatura elevada. El prensado se llevó a cabo en una prensa piloto, diseñada especialmente en colaboración con el fabricante, (CMR Costruzioni Meccaniche). La máquina está formada por un grupo prensa, compuesto por dos platos de prensado, el cilindro para el movimiento del plato móvil, la estructura sostén y los resguardos, un equipo oleodinámico y un pupitre de programación y control. La Figura 20 muestra el grupo de prensa.

Las condiciones de prensado de los tableros se seleccionaron tras una serie de ensayos en los que se trató de preparar tableros equivalentes a los obtenidos en la línea de producción en continuo. Para ello se emplearon virutas encoladas, finas y gruesas, extraídas del proceso de fabricación y se prepararon tableros en la prensa piloto en diferentes condiciones de temperatura y presión. Los tableros obtenidos se ensayaban en condiciones equivalentes a los tableros de producción y se compararon sus propiedades.



Figura 19. Fotografías del equipo utilizado en el encolado de las partículas de madera.

Las condiciones finales del proceso de preparación de los tableros en la prensa piloto fueron las siguientes:

- Pre-prensado inicial a temperatura ambiente, aplicando una presión de 30 kg/cm^2 , durante 60 segundos.
- Prensado en caliente, a una temperatura de $190 \text{ }^\circ\text{C}$, siguiendo una rampa de presiones: 60 segundos a 45 kg/cm^2 , 30 segundos a 30 kg/cm^2 , 30 segundos a 16 kg/cm^2 , 15 segundos a 7 kg/cm^2 y 15 segundos a 1 kg/cm^2 . La Figura 23 muestra una secuencia de la preparación de los tableros en la prensa piloto.



Figura 20. Prensa piloto.



a)



b)



c)



d)

Figura 21. Secuencia de prensado de los tableros: a) Dosificación manual de viruta encolada; b) Introducción del molde a la prensa; c) Aspecto tras el pre-prensado del tablero; d) Tablero final.

La caracterización de los tableros (Tabla 27), se realizó siguiendo los ensayos acordes con los estándares europeos para evaluar las propiedades físico-mecánicas de los tableros aglomerados de madera: densidad (UNE-EN 323),⁶¹ cohesión interna (UNE-EN 319),⁶² resistencia y módulo de elasticidad en flexión (UNE-EN 310)⁶³ y la determinación del contenido en formaldehído según el método del perforador (UNE-EN 120).²⁴

Los tableros realizados con todas las colas satisfacen prácticamente todas las especificaciones recogidas en la norma *UNE-EN 312. Tableros de partículas*.²³ *Especificaciones*: resistencia a la flexión ($> 11 \text{ N/mm}^2$), módulo de elasticidad ($> 1.600 \text{ N/mm}^2$), cohesión ($> 0,35 \text{ N/mm}^2$) y contenido en formaldehído ($\leq 8 \text{ mg/100 g}$ de tablero seco).

Tabla 27. Caracterización de los tableros.

Nº experimento	Densidad (kg/m ³)	Flexión (N/mm ²)	Módulo de Elasticidad (N/mm ²)	Cohesión Interna (N/mm ²)	Contenido formaldehído (mg /100 g de tablero seco)
1	685	15,4	2428	0,46	2,7
2	644	14,4	2312	0,46	2,8
3	590	10,4	1871	0,62	3,2
4	648	12,5	2161	0,52	2,3
5	654	14,0	2413	0,66	2,6
6	667	12,2	2078	0,67	3,9
7	681	15,5	2481	0,50	3,2
8	639	13,1	2342	0,57	3,1
9	664	12,0	1883	0,66	2,5
10	668	14,1	2220	0,56	2,2
11	665	12,1	2012	0,60	2,6
12	663	13,3	2090,	0,50	4,0
13	611	13,0	1861	0,47	4,3
14	642	13,4	2133	0,56	3,3
15	633	15,6	2322	0,58	3,6
16	662	16,6	2602	0,55	3,6
17	651	12,5	2104	0,69	3,0

⁶¹ UNE-EN 323. Versión oficial EN 323:1993. *Tableros derivados de la Madera. Determinación de la densidad*. AENOR. Madrid.

⁶² UNE-EN 319. Versión oficial EN 319:1993. *Tableros de partículas y tableros de fibras. Determinación de la resistencia a la tracción perpendicular a las dos caras del tablero*. AENOR. Madrid.

⁶³ UNE-EN 310. Versión oficial EN 310:1993. *Tableros derivados de la madera. Determinación del módulo de elasticidad en flexión y de la resistencia a la flexión*. AENOR. Madrid.

La validación del diseño DCC propuesto y el análisis del plan de experimentación, para determinar el contenido de formaldehído y la cohesión interna en los tableros fabricados con las colas, se realizaron utilizando modelos de regresión múltiple y método de mínimos cuadrados aplicados en MSR, mediante el programa Nemrodw.

Se observaron los valores del máximo de la función de varianza (*d máx.*), los coeficientes de varianza y los factores de inflación del diseño (Tabla 28) antes de avanzar a la fase experimental, para verificar que estos eran adecuados y se ajustaban a lo descrito en la bibliografía.

El valor de la (*d máx.*) y los valores de la varianza asociadas a los coeficientes son menores que uno, mientras que los factores de inflación son igual a uno. Además, los valores de la función de varianza (*dU*) de los experimentos (Tabla 29) son menores que uno, por lo que todas estas observaciones nos indican que el diseño DCC es válido para estimar con precisión los coeficientes del modelo propuesto.

Tabla 28. Valores del máximo de la función de varianza, coeficientes de varianza y factores de inflación.

Modelo	<i>d máx.</i>	Coeficientes	Coeficientes de varianza/ Factor de inflación
Y= b0 + b1*X1+		b0	0,33
b2*X2+		b1	0,08/1,00
b3*X3+		b2	0,08/1,00
b11(X1*X1)+		b3	0,08/1,00
b22(X2*X2)+	0,72	b11	0,13/1,01
b33(X3*X3)+		b22	0,13/1,01
b12(X1*X2)+		b33	0,13/1,01
b13(X1*X3)+		b12	0,12/1,00
b23(X2*X3)		b13	0,12/1,00
		b23	0,12/1,00

La Tabla 30 muestra los resultados del contenido en formaldehído y la cohesión interna de los tableros fabricados, en relación con las condiciones de síntesis de las colas empleadas.

Tabla 29. Valores de la función de varianza de los experimentos.

Nº de experimento	Valor de la función de varianza (<i>dU</i>)
1	0,72
2	0,72
3	0,72
4	0,72
5	0,72
6	0,72
7	0,72
8	0,72
9	0,28
10	0,28
11	0,28
12	0,56
13	0,56
14	0,56
15	0,56
16	0,56
17	0,56

Para corroborar que los datos experimentales se ajustaban adecuadamente al modelo de regresión múltiple, se realizó previamente un análisis de residuos. En los datos experimentales de la segunda adición de urea se detectaron dos datos atípicos que fueron eliminados, por encontrarse fuera del intervalo establecido en los residuos estudentizados para considerarse normales,⁵⁷ los experimentos que se descartaron en ambos casos fueron el 16 y 17 de la Tabla 30.

Descartados los datos anómalos en los datos experimentales, se volvieron a evaluar los valores del máximo de la función de varianza, los coeficientes de varianza y los factores de inflación del diseño (Tabla 31). En cuanto a los valores de los coeficientes de varianza y factores de inflación, son menores e igual o próximos a uno, por tanto se mantienen los mismos criterios discutidos en el análisis inicial; mientras que el valor del máximo de la función de varianza es dos, valor que estadísticamente se considera un valor elevado.

Tabla 30. Resultados de los experimentos del DCC, segunda adición de urea.

Nº experimento	pH	Nº de adiciones	T °C	Contenido de formaldehído mg/100 g de tablero seco	Cohesión N/mm ²
1	7,8	6	60	2,7	0,46
2	7,2	2	40	2,8	0,46
3	7,8	2	60	3,2	0,62
4	7,8	6	40	2,3	0,52
5	7,2	6	60	2,6	0,66
6	7,2	6	40	3,9	0,67
7	7,2	2	60	3,2	0,50
8	7,8	2	40	3,1	0,57
9	7,5	4	50	2,5	0,66
10	7,5	4	50	2,2	0,56
11	7,5	4	50	2,6	0,60
12	7,5	4	64	4,0	0,50
13	7,5	4	36	4,3	0,47
14	7,9	4	50	3,3	0,56
15	7,1	4	50	3,6	0,58
16	7,5	7	50	3,6	0,55
17	7,5	1	50	3,0	0,69

Tabla 31. Valores del máximo de la función de varianza, coeficientes de varianza y factores de inflación.

Modelo	<i>d</i> máx.	coeficientes	Coeficientes de varianza/ Factor de inflación
Y= b0 + b1*X1+		b0	0,33
b2*X2+		b1	0,08/1,00
b3*X3+		b2	0,12/1,00
b11(X1*X1)+		b3	0,08/1,00
b22(X2*X2)+	2,08	b11	0,21/1,33
b33(X3*X3)+		b22	0,37/1,40
b12(X1*X2)+		b33	0,21/1,33
b13(X1*X3)+		b12	0,12/1,00
b23(X2*X3)		b13	0,12/1,00
		b23	0,12/1,00

Estos valores del máximo de la función de varianza se encuentran localizados, en los puntos experimentales que se eliminaron, como se observa en la Tabla 32.

En la Tabla 33, se observan los *p-valores* de la significación del modelo y del fallo de ajuste procedentes del ANOVA, para cada respuesta. El *p-valor* de significación del modelo es significativo, mientras que el del fallo de ajuste no lo es, por lo que el modelo propuesto es capaz de explicar la varianza de las respuestas y no hay fallo de ajuste.⁵⁴

Tabla 32. Valores de la Función de varianza de los experimentos.

Nº de experimento	Valor de la función de varianza (<i>dU</i>)
1	0,79
2	0,79
3	0,79
4	0,79
5	0,79
6	0,79
7	0,79
8	0,79
9	0,28
10	0,28
11	0,28
12	0,66
13	0,66
14	0,66
15	0,66
16	2,08
17	2,08

Tabla 33. Valores de significación del modelo y del fallo de ajuste, para cada respuesta procedentes del ANOVA.

Respuesta (Segunda adición de urea)	Fuente de variación	<i>p</i> -valor
Contenido de formaldehído	Significación del modelo	0,0034
	Fallo de ajuste	0,2290
Cohesión Interna	Significación del modelo	0,0389
	Fallo de ajuste	0,7390

También, se evaluaron los coeficientes de determinación (R^2), como se muestra en la Tabla 34. Los valores señalan que existe una buena correlación entre el modelo y los datos experimentales, además el modelo es capaz de explicar en un 91 % la variabilidad de las respuestas.

Tabla 34. Coeficientes de determinación (R^2).

Respuesta	R^2
Contenido de formaldehído	0,91
Cohesión interna	0,91

Se revisaron los residuos, para detectar la presencia de datos anómalos, en los datos experimentales que se procesaron, para realizar el análisis del ANOVA y los coeficientes de determinación. Para ello, se observaron la distribución y los valores de los residuos estudentizados (Figura 22) y se determinó que existe una

distribución aleatoria de los residuos y que se encuentran dentro del intervalo admisible, para considerar que no existen datos atípicos.⁵⁷

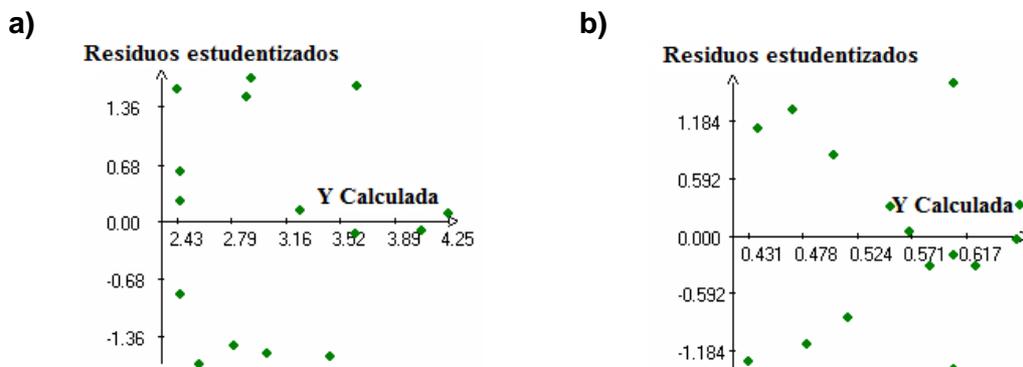


Figura 22. Gráficas de los residuos estudentizados frente a la respuesta predicha. Segunda adición de urea. (a) Contenido de formaldehído y (b) cohesión interna.

También se realizó el análisis de las estimaciones y la significación estadística de los coeficientes, para determinar cómo influyen las variables de estudio (pH, número de adiciones y temperatura) y sus interacciones en cada una de las respuestas. En la Tabla 35, se puede observar que en la segunda adición de urea, para la respuesta contenido de formaldehído, no influyen las variables, pero sí las interacciones (pH-pH, N° de adiciones-N° de adiciones y temperatura-temperatura) por tener valores de significación inferior al 5 %. En la respuesta cohesión interna tampoco influyen las variables, solo influyen las interacciones (temperatura-temperatura) y (pH-N° de adiciones), también por tener valores de significación inferior al 5 %. Es por ello que la elección del modelo de segundo orden para los ensayos de la segunda adición de urea fue acertada, porque se puede apreciar que algunas interacciones de las variables tienen incidencia en las respuestas.

La Figura 23, presenta el análisis de las superficies de respuesta generadas para el contenido de formaldehído y la cohesión interna en la etapa de la segunda adición de urea, manteniendo una condición fija de temperatura de 50 °C. Se observa que las tendencias de las curvas de nivel de las respuestas son diferentes,

por tanto se puede considerar que las respuestas entran en conflicto es decir que el área donde se alcanza el mínimo contenido de formaldehído es distinta a la zona donde se logra una mayor cohesión interna (áreas sombreadas).

Tabla 35. Estimaciones y significación estadística de los coeficientes.

Coeficientes	Contenido de formol			Cohesión Interna		
	Factor Inflación	Desviación típica	Significación %	Factor Inflación	Desviación típica	Significación %
b1 ^(a)	1,0	0,1	20,4	1,0	0,1	34,8
b2 ^(b)	1,0	0,1	37,9	1,0	0,1	23,0
b3 ^(c)	1,0	0,1	51,1	1,0	0,1	31,1
b11	1,3	0,1	1,8	1,3	0,1	38,0
b22	1,4	0,2	0,7	1,4	0,1	12,0
b33	1,3	0,1	0,2	1,3	0,1	0,9
b12	1,0	0,1	9,7	1,0	0,1	0,4
b13	1,0	0,1	19,3	1,0	0,1	74,6
b23	1,0	0,1	17,2	1,0	0,1	23,0

^(a) variable1: pH, ^(b) variable 2: N° de adiciones y ^(c) variable 3: T °C

Esto está de acuerdo con lo indicado por múltiples autores que, de una forma empírica, concluyen que cuando se disminuye el contenido de formaldehído se produce una pérdida de propiedades mecánicas, especialmente de la cohesión interna.

También se realizó el análisis del camino óptimo de las respuestas: contenido de formaldehído y cohesión interna, de la segunda adición de urea, para determinar las condiciones óptimas para lograr un mínimo contenido de formaldehído y una máxima cohesión. De esta manera, al comprobar las variables podemos confirmar que las respuestas entran en conflicto, como efectivamente se verificó.

La Figura 24 muestra las gráficas de las respuestas óptimas (a) contenido de formaldehído y (c) cohesión interna. El dominio experimental se indica en abscisas en forma de niveles reales. El mínimo contenido de formaldehído se encuentra a una distancia de 1,4 en la curva de minimización mientras que la máxima cohesión interna a una distancia de 1,4 en la curva de maximización. En las gráficas (b) y (d) se presentan las coordenadas del camino óptimo para cada

factor (pH, número de adiciones y temperatura) en modo de variables codificadas del dominio experimental de las curvas (a) y (c). Las coordenadas para obtener una mínima emisión de formaldehído en variables naturales son: pH: 7,55; número de adiciones; 4; y una temperatura de 54 °C. En cambio las condiciones para obtener una máxima cohesión interna son: pH: 7,24, número de adiciones: 6 y T= 50 °C.

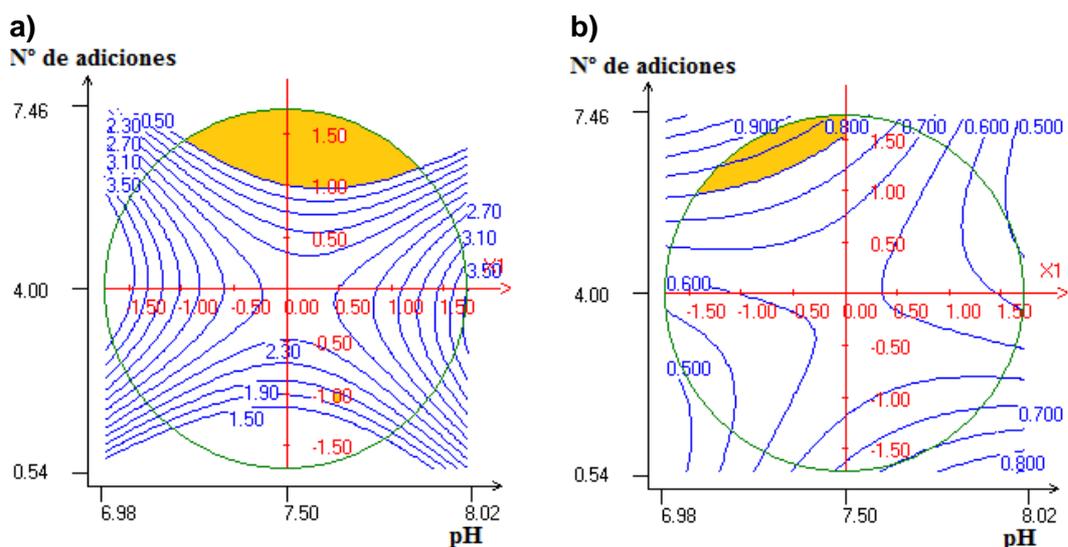


Figura 23. Variación de la respuesta (condición fija de 50 °C). (a) Contenido de formaldehído y (b) Cohesión interna.

Por consiguiente fue necesario establecer una estrategia para poder optimizar ambas respuestas, conocida como función de deseabilidad⁵⁴. Por ello se establece una región de compromiso para cada respuesta a través de una función de deseabilidad individual (Figura 25), con la finalidad de generar una superficie de respuesta que unifique los criterios establecidos en las funciones de deseabilidad individuales, lo que se conoce como deseabilidad global. Las funciones individuales se establecieron según los criterios de los investigadores, considerando las especificaciones estándares, establecidas para el contenido de formaldehído y la cohesión interna, recogidas en la norma *UNE-EN 312*.

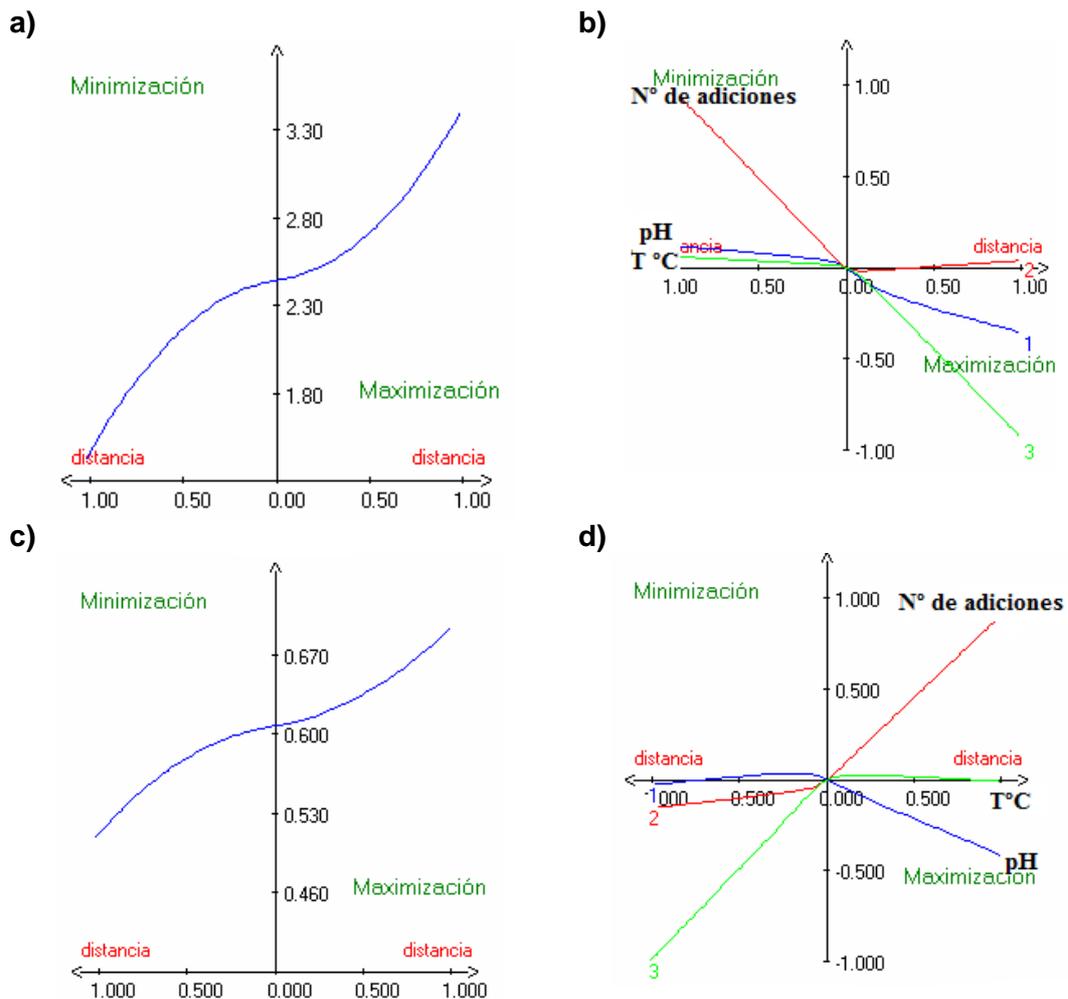


Figura 24. Análisis del camino óptimo. (a) y (c) gráficas de la respuesta óptima, (b) y (d) gráficas de las coordenadas del camino óptimo. (a) y (c) Contenido en formol. (b) y (d) Cohesión interna.

La función de deseabilidad depende del peso o importancia asignada a cada variable por parte del investigador: $D(\hat{y}(x)) = (d_1^{\omega_1} x d_2^{\omega_2} x \dots x d_s^{\omega_s})^{1/\omega}$, $\omega = \omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_s$. En nuestro caso se asignó el mismo peso a todas las respuestas ($\omega_1 = \omega_2 = 1$), es decir, tienen la misma importancia.

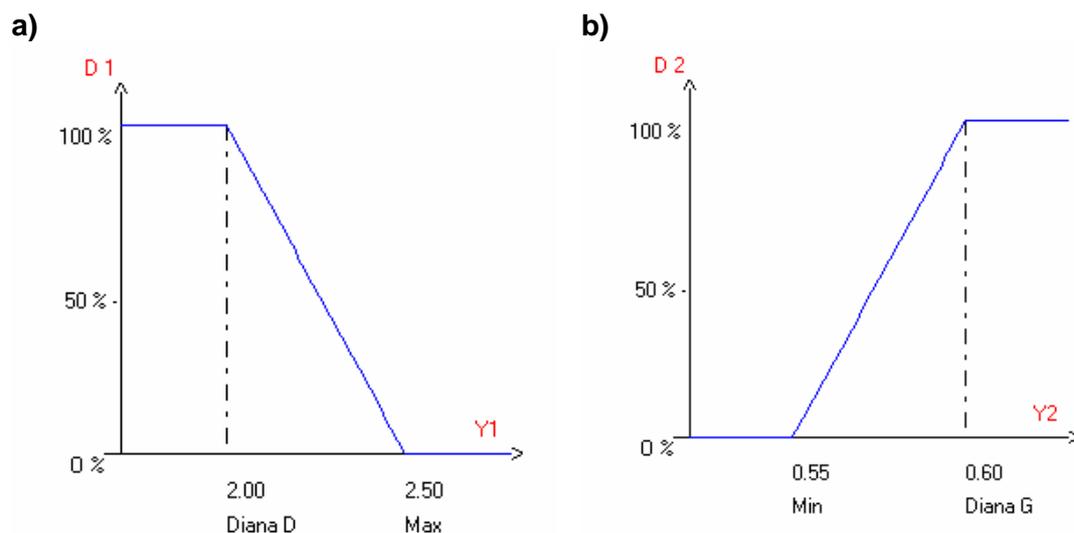


Figura 25. Funciones de Deseabilidad individuales. (a) Función de deseabilidad del contenido de formaldehído y (b) Función de deseabilidad de la cohesión interna.

En la Tabla 36, se muestran las coordenadas del máximo de deseabilidad dentro de la región experimental, que fueron generadas por el programa mediante una serie de cálculos que realiza basándose en las deseabilidades individuales, en las cuales se indican las condiciones óptimas de pH, número de adiciones y temperatura para la segunda adición de urea en la síntesis de las resinas UF.^{64,65}

Tabla 36. Coordenadas del máximo de deseabilidad en la región experimental.

Variable	Coordenada codificada	Coordenada real	% Deseabilidad global máxima.
pH	0,51	7,6	100 %
Nº de adiciones	0,98	2	
T °C	0,46	50,7	

La Figura 26, muestra las superficies de respuesta generadas en función de la deseabilidad global (manteniendo una condición fija de temperatura de 50,7 °C). Las curvas de nivel señalan la variación de la deseabilidad [Figura 26(a)]. La región

⁶⁴ P. Estévez, S. Vallejos, H. El Kaoutit, M. Trigo-López, F. Serna, F. García, J. L de la Peña, J.M. García Pérez, Abstracts Book, XVI French-Spanish Meeting of Organic Chemistry, p 32, Burgos, 2011.

⁶⁵ P. Estévez, S. Vallejos, H. El Kaoutit, M. Trigo-López, F. Serna, F. García, J. L de la Peña, J.M. García Pérez, Abstracts Book, European Polymer Congress 2011 and XII Congress of the Specialized Group of Polymer, p 717, (ISBN: 978-84-694-3124-5), Granada, 2011.

sombreada de color amarillo indica la zona de mayor grado de deseabilidad posible que se puede alcanzar en la región experimental. Este área se puede corroborar y visualizar también en la grafica de la Figura 26 (b), que se representa la función de deseabilidad global en 3D.

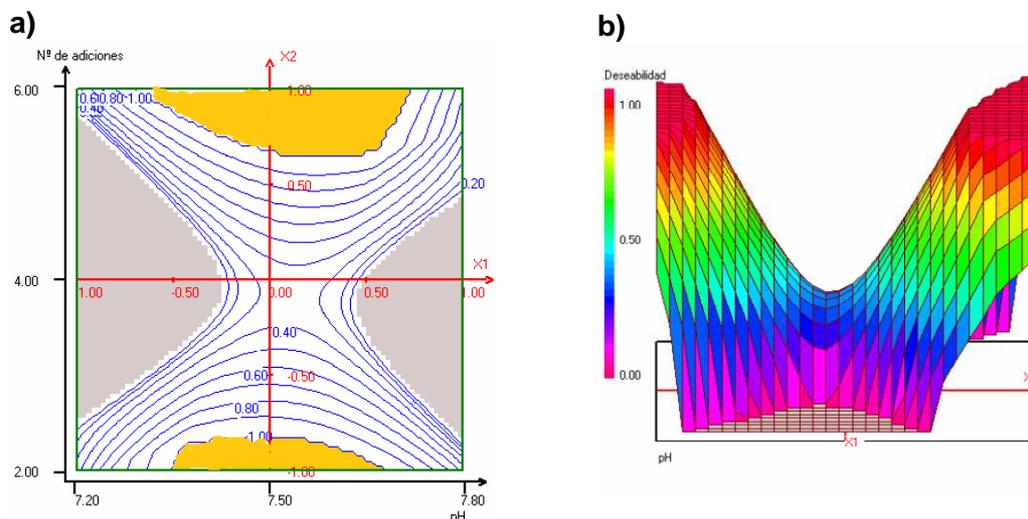


Figura 26. Función de Deseabilidad Global (condición fija 50,7 °C). (a) Representación en 2D de la función de deseabilidad global y (b) representación en 3D de la función de deseabilidad global.

Los valores de las coordenadas del máximo, no se encuentran dentro de las regiones con un valor elevado de la función de varianza, como se muestra en la Figura 27, (región sombreada). En la gráfica se indica el valor de la función de varianza ($d_{máx.} = 0,8$), correspondiente a la ubicación de las variables donde se logra la mayor deseabilidad. El valor es menor que uno, por tanto hay buena predicción de las respuestas.

Analizando las condiciones del máximo de deseabilidad se observa que, en lo que se refiere al número de adiciones, coincide con lo descrito por Pizzi *et al*^{18,66,67} y Kumar *et al*,^{51, 52}. Así sucesivas adiciones de urea incrementan la calidad de la cohesión y reducen significativamente la emisión de formaldehído. Con

⁶⁶ C. Soulard, C. Kamoun, A. Pizzi, J Appl Pol Sci **1999**, 72, 277.

⁶⁷ A. Pizzi, L. Lipschitz, J. Valenzuela, Holzforchung **1994**, 48, 254.

respecto a la temperatura; el resultado está de acuerdo con lo publicado por Kim⁵⁹ que pone de manifiesto que a temperaturas bajas la migración de grupos hidroximetileno se realiza de forma gradual, evitando que aumente considerablemente la cantidad de grupos metilolurea libres, responsables también del incremento de la emisión de formaldehído.

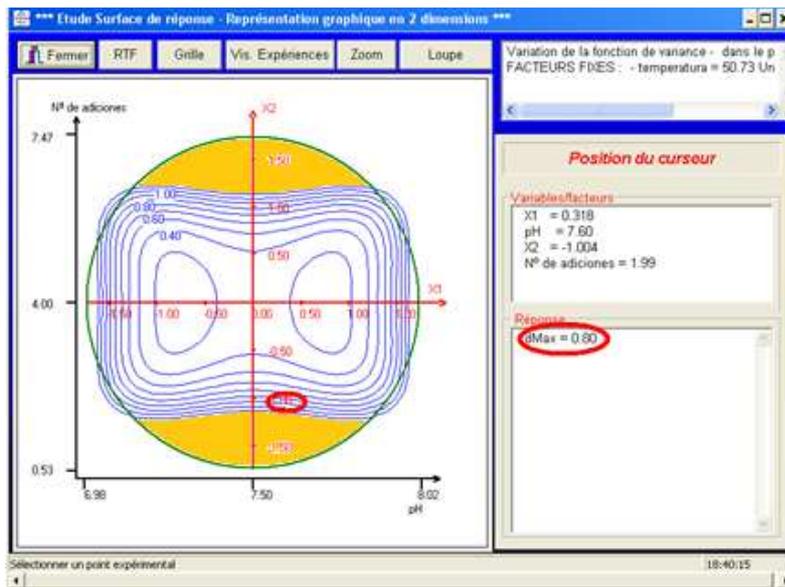


Figura 27. Variación de la función de la varianza. (Temperatura fijada a 50,7 °C).

La función de deseabilidad como procedimiento de optimización a través del diseño de experimentos DCC de segundo orden, y la caracterización de los tableros realizados con las resinas sintetizadas en el laboratorio fueron las estrategias adecuadas, en el análisis multirespuesta, para conseguir las condiciones óptimas. El contenido de formaldehído y la cohesión interna se encuentran regidos por especificaciones estándar, permitiendo establecer criterios *a priori*, que fueron descritos en las funciones de deseabilidad individuales y así conseguir el máximo de deseabilidad.

2.10 Escalado de la síntesis de la resina.

Una vez determinadas las condiciones óptimas de cada una de las etapas de la síntesis de las resinas, se procedió a escalar el proceso a un volumen de 5 litros, con miras a realizar una prueba piloto a escala industrial. Para ello se utilizaron inicialmente las condiciones determinadas en la reacción de metilolación, condensación ácida y del punto central en la segunda adición de urea, antes de aplicar las condiciones óptimas conseguidas a través del análisis de la deseabilidad. Esta decisión se debe a que experimentalmente se obtuvieron los mejores resultados en el contenido de formaldehído y en las propiedades de los tableros considerando que se realizaron tres réplicas y de forma aleatoria. Se llevó a cabo un seguimiento mediante FTIR durante todas las etapas de la síntesis, para observar la evolución de las bandas de los grupos funcionales característicos de este tipo de adhesivos. Además se caracterizó y evaluó el comportamiento de la cola durante un período de dos meses, mediante la fabricación y caracterización de tableros.

La síntesis se llevó a cabo en un matraz de 5 litros, provisto de agitación mecánica y termómetro digital. En primer lugar se adicionaron 2.748,9 g de formourea, se añadieron 763,8 g de agua, para fijar un contenido de sólidos en un 65 %, aproximadamente, y se ajustó el pH a 8,65 con una disolución acuosa de NaOH al 20 %. A continuación se calentó la mezcla de reacción hasta 70 °C, con agitación constante. Alcanzada la temperatura se disolvieron 777,9 g de urea, para obtener una relación molar de F/U de 2,19 y se mantuvo la reacción durante 30 minutos. Transcurrido el tiempo se incrementó la temperatura hasta 85 °C, se ajustó el pH a 4,8 con una disolución acuosa de ácido fórmico al 30 %, y se incrementó la temperatura a 94 °C. La reacción se mantuvo durante 35 minutos. A continuación se ajustó el pH a 7,5 con una disolución acuosa de NaOH al 20 %, la temperatura se rebajó a 50 °C y se agregaron cuatro fracciones sucesivas de urea (382,5 g cada una), hasta alcanzar una relación F/U = 1,05. La reacción se

mantuvo durante 90 minutos desde la primera adición, dejando un intervalo de 22,5 minutos entre cada adición.

Las muestras para el seguimiento por FTIR de la síntesis de la cola, se tomaban a medida que la reacción iba progresando, se enfriaban inmediatamente a una temperatura de 4 °C, con objeto de detener la reacción, y a continuación se obtenía el espectro de infrarrojo utilizando un espectrofotómetro Jasco FT/IR 4100, equipado con un sistema de reflexión total atenuada (ATR) Pike, modelo Miracle, con cristal de diamante/ZnSe. En todos los casos se acumularon un total de 100 barridos para cada una de las muestras ensayadas.⁶⁸

En la Figura 28 se muestran los espectros de la formourea de partida, junto con los de las muestras tomadas durante la etapa de metilolación alcalina, a partir de la adición de la urea.

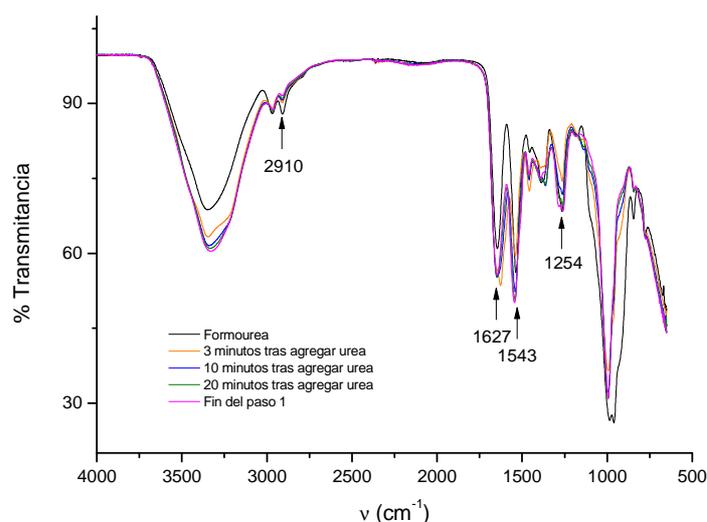


Figura 28. Espectros infrarrojos de la formourea de partida y muestras del proceso durante la reacción de metilolación alcalina (paso 1), después de agregar la urea.

⁶⁸ F. Serna, P. Estévez, S. Vallejos, J.M. García, F. García, *Tendencias en Adhesión y Adhesivos*, Vol. 4, páginas 81-97, (ISBN: 978-84-88734-08-2), San Sebastián, 2011.

Se puede observar la disminución progresiva de la banda que aparece a 2.910 cm^{-1} asignada a la vibración de tensión asimétrica de los grupos metilol ($-\text{CH}_2\text{-OH}$), cuya presencia es muy elevada en la formourea de partida, debido a la existencia de formaldehído sin reaccionar. La banda a 2.910 cm^{-1} va disminuyendo porque los grupos metilol van reaccionando para convertirse en enlaces metileno y metiléneter. En el espectro correspondiente a la masa de reacción al cabo de tres minutos tras la adición de urea, se aprecia una banda que aparece a 1.627 cm^{-1} , que corresponde a los grupos $-\text{CONH}_2$ sin reaccionar. Esta banda desaparece rápidamente a medida que se produce la reacción y simultáneamente se aprecia el incremento de la banda a 1.543 cm^{-1} que corresponde a la deformación del enlace N-H en amidas secundarias junto con la de tensión del enlace C-N (Amida II) en los derivados de la urea. Igualmente se observa un incremento en las bandas que aparecen entre 1.250 y 1.350 cm^{-1} que se asignan a vibraciones de grupos metileno ($-\text{CH}_2-$). Con la información suministrada por la espectroscopía infrarroja no podemos determinar si se trata de enlaces aminometileno entre grupos urea ($\text{N-CH}_2\text{-N}$) o de enlaces metiléneter ($-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$). Sin embargo, algunos autores han demostrado mediante MALDI-TOF y ^{13}C RMN, que en esta etapa de la reacción predominan los metilenos correspondientes a enlaces metiléneter, debido al exceso de formaldehído y a las condiciones alcalinas de la reacción.⁶⁹ En lo que se refiere a las modificaciones que se detectan a números de onda más bajos, destacan el desplazamiento de la vibración de flexión del enlace C-H, que aparece a 988 cm^{-1} , en el espectro de la disolución de formol, mientras que en la formourea aparece a 992 cm^{-1} , y en la muestra correspondiente al final de la adición aparece a 995 cm^{-1} ; y la disminución de la absorción de la banda que aparece a 963 cm^{-1} .

En la Figura 29 se observa la evolución de los espectros de FTIR de la reacción de condensación una vez que se modifica el pH a un medio ácido.

⁶⁹ A. Depress, A. Pizzi, H. Pash, H.A Kandelbauer. *J Appl Polym Sci* **2007**, 106, 1106.

También se incluye el espectro FTIR tras la neutralización, que se lleva a cabo una vez transcurrido el proceso de condensación.

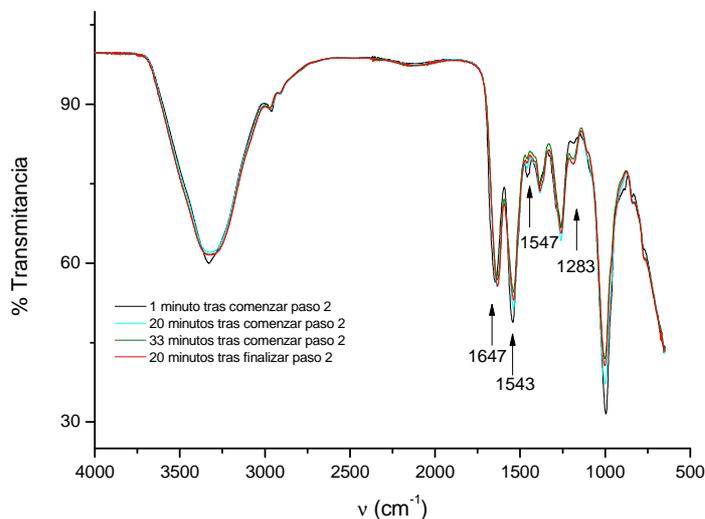


Figura 29. Espectros infrarrojos de la etapa de condensación ácida (paso 2).

Los cambios que se producen en la etapa de condensación no resultan especialmente detectables mediante FTIR. Durante el avance del proceso se modifica ligeramente la banda de vibración de tensión del grupo carbonilo de la urea, que se desplaza desde 1.647 cm^{-1} a 1.634 cm^{-1} y también la que aparecía a 1.543 cm^{-1} sufre un ligero desplazamiento a 1.538 cm^{-1} . Tal como se ha comentado anteriormente, en la etapa de condensación en medio ácido se produce una reorganización de los enlaces metiléneter de forma que se generan enlaces metileno y se desprende formaldehído, que puede reaccionar con urea, con oligómeros de urea-formol para dar de nuevo lugar a grupos metilol, o permanecer como formaldehído libre. Así, se aprecia un ligero incremento de la banda que aparece a 1.634 cm^{-1} junto con una disminución de la correspondiente a 1.538 cm^{-1} . La banda que aparece a 1.457 cm^{-1} , asignada a la deformación de los grupos $\text{-CH}_2\text{-OH}$ anclados a moléculas de urea, decrece como consecuencia del proceso de condensación. En la zona comprendida entre 1.250 y 1.350 cm^{-1} , asignada a

vibraciones de grupos metileno ($-\text{CH}_2-$), se aprecia una disminución de la banda que aparece a 1.283 cm^{-1} , junto con un incremento de la correspondiente a 1.260 cm^{-1} . Esta situación se aprecia más claramente en la Figura 30, que muestra una ampliación de los espectros correspondientes a las muestras tomadas al final del proceso de adición y al final del proceso de condensación.

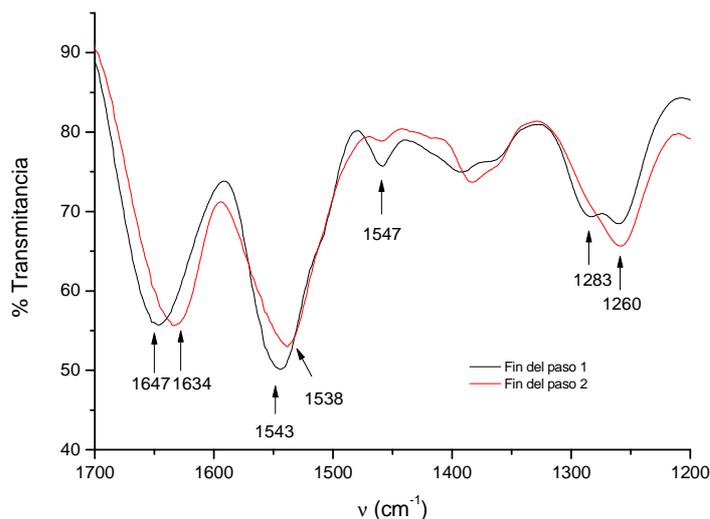


Figura 30. Ampliación de los espectros de las etapas de adición (paso 1) y de condensación (paso 2).

En nuestro proceso de síntesis, la denominada segunda adición de urea se realizó en cuatro etapas. Se tomaron muestras al cabo de tres minutos tras cada adición parcial de urea y una vez transcurridos 22,5 minutos tras cada adición parcial. La Figura 31 recoge los espectros correspondientes a las cuatro etapas de adición, una vez transcurridos tres minutos, junto con el espectro del producto al final de la etapa de condensación. A partir de esta serie de espectros se observa la evolución en una serie de bandas. Así, la banda correspondiente al grupo carbonilo de la urea experimenta un nuevo desplazamiento del máximo de transmitancia desde 1.634 cm^{-1} hasta 1.621 cm^{-1} , mientras que la asignada a la amida II se mantiene en 1.538 cm^{-1} . A 1.457 cm^{-1} se produce un incremento de la transmitancia que está relacionado con la deformación de los grupos $-\text{CH}_2-\text{OH}$

anclados a moléculas de urea. Tanto la banda a 1.360 cm^{-1} , que se asigna a la tensión asimétrica de los enlaces N-C-N del grupo carbonilo de la urea, como la banda a 1.150 cm^{-1} , asignada a los enlaces C-O-C, también incrementan su intensidad.

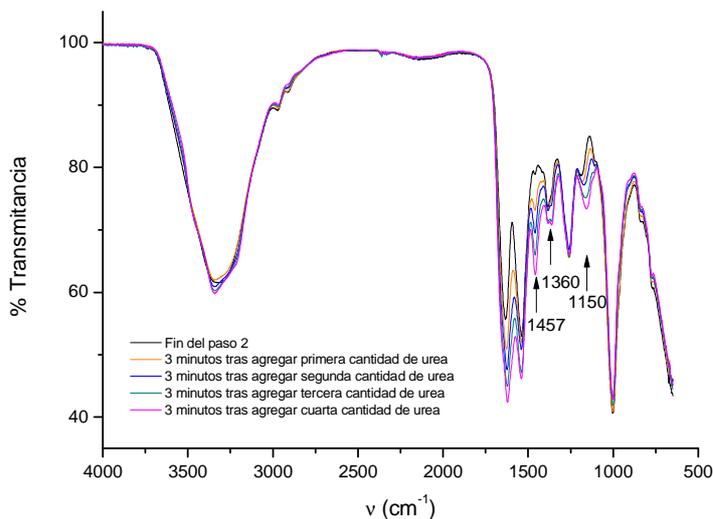


Figura 31. Espectros infrarrojos de muestras tomadas a los tres minutos tras las cuatro etapas de adición de urea, junto con el espectro del final de la etapa de condensación.

La Figura 32 recoge los espectros correspondientes a las cuatro etapas de adición de urea, una vez transcurridos veintidós minutos, junto con el espectro de la resina final. La evolución de las bandas es muy similar a la ya comentada en la Figura 31.

La Figura 33 muestra los espectros completos de la formourea, el del producto obtenido al final del primer paso de la síntesis, correspondiente a la reacción de adición, el del producto que se obtiene tras la reacción de condensación y el espectro del adhesivo final, tras las adiciones parciales de urea para ajustar la relación F/U.

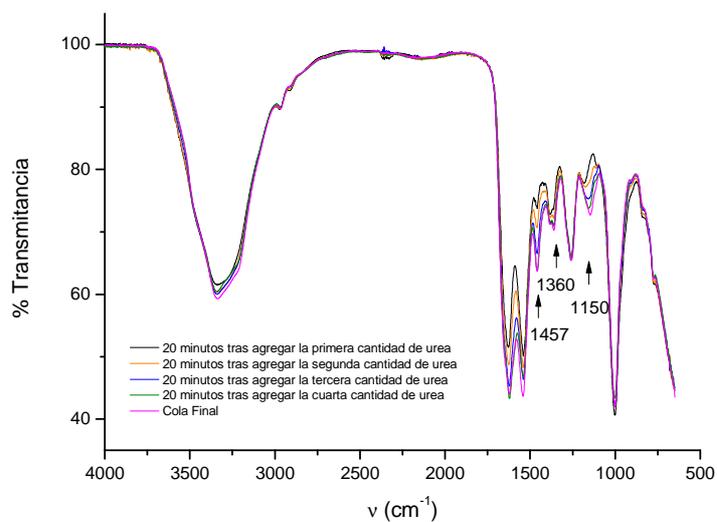


Figura 32. Espectros infrarrojos de muestras tomadas a los 20 minutos tras las cuatro etapas de adición de urea, junto con el espectro de la cola final.

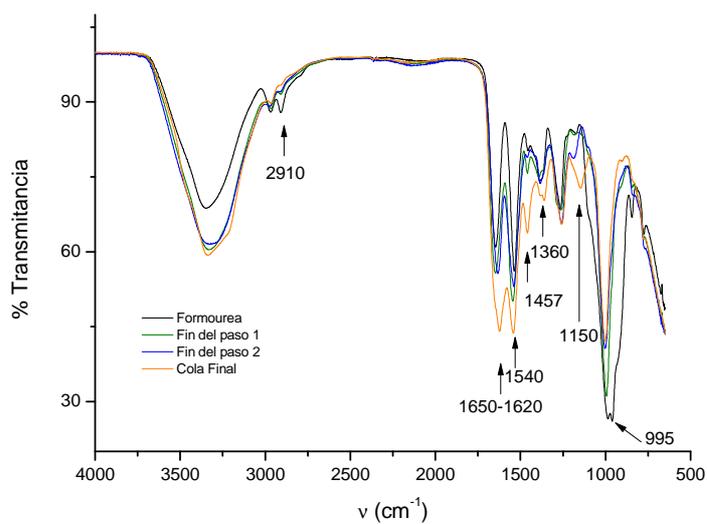


Figura 33. Espectros infrarrojos de la formourea de partida, el producto final de la reacción de adición de urea, el producto final de la etapa de condensación y la cola resultante del proceso de síntesis.

A partir de estos espectros se pueden apreciar diferencias importantes en amplias zonas del espectro infrarrojo. Así, el pico que aparece a 2.910 cm^{-1} va disminuyendo a medida que se van llevando a cabo las diferentes etapas de la reacción. Esta banda se asigna a la tensión asimétrica de los grupos metilol ($-\text{CH}_2-\text{OH}$), cuya presencia es muy elevada en la formourea de partida, debido a la existencia de formaldehído sin reaccionar. La banda a 2.910 cm^{-1} va disminuyendo porque los grupos metilol reaccionan para convertirse en enlaces metileno ($-\text{CH}_2-$) y metiléneter ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$). Otro cambio interesante se produce en las bandas situadas sobre $1.650-1.620$ y 1.540 cm^{-1} . Estas bandas se asignan tradicionalmente a la tensión del enlace $\text{C}=\text{O}$ (Amida I) y a la deformación del enlace $\text{N}-\text{H}$ en amidas secundarias, junto con la de tensión del enlace $\text{C}-\text{N}$ (Amida II), respectivamente. La relación entre los porcentajes de transmisión de estas bandas es diferente a lo largo de los pasos presentados en los espectros. Al final de la reacción, tras el segundo bloque de adiciones de urea, tenemos un mayor contenido en grupos $-\text{CONH}_2$ sin reaccionar que trae como consecuencia que la banda a 1.621 cm^{-1} presente el mayor porcentaje de transmisión. Finalmente, la banda que aparece a 995 cm^{-1} se asigna a la vibración de tensión en los enlaces $\text{C}-\text{O}$ de los metiloles. Esta banda experimenta un incremento en la reacción de adición y posteriormente disminuye por la evolución de estos enlaces a enlaces metileno y metiléneter.

A partir de los comentarios anteriores se concluye que la comparación de los espectros FTIR de las muestras de las diferentes etapas de la reacción de síntesis de una cola de urea-formol optimizada, permite realizar un seguimiento cualitativo de la reacción. Aunque esta técnica no es capaz de precisar la distribución y la estructura de todas las especies presentes en el medio de la reacción, se trata de una tecnología de aplicación muy sencilla, especialmente con ATR, que permite deducir la evolución de la distribución de los grupos principales de las diferentes especies moleculares.

La caracterización de la cola se realizó a través de las medidas de la densidad, viscosidad y tiempo de gel, siguiendo las mismas condiciones y metodología utilizada con las colas sintetizadas en laboratorio. El pH final de la resina se determinó a 20 °C, mediante un medidor de pH modelo SB90M5, Symphony VWR, previamente calibrado con soluciones estándares. En la Tabla 37 se presentan los resultados de la caracterización de la cola a los 10, 20 y 60 días, después de la síntesis.

Tabla 37. Caracterización de la resina a los 10, 20 y 60 días después de su síntesis.

Tiempo	Densidad a 20 °C (kg/L)	Viscosidad a 20°C (cps)	Tiempo de gel (s)	pH
10 días	1,283	210	54	7,3
20 días	1,285	220	54	7,1
60 días	1,285	480	54	7,0

Los resultados de la caracterización de la cola son buenos desde el punto de vista de la estabilidad con respecto al tiempo, ya que los parámetros no varían en gran medida, excepto la viscosidad a los 60 días que se duplica; aún así mantiene en un nivel tecnológico aceptable, lo cual concuerda con lo descrito por Kim et al³⁸ y Cristjanson et al,⁷⁰ que indicaron que durante el almacenamiento de la resina en un tiempo prolongado ocurren cambios en la estructura de la resina ocasionados por la migración de grupos hidroximetilo, formación de más enlaces metileno y étermetileno, además de interacciones asociativas de las moléculas poliméricas que provocan el incremento en la viscosidad.

Con objeto de comprobar el comportamiento de la cola sintetizada, se prepararon una serie de tableros en la prensa piloto. Los tableros presentaban unas dimensiones de 400 x 400 x 16 mm, se fabricaron con la cola sintetizada siguiendo el procedimiento de encolado y prensado, descrito al comienzo de esta sección. Sus propiedades se determinaron según los ensayos acorde con los estándares europeos para paneles de aglomerado: densidad (EN 323), cohesión

⁷⁰ P.Cristjanson, K. Siimer, T. Pehk, I. Lasn, Holz als Roh und Werkstoff **2002**, 60, 379-384.

interna (EN 319), resistencia a la flexión (EN 310), módulo de elasticidad en flexión (EN 310) y la determinación del contenido de formaldehído usando el método del perforador (EN 120-1). En la Tabla 38 se presentan los resultados de las propiedades de los tableros elaborados con la cola a los 10, 20 y 60 días, después su síntesis.

Los tableros fabricados cumplen con las especificaciones estándares basadas en los requerimientos mínimos exigidos para el tipo P2 de tableros aglomerados: cohesión ($0,35 \text{ N/mm}^2$), flexión (11 N/mm^2) y módulo de elasticidad (1.600 N/mm^2). Los resultados del contenido de formaldehído de los tableros fabricados con la cola son buenos, porque se encuentran por debajo de la especificación estándar ($\leq 8 \text{ mg}$ de formaldehído / 100 g de tablero seco), aunque no son tan prometedores como los obtenidos con las colas sintetizadas en el laboratorio.

Tabla 38. Propiedades de los tableros fabricados con la cola a los 10, 20 y 60 días después de su síntesis.

Tableros fabricados (días)	Densidad (kg/m^3)	Cohesión interna (N/mm^2)	Flexión (N/mm^2)	Módulo (N/mm^2)	Contenido de formaldehído ($\text{mg} / 100 \text{ g}$ de tablero seco)
10	670	0,50	15,4	2.411	5,4
20	646	0,48	13,8	2.503	5,6
60	645	0,44	11,0	1.797	5,2

Estos resultados son de gran interés porque demuestran y confirman que la cola presenta un período de vida útil largo y por tanto representa una ventaja importante desde el punto de vista del almacenamiento y de la producción de tableros.

Una vez culminados estos ensayos se procedió a repetir la síntesis de la cola en el reactor de 5 litros, pero esta vez utilizando las coordenadas del máximo de deseabilidad en la segunda adición de urea, con el objetivo de evaluar el contenido de formaldehído en tableros aglomerados. Para ello se utilizó el mismo

procedimiento experimental que en la cola descrita anteriormente, con la única variante de que en el paso de la segunda adición de urea el pH se ajustó a 7,6, la temperatura a 50,7 °C y se realizaron 2 adiciones de urea de 764,9 gramos, manteniendo el tiempo de reacción en 90 minutos desde la primera adición, dejando un intervalo de 45 minutos entre cada adición.

En la Tabla 39 se presentan los resultados de la caracterización de la cola. Los ensayos de viscosidad, densidad, tiempo de gel y pH se realizaron siguiendo la misma metodología y condiciones que en los adhesivos sintetizados anteriormente.

Como se puede observar, los valores de la viscosidad y tiempo de gel se encuentran dentro de los intervalos especificados en el proceso industrial de la síntesis de las colas UF, 250-500 cps y 45-60 s respectivamente.

Tabla 39. Caracterización de la cola.

Densidad 20 °C (kg/L)	Viscosidad 20°C (cps)	Tiempo de gel (s)	pH
1,283	250	52	7,0

Posteriormente se elaboraron dos tableros utilizando el mismo procedimiento de encolado y prensado descrito en el apartado de fabricación y caracterización de tableros, manteniendo las mismas dimensiones, con el fin de evaluar sus propiedades físico-mecánicas y el contenido de formaldehído. En la Tabla 40 se muestran los resultados de la caracterización de los mismos.

Tabla 40. Caracterización de los tableros.

Densidad (kg/m ³)	Cohesión Interna (N/mm ²)	Flexión (N/mm ²)	Módulo (N/mm ²)	Contenido de formaldehído (mg / 100 g de tablero seco)
648	0,51	11,4	2.149	4,1
613	0,54	11,1	1.855	3,9

Los tableros fabricados cumplen con las especificaciones estándares basado en los requerimientos mínimos exigidos para el tipo P2 de tableros aglomerados: cohesión ($0,35 \text{ N/mm}^2$), flexión (11 N/mm^2) y módulo de elasticidad (1.600 N/mm^2).

Podemos destacar que los valores del contenido de formaldehído se encuentran por debajo del valor indicado en la especificación estándar ($\leq 8 \text{ mg}$ de formaldehído / 100 g de tablero seco). Además, son inferiores a los de los tableros realizados con la cola elaborada con 4 adiciones sucesivas de urea, en la segunda adición de urea. Estos resultados corroboran de forma experimental que en las coordenadas del máximo de deseabilidad para la segunda adición de urea se logra reducir de forma efectiva la emisión de formaldehído.

CAPÍTULO 3

ESTUDIOS SOBRE LA APLICACIÓN DE AGENTES SECUESTRANTES DE FORMALDEHÍDO EN LA FABRICACIÓN DE TABLEROS AGLOMERADOS CON COLAS UREA-FORMALDEHÍDO.

3.1 Introducción.

Un proceso alternativo para la reducción del contenido y por ende de la emisión de formaldehído en los tableros de partículas, es el uso de captadores o secuestrantes (scavengers) de este compuesto, que se pueden combinar con las colas UF ó bien se pueden añadir mezclados con las partículas de madera⁷¹. La urea es uno de los captadores más utilizados, y este hecho es una de las razones por las que se lleva a cabo la adición final de una o varias fracciones de urea en la síntesis de las colas. Así, la segunda adición de urea funciona como secuestrante del formaldehído remanente. La urea también actúa como tampón para controlar el pH y mejorar la estabilidad de las resinas UF frente al almacenamiento.

⁷¹ K. Ernst, Holz Roh Werkst **1982**, 40, 249.

Existe una gran variedad de secuestrantes de formaldehído entre los que se destacan: sales de bisulfito,⁷² componentes extraídos de la madera (celulosa, hemicelulosa y lignina),^{73,74} poliaminas,¹⁴ acetoacetamida,⁷⁵ pre-polímeros Urea-Formaldehído (PUF),⁷⁶ etilenglicol y polietilenglicol,⁷⁷ bio-secuestrantes,⁷⁸ etc.

El contenido del tercer capítulo de esta memoria se ha estructurado en tres etapas:

- La primera fase consistió en analizar las propiedades y el contenido de formaldehído en una serie de tableros de partículas, fabricados con una resina UF de alta relación molar F/U 1,2, en presencia de siete secuestrantes de formaldehído, a través de un diseño de cribado óptimo, con el objetivo de seleccionar los secuestrantes que más influyen en la reducción de la emisión de formaldehído.
- La segunda fase se basó en determinar las proporciones óptimas de los secuestrantes seleccionados en la etapa anterior, mediante un diseño de experimentos DCC de segundo orden, de manera que al combinar con una resina UF de relación molar 1,2, se logre conseguir reducir de una manera más eficiente el contenido de formaldehído en tableros aglomerados de madera.
- La última fase de la investigación consistió en evaluar mediante diseños de experimentos del tipo DCC de segundo orden el efecto de la urea y el metabisulfito, cuando son mezclados directamente con las partículas de madera, sobre las propiedades mecánicas y el contenido de formaldehído en tableros de partículas.

⁷² S. Hartman and T. Brown, US Pat. N° 4409 575 (1983).

⁷³ M. Schäfer and E. Roffael, Roh und Werkstoff **2000**, 58, 259.

⁷⁴ A.H. Basta, H. El-Saied, R.H. Gobvan, M.Z. Sultan, Pigm Resin Technol **2005**, (34/1), 12.

⁷⁵ US Pat. N° 5160 679, J. Greene (1983).

⁷⁶ Byung-Dae Park, Eun-Chang Kang, Jong-Young Park, J App Pol Sci, **2008**, 110, 1573.

⁷⁷ R.D. Smith, US Pat. N° 5160 503 (1992).

⁷⁸ Sumin Kim, Hyun-Joong Kim, Hee-Soo Kim, Hwa Hyoung Lee, Macromol Mater Eng **2006**, 291, 1027.

Para ello se utilizó el programa Nemrodw, para generar las condiciones experimentales, evaluar la validez de los modelos propuestos y analizar los experimentos con el fin de conseguir las condiciones óptimas para las respuestas planteadas.

3.2 Diseño cribado D-óptimo.

Una de las estrategias para disminuir el contenido de formaldehído en tableros de partículas, sin perjudicar sus propiedades mecánicas, es el uso de una resina con una alta relación molar F/U combinada con la adición de secuestrantes del formaldehído. Existe una gran diversidad de secuestrantes de formaldehído, que varían según su eficacia, aplicación y coste, lo que dificulta seleccionar cuál o cuáles son lo más apropiados y efectivos para utilizar en el proceso de producción de tableros aglomerados de madera.

En nuestro caso decidimos evaluar el efecto de siete secuestrantes de formaldehído aplicados de forma directa a la cola UF o bien a las partículas de madera. La selección de los secuestrantes se basó tanto en estudios bibliográficos como en nuevos productos que han aparecido en el mercado. Los secuestrantes seleccionados fueron: metabisulfito sódico, Lionite FC[®] (constituido por metabisulfito sódico encapsulado en parafina), urea, lignosulfonato sódico, etilenglicol, Bórax (tetraborato sódico decahidratado) y acetamida.

En este paso se empleó como método de optimización, un diseño de cribado óptimo que consiste en seleccionar una serie de ensayos de una matriz factorial muy grande de experimentos, para analizar a través de las interacciones principales cuales son los factores que más influyen en la respuesta.

Si hubiésemos aplicado un diseño de experimentos factorial de tres niveles y siete factores, necesitaríamos 2.187 experimentos ($3^7 = 2.187$), lo cual implica

una gran dificultad desde el punto de vista de tiempo y coste. Es por ello que decidimos aplicar un diseño óptimo de cribado que se basa en elegir una cantidad suficiente de experimentos, es decir una cantidad igual o mayor al mínimo requerido, que en el caso que se plantea (3 niveles y 7 factores) serían 15 experimentos. Nosotros decidimos trabajar con 30 experimentos.

Mediante el programa Nemrodw fueron realizados una serie de cálculos, en los que se seleccionaban 30 experimentos entre toda la matriz de experimentos del diseño factorial. A partir de estos experimentos se generaba una nueva matriz, en la que se evaluaban los valores de la estimación y validación del modelo, para verificar si estaban acorde con lo descrito en la bibliografía y elegir la que mejor se ajustaba.

El procedimiento experimental se basó en la fabricación de tableros con una cola UF de relación molar 1,2, en presencia de siete secuestrantes de formaldehído que fueron adicionados a la cola y a las partículas de madera en diferentes proporciones, con base en la cantidad de cola, estimada como cola seca, correspondiente al encolado de las partículas finas y gruesas de los tableros, según lo establecido en el diseño experimental que se muestra en la Tabla 41.

Los porcentajes de los secuestrantes varían en función del dominio experimental (Tabla 42), y los intervalos seleccionados se encuentran establecidos de acuerdo al criterio de los investigadores.

La cola UF de relación molar 1,2, el lignosulfonato sódico, el Lionite FC[®], el bórax, la solución de urea 50 % y las partículas de madera, constituidas por una mezcla al 50 % de pino silvestre (*Pinus sylvestris*) y pino negral (*Pinus pinaster*), fueron suministrados por INTERBON S.A. El metabisulfito de sodio (Merck 99 %), el etilenglicol (Prolabo) y la acetamida 99 % (Alfa Caesar), se adquirieron en el mercado.

Tabla 41. Plan de experimentación.

Nº de experimento	Secuestrantes de formaldehído (% sobre cola seca)						
	Meta bisulfito sódico*	Lionite FC®*	Urea	Lignosulfonato sódico	Etilenglicol	Bórax	Acetamida
1	3	1,5	1,5	0	0	0	0
2	0	0	3	3	0	0	0
3	1,5	1,5	0	0	1,5	0	0
4	3	1,5	3	3	0	1,5	0
5	0	0	1,5	1,5	1,5	1,5	0
6	0	3	0	1,5	1,5	1,5	0
7	3	3	3	1,5	0	3	0
8	1,5	3	1,5	3	0	3	0
9	3	0	0	0	3	3	0
10	0	3	3	0	3	3	0
11	1,5	0	1,5	3	3	3	0
12	1,5	0	0	0	1,5	0	1,5
13	3	3	3	3	1,5	0	1,5
14	0	1,5	1,5	1,5	3	0	1,5
15	1,5	3	0	3	0	1,5	1,5
16	3	0	3	0	3	1,5	1,5
17	1,5	1,5	1,5	1,5	3	1,5	1,5
18	0	3	1,5	0	0	3	1,5
19	3	0	0	1,5	0	3	1,5
20	0	1,5	3	3	1,5	3	1,5
21	1,5	0	3	1,5	0	0	3
22	3	3	1,5	1,5	3	0	3
23	0	3	0	3	3	0	3
24	0	0	1,5	0	0	1,5	3
25	3	3	1,5	0	1,5	1,5	3
26	1,5	3	3	0	3	1,5	3
27	3	1,5	0	3	3	1,5	3
28	0	1,5	0	0	0	3	3
29	1,5	1,5	3	1,5	1,5	3	3
30	3	0	1,5	3	1,5	3	3

*Adicionados directamente a las partículas madera.

Tabla 42. Dominio experimental.

Niveles	% de secuestrante
1	0
2	1
3	1,5

La adición de los secuestrantes se realizó durante el encolado de las partículas de madera y según lo establecido en el plan de experimentación para cada ensayo. Los secuestrantes eran agregados según la cantidad de cola en base seca (65 % de sólidos) necesaria para encolar las virutas gruesas y finas para tableros de 400 x 400 x 16 mm. Los tableros estaban compuestos por 1.250 g de

viruta gruesa (3 % de humedad) encolados con un 7,3 % de resina en base seca (116,4 g) y 600 g de virutas finas (3 % de humedad) encoladas con un 10 % de resina en base seca (190 g). En la Tabla 43, se presenta el resto de la formulación de la resina. El prensado se hizo según lo descrito previamente.⁷⁹

Tabla 43. Formulación capa interna y capa externa.

Formulación	Capa Externa	Capa Interna
Cola (Base seca/madera seca)	10,0 %	7,3 %
Parafina (Base seca/madera seca)	0,25 %	0,35 %
Agua (Agua/Resina base seca)	15 %	-
Catalizador NH₄NO₃ (50 %)	1 %	4 %
(sólido/cola seca)		

La caracterización de los tableros (Tabla 44), se realizó siguiendo los ensayos acordes con los estándares europeos para evaluar las propiedades físico-mecánicas de los paneles de aglomerado, según lo establecido en UNE-EN (120, 310, 319 y 323).

Los tableros elaborados con la cola con relación molar F/U 1,2, en presencia de los secuestrantes, cumplen con las especificaciones estándares basadas en los requerimientos mínimos exigidos para el tipo P2 de tableros aglomerados: cohesión (0,35 N/mm²), flexión (11 N/mm²), módulo de elasticidad (1.600 N/mm²) y contenido de formaldehído (\leq 8 mg de formaldehído / 100 g de tablero seco). Una revisión de los resultados permite destacar que existen tableros cuyo contenido de formaldehído es inferior a 4 mg/100 g de tablero seco, lo que significa una reducción entre el 50 y el 70 % con respecto al ensayo en blanco (tablero sin presencia de secuestrantes).

La validación del diseño y el análisis del plan de experimentación para determinar el contenido formaldehído de los tableros fabricados con la cola con relación molar F/U de 1,2 en presencia de los secuestrantes de formaldehído, se

⁷⁹ Apartado 2.9.1. de esta memoria, página 58.

realizó por modelos de regresión múltiple y método de mínimos cuadrados aplicados en MSR, mediante el programa Nemrodw.

Tabla 44. Caracterización de los tableros.

Nº experimento	Densidad (kg/m ³)	Flexión (N/mm ²)	Módulo de Elasticidad (N/mm ²)	Cohesión interna (N/mm ²)	Contenido de formaldehído (mg / 100 g de tablero seco)
Blanco	657	16,4	2.269	0,66	7,9
1	659	14,7	2.265	0,51	6,8
2	675	14,2	2.235	0,75	4,4
3	663	15,1	2.290	0,67	6,7
4	702	14,9	2.261	0,74	4,5
5	681	13,7	2.169	0,67	6,2
6	660	15,6	2.476	0,66	4,8
7	668	14,4	2.308	0,56	6,3
8	648	16,8	2.551	0,60	6,0
9	630	15,3	2.317	0,59	7,2
10	647	15,9	2.555	0,69	6,2
11	660	17,6	2.499	0,53	5,9
12	696	15,3	2.130	0,59	7,4
13	667	15,2	2.165	0,61	5,8
14	668	16,5	2.360	0,57	2,2
15	664	14,5	2.204	0,63	5,9
16	630	12,3	1.793	0,61	4,7
17	651	12,5	1.910	0,60	4,8
18	652	13,1	2.093	0,72	5,5
19	660	12,9	1.933	0,67	5,1
20	624	10,8	1.922	0,67	4,6
21	659	16,8	2.328	0,78	4,6
22	680	14,0	2.093	0,44	3,3
23	640	16,5	2.409	0,47	4,1
24	652	13,9	2.279	0,56	5,6
25	687	15,2	2.209	0,77	4,6
26	660	13,8	2.191	0,75	4,7
27	592	13,5	2.060	0,69	4,9
28	678	15,3	2.403	0,77	6,1
29	697	14,2	2.336	0,79	5,2
30	659	14,0	2.258	0,79	3,7

Se observaron los valores del máximo de la función de varianza (*d máx.*), los coeficientes de varianza y los factores de inflación del diseño (Tabla 45), antes de avanzar a la fase experimental para verificar que estos eran adecuados y se ajustaban a lo descrito en la bibliografía.

El valor de la (*d máx.*) y los valores de la varianza de los coeficientes son menores que uno, mientras que los factores de inflación son próximos a uno.

Además, todos los valores de las funciones de varianza (dU) de los experimentos (Tabla 46), son menores que uno, lo que nos indica que el modelo propuesto, proveniente de los datos experimentales seleccionados, es válido.

Para corroborar que los datos experimentales se ajustaban adecuadamente al modelo propuesto, se realizó previamente un análisis de residuos. En los datos experimentales se detectaron cinco datos atípicos que fueron eliminados, por encontrarse fuera del intervalo establecido en los residuos estudentizados para considerarse normales.⁵⁷ Los experimentos que se descartaron fueron 3, 6, 7, 13 y 14 de la Tabla 44.

Tabla 45. Valores del máximo de la función de varianza, coeficientes de varianza y factores de inflación.

Modelo	$d \text{ máx.}$	Coeficientes	Coeficientes de varianza/ Factor de inflación
		b0	0,03
		bA1	0,07/1,38
		bA2	0,06/1,38
		bB1	0,07/1,43
		bB2	0,07/1,42
		bC1	0,07/1,43
		bC2	0,07/1,42
	0,56	bD1	0,06/1,37
		bD2	0,07/1,38
		bE1	0,07/1,40
		bE2	0,07/1,36
		bF1	0,07/1,42
		bF2	0,07/1,44
		bG1	0,07/1,40
		bG2	0,07/1,36

Y= Cte +
A1*(X1A)+
A2*(X1B)+
B1*(X2A)+
B2*(X2B)+
C1*(X3A)+
C2*(X3B)+
D1*(X4A)+
D2*(X4B)+
E1*(X5A)+
E2*(X5B)+
F1*(X6A)+
F2*(X6B)+
G1*(X7A)+
G2*(X7B)

Tabla 46. Funciones de la varianza de los experimentos.

Nº de experimento	dU	Nº de experimento	dU
1	0,53	16	0,49
2	0,52	17	0,48
3	0,51	18	0,56
4	0,44	19	0,46
5	0,47	20	0,46
6	0,52	21	0,49
7	0,50	22	0,50
8	0,54	23	0,50
9	0,49	24	0,47
10	0,54	25	0,52
11	0,55	26	0,47
12	0,52	27	0,47
13	0,46	28	0,47
14	0,49	29	0,50
15	0,54	30	0,51

Al descartar los datos anómalos del plan de experimentación, se evaluaron nuevamente los valores del máximo de la función de varianza, coeficientes de varianza y factores de inflación del diseño (Tabla 47). En cuanto a los valores de los coeficientes de varianza, son menores que uno, y los factores de inflación son próximos a uno, por lo que se mantienen los mismos criterios discutidos anteriormente. El valor del máximo de la función de varianza es igual a 1,6. A pesar de que este valor es mayor que uno, todavía se puede considerar aceptable. En este análisis en particular no se va a considerar este valor como relevante, porque nuestro objetivo no es realizar algún tipo de predicción de la respuesta, sino evaluar el efecto de las variables en la respuesta.

En general los valores de la varianza de los experimentos que no se descartaron son menores que uno, mientras los pertenecientes a los puntos que se eliminaron son mayores que uno (Tabla 48).

El *p-valor* de la significación del modelo procedente del ANOVA para la respuesta se muestra en la Tabla 49. Este valor es significativo, por tanto el modelo aplicado es capaz de explicar la varianza de la respuesta. Como no se realizó ninguna replica en los puntos experimentales, no se determinó el fallo de

ajuste, debido a que nuestro objetivo en este análisis, no consistía en obtener una predicción de la respuesta.

Tabla 47. Valores del máximo de la función de varianza, coeficientes de varianza y factores de inflación.

Modelo	<i>d</i> máx.	coeficientes	Coeficientes de varianza/ Factor de inflación
		b0	0,05
		b1A	0,11/1,65
		b2A	0,09/1,60
Y= Cte+		b1B	0,09/1,55
A1*(X1A)+		b2B	0,09/1,56
A2*(X1B)+		b1C	0,08/1,49
B1*(X2A)+		b2C	0,10/1,50
B2*(X2B)+		b1D	0,08/1,62
C1*(X3A)+	1,6	b2D	0,12/1,78
C2*(X3B)+		b1E	0,08/1,55
D1*(X4A)+		b2E	0,11/1,69
D2*(X4B)+		b1F	0,11/1,67
E1*(X5A)+		b2F	0,09/1,70
E2*(X5B)+		b1G	0,11/1,99
F1*(X6A)+		b2G	0,10/1,74
F2*(X6B)+			
G1*(X7A)+			
G2*(X7B)			

Tabla 48. Funciones de la Varianza de los experimentos.

Nº de experimento	<i>dU</i>	Nº de experimento	<i>dU</i>
1	0,70	16	0,59
2	0,51	17	0,68
3	1,22	18	0,53
4	0,54	19	0,67
5	0,82	20	0,63
6	1,60	21	0,58
7	1,02	22	0,61
8	0,50	23	0,60
9	0,54	24	0,61
10	0,54	25	0,55
11	0,59	26	0,50
12	0,77	27	0,51
13	1,05	28	0,60
14	1,05	29	0,59
15	0,60	30	0,60

Tabla 49. Valor de significación del modelo, para la respuesta procedente del ANOVA.

Respuesta	Fuente de variación	p-valor
Contenido de formaldehído	Significación del modelo	0,0004

También, se evaluó el coeficiente de determinación (R^2), como se muestra en la Tabla 50. Éste demuestra que existe una buena correlación entre los datos experimentales y el modelo propuesto, lo que indica que el modelo es capaz de explicar en un 94 % la variabilidad de la respuesta.

Tabla 50. Coeficiente de determinación R^2 .

Respuesta	R^2
Contenido de formaldehído	0,94

Se revisaron los residuos de los datos experimentales que se procesaron para realizar el análisis del ANOVA y los coeficientes de determinación, con el fin de localizar datos anómalos. Para ello, se observaron la distribución y los valores de los residuos estudentizados (Figura 34) y se determinó que existe una distribución aleatoria de los residuos y que se encuentran dentro del intervalo admisible, para considerar que no existen datos atípicos.⁵⁴

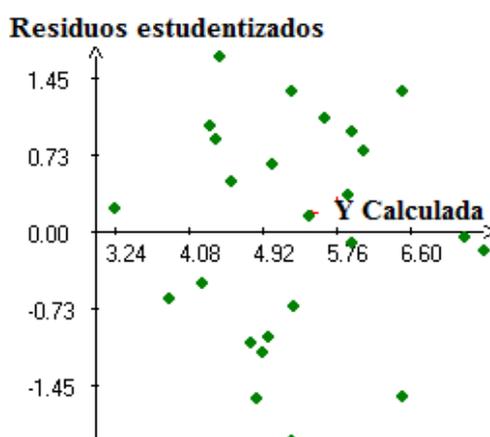


Figura 34. Gráfica de los residuos estudentizados frente a la respuesta predicha.

A continuación se muestra la gráfica del efecto de los secuestrantes, a los tres niveles de estudio, sobre el contenido de formaldehído en los tableros aglomerados preparados en la prensa piloto (Figura 35). Como se puede observar, en la región donde se minimiza la respuesta, los secuestrantes que más contribuyen a reducir el contenido de formaldehído son: la urea, el lignosulfonato y la acetamida, cuando se encuentran en el nivel 3, es decir, a su mayor porcentaje.

Estos resultados se corroboran con los datos recogidos en la Tabla 51, donde se muestra la estimación y significación estadística de los efectos totales de los secuestrantes. Se puede destacar que la urea, el lignosulfonato y la acetamida, cuando se encuentran al nivel 3, presentan desviaciones típicas estadísticamente aceptables y valores de significación menores que cinco, lo que indica que estas variables son significativas, y por tanto influyen sobre la reducción de formaldehído en los tableros aglomerados.

Los resultados indican que la urea, el lignosulfonato sódico y la acetamida fueron los secuestrantes más efectivos para la reducción de formaldehído en los tableros aglomerados. La urea es el secuestrante de formaldehído más utilizado en la aplicación de las colas UF como adhesivos en la fabricación de tableros aglomerados, tanto de partículas como de fibras. Se trata de un secuestrante efectivo, por su capacidad de reaccionar con el formaldehído, para formar distintas especies hidroximetilureas sustituidas y además tiene un coste asequible.

La acetamida es la molécula más sencilla de las amidas, entre sus propiedades destaca su alta solubilidad en agua. Posee una reactividad similar a la que presenta la urea con el formaldehído, con la diferencia que solamente es capaz de formar compuestos bimoleculares monosustituidos (Figura 36).

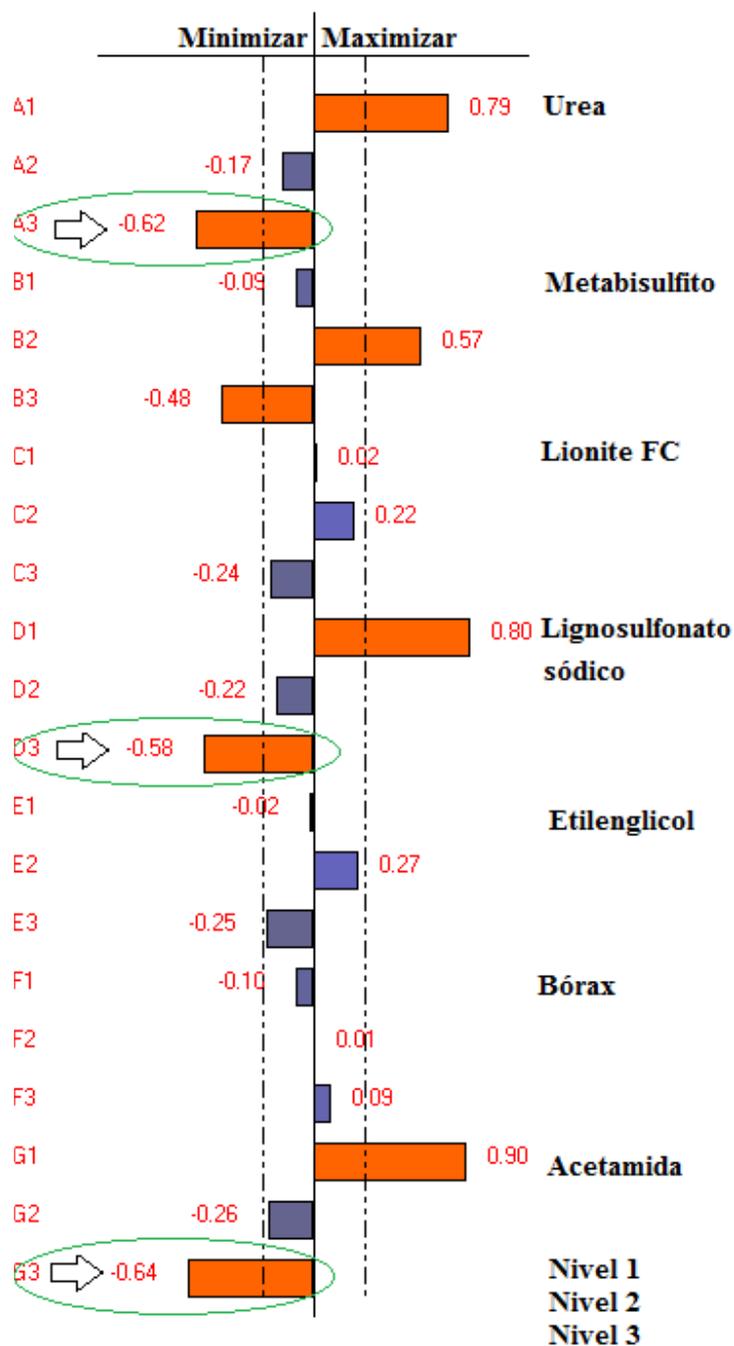


Figura 35. Gráfica de los efectos totales sobre la respuesta. (Contenido de formaldehído).

Tabla 51. Estimación y significación estadística de los efectos totales de los secuestrantes.

Variables	Efecto	Desviación típica	% significación
A1	0,79	0,14	0,02
A2	-0,17	0,12	19,4
A3	-0,62	0,12	→0,06
B1	-0,09	0,12	47,4
B2	0,57	0,12	0,10
B3	-0,48	0,12	0,30
C1	0,02	0,12	88,7
C2	0,22	0,13	11,2
C3	-0,24	0,13	9,6
D1	0,80	0,12	0,01
D2	-0,22	0,14	14,8
D3	-0,58	0,12	→0,08
E1	-0,02	0,12	86,3
E2	0,27	0,14	7,7
E3	-0,25	0,12	6,8
F1	-0,10	0,14	46,2
F2	0,01	0,12	91,1
F3	0,09	0,12	45,9
G1	0,90	0,14	0,01
G2	-0,26	0,13	7,5
G3	-0,64	0,12	→0,04

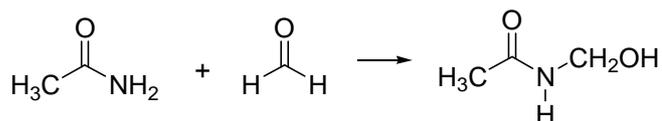


Figura 36. Esquema general de la reacción de la acetamida y el formaldehído.

El lignosulfonato sódico es un polielectrolito polidisperso presente en la lignina, que es un subproducto que se extrae de la pulpa de la madera. Su estructura se encuentra conformada por una macromolécula esférica con dos tipos de grupos funcionales SO_3^{-2} y OH^- (Figura 37).⁸⁰ Existen trabajos que describen su capacidad de actuar como secuestrante de formaldehído, aunque todavía no se encuentre descrito cual es el mecanismo por el cual se produce este efecto^{71,72}.

⁸⁰ K. Chakrabarty, K. Vamsee Krishna, P. Saha, A. K. Ghoshal, J Mem Sci 2009, 330, 135.

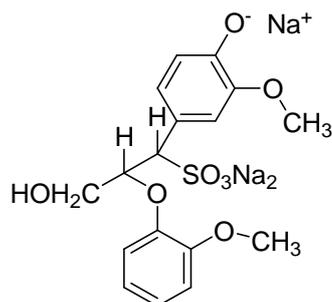


Figura 37. Estructura modelo del lignosulfonato sódico.

En este estudio se puede apreciar como el cribado óptimo es una poderosa herramienta de metodología del diseño de experimentos, porque permite seleccionar de un gran número de variables estudiadas a la vez, cuáles son las que más influyen sobre la respuesta, aplicando un número reducido de experimentos. Lo anterior representa una ventaja desde punto de vista de costes y de tiempo, ya que se puede realizar un análisis completo de diversas variables, mediante un buen planteamiento del diseño de experimentos, que implique la elección de un número razonable de ensayos. Sin que el diseño pierda su eficacia desde el punto de vista estadístico, se puede obtener información sobre cuáles son las variables más importantes en un proceso, con el fin de optimizarlo en un corto período de tiempo.

3.3 Diseño Central Compuesto. Proporciones óptimas de urea, lignosulfonato sódico y acetamida.

La segunda fase se basó en determinar las proporciones óptimas de los secuestrantes seleccionados en el diseño de cribado óptimo (urea, lignosulfonato sódico y acetamida), mediante un diseño de experimentos DCC, de manera que al combinar con una resina UF de relación molar 1,2 se logró conseguir reducir de

una manera más eficiente el contenido de formaldehído en los tableros aglomerados.

El procedimiento experimental se llevó a cabo mediante la elaboración de tableros con una resina UF de relación molar 1,2, en presencia de urea, lignosulfonato sódico y acetamida como secuestrantes de formaldehído. Éstos fueron adicionados a la cola en diferentes proporciones, con base en la cantidad de cola considerada neta (base seca) correspondiente al encolado de las partículas finas y gruesas de los tableros, según el diseño experimental que se muestra en la Tabla 52.

Tabla 52. Plan de experimentación.

Puntos experimentales	Urea (%)	Lignosulfonato sódico (%)	Acetamida (%)	Nº experimento	Secuencia de experimentos
Factorial	11	11	11	1	16
	3	3	3	2	17
	11	3	11	3	10
	11	11	3	4	8
	3	11	11	5	6
	3	11	3	6	2
	3	3	11	7	1
	11	3	3	8	12
Réplicas punto Central	7	7	7	9	11
	7	7	7	10	14
	7	7	7	11	9
Puntos axiales	7	7	0,27	12	4
	7	7	13,73	13	7
	0,27	7	7	14	3
	13,73	7	7	15	15
	7	0,27	7	16	13
	7	13,73	7	17	5

Los porcentajes de los secuestrantes varían en función del dominio experimental (Tabla 53), los intervalos seleccionados se encuentran establecidos de acuerdo al criterio de los investigadores.

La resina UF de relación molar 1,2, la solución de urea 50 %, el lignosulfonato sódico y las partículas de madera, constituidas por una mezcla al 50 % de pino silvestre (*Pinus sylvestris*) y pino negral (*Pinus pinaster*), fueron

suministrados por INTERBON S.A., y la acetamida 99% (Alfa Caesar) se adquirió en el mercado.

Tabla 53. Dominio experimental.

Urea (%)	Lignosulfonato sódico (%)	Acetamida (%)	Niveles codificados	Niveles reales
0,27	0,27	0,27	-α	-1,682
3	3	3	-1	-1
7	7	7	0	0
11	11	11	1	1
13,73	13,73	13,73	α	1,682

La adición de los secuestrantes se realizó durante el encolado de las partículas de madera y según lo establecido en el plan de experimentación para cada ensayo. Los secuestrantes se agregaron según la cantidad de cola en base seca (65 % de sólidos), necesaria para encolar las virutas gruesas y finas para tableros de 400 x 400 x 16 mm. Los tableros estaban compuestos por 1.250 gramos de viruta gruesa (3 % de humedad) que requerían 7,3 % de cola en base seca (116,4 g) y 600 g de viruta finas (3 % de humedad) encoladas con un 10 % de cola en base seca (190,0 g). En la Tabla 54 se presenta el resto de la formulación del adhesivo. El prensado se llevó a cabo según lo descrito previamente.⁷⁹

Tabla 54. Formulación capa interna y capa externa.

Formulación	Capa Externa	Capa Interna
Cola (Base seca/madera seca)	10,0 %	7,3 %
Parafina (Base seca/madera seca)	0,25 %	0,35 %
Agua (Agua/cola base seca)	15 %	-
Catalizador NH ₄ NO ₃ (50 %) (sólido/cola seca)	1 %	4 %

La caracterización de los tableros (Tabla 55), se realizó siguiendo los ensayos acordes con los estándares europeos para evaluar las propiedades físico-mecánicas de los paneles de aglomerado: densidad (EN 323), cohesión interna (EN 319), resistencia a la flexión (EN 310), módulo de elasticidad en flexión (EN 310) y la determinación del contenido de formaldehído usando el método del perforador (EN 120-1).

Los tableros fabricados cumplen, en general, con las especificaciones estándares del módulo de elasticidad, cohesión interna y contenido de formaldehído, basado en los requerimientos mínimos para este tipo de tablero (EN 312): módulo de elasticidad (1.600 N/mm²), cohesión (0,35 N/mm²) y emisión de formaldehído ≤ 8 mg/100 g de tablero seco. Con respecto a la flexión existen algunos tableros que no cumplen con los requerimientos mínimos exigidos actualmente (11 N/mm²). Existe un caso puntual, el tablero 12 que no cumple con las especificaciones de flexión y cohesión que se puede deber a una incorrecta distribución de las partículas de madera en el momento de preparar el tablero para el prensado. Sin embargo podemos, concluir de forma general que los tableros cumplen con todos los estándares. Entre los resultados podemos destacar que existen tableros cuyo contenido de formaldehído se encuentra entre 2,9 y 4,0 mg/100 g de tablero seco, lo que significa una reducción entre 52 y 66 % con respecto al blanco (tablero sin presencia de secuestrantes).

Tabla 55. Caracterización de los tableros.

Nº experimento	Densidad (kg/m ³)	Flexión (N/mm ²)	Módulo de Elasticidad (N/mm ²)	Cohesión Interna (N/mm ²)	Contenido formaldehído (mg/100 g de tablero seco)
Blanco	669	13,6	1.789	0,72	8,4
1	652	11,6	1.895	0,42	3,1
2	654	14,1	2.307	0,70	4,7
3	667	12,1	1.866	0,55	3,8
4	674	10,2	1.949	0,58	3,0
5	652	11,1	1.961	0,54	4,5
6	678	13,2	1.933	0,47	4,0
7	684	10,2	1.642	0,75	4,5
8	663	15,1	2.269	0,49	4,7
9	625	15,1	2.298	0,53	3,5
10	654	14,4	2.140	0,51	3,2
11	662	12,0	1.980	0,58	2,9
12	604	8,0	1.616	0,28	4,9
13	641	12,8	2.253	0,61	4,2
14	658	13,4	2.196	0,63	5,4
15	631	15,9	2.503	0,57	3,0
16	639	14,6	2.032	0,46	3,7
17	631	12,7	2.248	0,58	3,3

La validación del diseño DCC propuesto y el plan de experimentación, perteneciente a las proporciones de los secuestrantes que fueron mezclados con la cola UF de relación molar 1,2 para determinar la combinación más eficiente para reducir el contenido de formaldehído de los tableros aglomerados, se realizó por modelos de regresión múltiple y método de mínimos cuadrados, aplicados en MSR, mediante el programa Nemrodw.

Se observaron los valores del máximo de la función de varianza (*d máx.*), los coeficientes de varianza y los factores de inflación del diseño (Tabla 56), antes de avanzar a la fase experimental para verificar que éstos eran adecuados y se ajustaban a lo descrito en la bibliografía.

Tabla 56. Valores del máximo de la función de varianza, coeficientes de varianza y factores de inflación.

Modelo	<i>d máx.</i>	Coeficientes	Coeficientes de varianza/ Factor de inflación
Y= b0 + b1*X1+		b0	0,33
b2*X2+		b1	0,07/1,00
b3*X3+		b2	0,07/1,00
b11(X1*X1)+		b3	0,07/1,00
b22(X2*X2)+	0,67	b11	0,08/1,10
b33(X3*X3)+		b22	0,08/1,10
b12(X1*X2)+		b33	0,08/1,10
b13(X1*X3)+		b12	0,12/1,00
b23(X2*X3)		b13	0,12/1,00
		b23	0,12/1,00

El valor de la (*d máx.*) y los valores de la varianza asociadas a los coeficientes son menores que uno, mientras que los factores de inflación son igual o muy próximos a uno. Además, se constató que los valores de las funciones de varianza (*dU*) de los experimentos (Tabla 57) son inferiores a uno, por lo que todos estos datos nos indican que el diseño propuesto es válido.

En la Tabla 58, se muestran los resultados del contenido en formaldehído de los tableros obtenidos en los experimentos con diferentes proporciones de los secuestrantes.

Los *p-valores* de la significación del modelo y del fallo de ajuste que se muestran en la Tabla 59, para el contenido de formaldehído procedentes del ANOVA, indican que el valor de la significación del modelo es significativo, mientras que el del fallo de ajuste no lo es, por lo que el modelo propuesto es capaz de explicar la varianza de la respuesta y que no hay fallo de ajuste.

Tabla 57. Funciones de la varianza de los experimentos.

Nº de experimento	Valor de la función de varianza (<i>dU</i>)
1	0,67
2	0,67
3	0,67
4	0,67
5	0,67
6	0,67
7	0,67
8	0,67
9	0,33
10	0,33
11	0,33
12	0,61
13	0,61
14	0,61
15	0,61
16	0,61
17	0,61

Tabla 58. Contenido de formaldehído de los tableros en función del tipo y porcentaje de secuestrante añadido.

Nº experimento	Urea (%)	Lignosulfonato sódico (%)	Acetamida (%)	Contenido de formaldehído (mg/100 g de tablero seco)
1	11	11	11	3,1
2	3	3	3	4,7
3	11	3	11	3,8
4	11	11	3	3,0
5	3	11	11	4,5
6	3	11	3	4,0
7	3	3	11	4,5
8	11	3	3	4,7
9	7	7	7	3,5
10	7	7	7	3,2
11	7	7	7	2,9
12	7	7	0,27	4,9
13	7	7	13,73	4,2
14	0,27	7	7	5,4
15	13,73	7	7	3,0
16	7	0,27	7	3,7
17	7	13,73	7	3,3

Tabla 59. Valores de la significación del modelo y del fallo de ajuste, para la respuesta contenido de formaldehído procedente del ANOVA.

Respuesta	Fuente de variación	p-valor
Contenido de formaldehído	Significación del modelo	0,0075
	Fallo de ajuste	0,4310

También, se evaluó el coeficiente de determinación (R^2), como se muestra en la Tabla 60. Se demuestra que existe una buena correlación entre los datos experimentales y el modelo propuesto, lo que indica que el modelo lineal es capaz de explicar en un 91 % la variabilidad de la respuesta.

Tabla 60. Coeficientes de determinación R^2 .

Respuesta	R^2
Contenido de formaldehído	0,91

Se revisaron los residuos para localizar datos anómalos en los datos experimentales que se procesaron para realizar el análisis del ANOVA y los coeficientes de determinación. Para ello, se observaron la distribución y los valores de los residuos estudentizados (Figura 38) y se determinó que existe una distribución aleatoria de los residuos y que se encuentran dentro del intervalo admisible, para considerar que no existen datos atípicos.⁵⁷

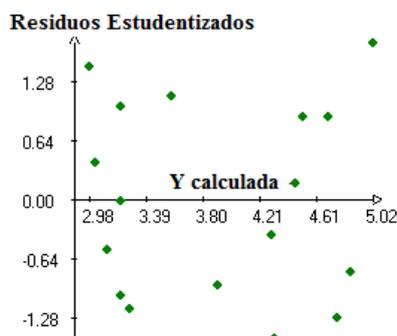


Figura 38. Gráfica de los residuos estudentizados frente a la respuesta predicha.

También se realizó el análisis de las estimaciones y significación estadística de los coeficientes, para determinar cómo influyen las variables de estudio, porcentajes de urea, lignosulfonato sódico y acetamida, y sus interacciones en la respuesta. En la Tabla 61 se observa que para la respuesta contenido de formaldehído, influyen las variables urea y lignosulfonato sódico, además de las interacciones urea-urea y acetamida-acetamida, por tener valores de significación inferior al 5 %. Es por ello que la elección del modelo de segundo orden, para los ensayos de las proporciones de los secuestrantes fue acertada, ya que como se puede apreciar algunas de las variables y sus interacciones tienen incidencia en las respuestas.

Las proporciones óptimas de los secuestrantes se determinaron mediante el análisis del camino óptimo de la respuesta contenido de formaldehído. En la Figura 39, se muestran la gráfica de la respuesta óptima (a) contenido de formaldehído. El dominio experimental se indica en abscisas en forma de niveles reales. El mínimo contenido de formaldehído se alcanza a una distancia de 1,4 de la curva de minimización. La gráfica (b) representa las coordenadas del camino óptimo para cada factor (urea (%), lignosulfonato sódico (%) y acetamida (%)) en modo de variables codificadas del dominio experimental de la curva (a). Las coordenadas para obtener un mínimo contenido de formaldehído en variables naturales son: 10 % urea, 13 % de lignosulfonato sódico y 7 % de acetamida.

Tabla 61. Estimaciones y significación estadística de los coeficientes.

Coeficientes	Contenido de formol		
	Factor Inflación	Desviación típica	Significación %
b1 ^(a)	1,0	0,1	0,1
b2 ^(b)	1,0	0,1	2,3
b3 ^(c)	1,0	0,1	24,2
b11	1,2	0,1	1,6
b22	1,2	0,1	46,0
b33	1,2	0,1	0,4
b12	1,0	0,1	13,0
b13	1,0	0,1	31,1
b23	1,0	0,1	13,2

^(a) variable 1: Urea, ^(b) variable 2: Lignosulfonato sódico y ^(c) variable3: Acetamida

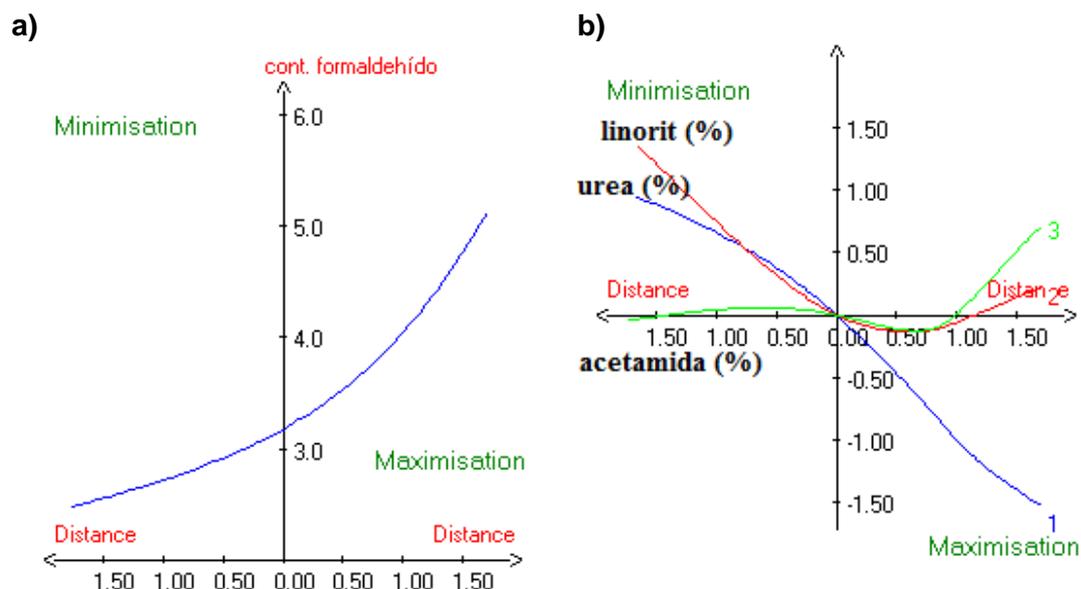


Figura 39. Análisis del camino óptimo. (a) gráfica de la respuesta óptima, (b) gráfica de las coordenadas del camino óptimo.

A través de la gráfica de las coordenadas del camino óptimo podemos apreciar cómo la urea es la variable que más influye, porque a medida que aumenta su porcentaje se minimiza el contenido de formaldehído. Esto se puede deber a la capacidad que tiene de reaccionar con el formaldehído y formar distintas especies hidroximetilureas, en comparación con el lignosulfonato sódico y la acetamida.

El uso del MSR como procedimiento de optimización para la reducción del contenido de formaldehído en tableros aglomerados, mediante la combinación de tres distintos secuestrantes de formaldehído con una resina de alta relación molar F/U, aplicando un diseño de experimentos central compuesto de segundo orden, teniendo como respuesta el contenido de formaldehído de los tableros fabricados, permitió establecer los porcentajes óptimos de cada uno de los secuestrantes para disminuir de forma más eficaz el contenido de formaldehído libre. Por tanto el estudio de MSR realizado en esta etapa, funcionó como complemento del proceso de optimización iniciado en el diseño de cribado óptimo, ya que a través de éste se

seleccionaron los secuestrantes que resultaron más efectivos en la reducción del contenido de formaldehído en los tableros. Posteriormente, a través del DCC se ajustaron los porcentajes de cada uno de ellos de manera que al combinar con la resina de relación F/U 1,2 disminuyera de la forma más eficiente posible el contenido de formaldehído en los tableros, sin que se viesen afectadas sus propiedades mecánicas.

Finalizado este análisis se puede constatar que al combinar dos MSR con distintas características, se puede optimizar un mismo proceso. El diseño de cribado óptimo permitió simplificar el número de variables, para luego aplicar un DCC con un número razonable de variables, con el fin de encontrar las condiciones óptimas para minimizar la respuesta de interés.

3.4 Diseño Central Compuesto. Evaluación del efecto de la urea y el metabisulfito sódico, añadidos en forma sólida sobre las virutas de madera, en las propiedades de tableros aglomerados.

Una de las propuestas que está surgiendo en la fabricación de tableros aglomerados es utilizar secuestrantes de formaldehído, mezclados directamente con las virutas de madera, antes o en el momento de ser encoladas, de manera que al efectuar el prensado de los tableros, cuando se lleva a cabo la reacción de curado, se atrape el formaldehído libre.

Esta es la razón que nos llevó a utilizar metabisulfito sódico sólido como secuestrante de formaldehído mezclado con las partículas de madera, en vez de hacerlo directamente en la cola, cuando se planificó el diseño de cribado óptimo. Contrastando los resultados obtenidos en el diseño de cribado óptimo, nos fijamos que el metabisulfito contribuía a la reducción del formaldehído en los tableros, aunque de una manera menos efectiva que los secuestrantes seleccionados. Es por eso que se decidió realizar un nuevo estudio, pero adicionando mayor cantidad

empleando como referencia el peso total de partículas de madera utilizadas en la capa gruesa y en la capa fina. Además se propuso realizar este mismo estudio utilizando urea en polvo, para ver si de esta forma también funcionaba como secuestrante de formaldehído.

En este paso se emplearon técnicas de MSR, para evaluar y determinar las condiciones óptimas, para conseguir reducir el contenido de formaldehído de los tableros aglomerados, utilizando secuestrantes mezclados con las partículas de madera. Se adoptó un diseño de experimentos del tipo DCC de segundo orden, con dos variables de estudio: porcentaje de secuestrante en la capa gruesa y en la capa fina.

El procedimiento experimental se llevó a cabo con la elaboración de tableros con una cola UF de relación molar 1,2, en presencia de metabisulfito de sodio o de urea en polvo. Éstos fueron adicionados a las partículas de madera en diferentes cantidades, con base al peso de partículas finas y gruesas de los tableros, según el diseño experimental que se muestra en la Tabla 62.

Tabla 62. Plan de experimentación.

Puntos experimentales	% secuestrante partículas gruesas	% secuestrante partículas finas	Nº experimento	Secuencia de experimentos
Factorial	3	3	1	6
	2	2	2	11
	2	3	3	1
	3	2	4	3
Réplicas punto Central	2,5	2,5	5	9
	2,5	2,5	6	7
	2,5	2,5	7	5
	2,5	3,2	8	8
Puntos axiales	3,2	2,5	9	10
	2,5	1,8	10	2
	1,8	2,5	11	4

Los porcentajes de los secuestrantes varían en función del dominio experimental (Tabla 63), y los intervalos seleccionados se encuentran establecidos de acuerdo al criterio de los investigadores.

Tabla 63. Dominio experimental.

(%) Secuestrante Capa de gruesos	(%) Secuestrante Capa de finos	Niveles codificados	Niveles reales
1,8	1,8	-α	-1,414
2	2	-1	-1
2,5	2,5	0	0
3	3	1	1
3,2	3,2	α	1,414

La resina UF de relación molar 1,2, la urea en polvo y las partículas de madera, constituidas por una mezcla al 50 % de pino silvestre (*Pinus sylvestris*) y pino negral (*Pinus pinaster*), fueron suministrados por INTERBON S.A., y el metabisulfito de sodio 99 % (Merck), se adquirió en el mercado.

La adición de los secuestrantes se realizó antes del encolado de las partículas de madera y según lo establecido en el plan de experimentación para cada ensayo. Los secuestrantes eran agregados según el peso total de partículas gruesas y finas. Los tableros de 400 x 400 x 16 mm estaban compuestos por 1.250 gramos de viruta gruesa (3 % de humedad) que requerían un 7,3 % de cola en base seca (116,4 g) y 600 g de viruta finas (3 % de humedad) encoladas con un 10 % de cola en base seca (190,0 g). El procedimiento consistió en esparcir, durante un minuto, los sólidos en polvo sobre las virutas, utilizando el sistema de bombeo de aire presurizado del mezclador rotatorio que se utiliza para encolar. En la Tabla 64 se presenta el resto de la formulación del adhesivo. El prensado se llevó a cabo según lo descrito previamente.⁷⁹

Tabla 64. Formulación capa interna y capa externa.

Formulación	Capa Externa	Capa Interna
Cola (Base seca/madera seca)	10,0 %	7,3 %
Parafina (Base seca/madera seca)	0,25 %	0,35 %
Agua (Agua/Cola base seca)	15 %	-
Catalizador NH ₄ NO ₃ (50 %) (Sólido/cola seca)	1 %	4 %

La caracterización de los tableros (Tabla 65) se realizó siguiendo los ensayos acordes con los estándares europeos para evaluar las propiedades físico-mecánicas de los paneles de aglomerado: densidad (EN 323), cohesión interna

(EN 319), resistencia a la flexión (EN 310), módulo de elasticidad en flexión (EN 310) y la determinación del contenido de formaldehído usando el método del perforador (EN 120-1).

Tabla 65. Caracterización de los tableros.

Nº experimento	Densidad (kg/m ³)		Flexión (N/mm ²)		Módulo de Elasticidad (N/mm ²)		Cohesión Interna (N/mm ²)		Contenido formaldehído (mg/100 g de tablero seco)	
	M	U	M	U	M	U	M	U	M	U
Blanco	662	662	13,2	13,2	2.175	2.175	0,76	0,76	7,6	7,6
1	661	620	12,8	9,33	2.150	2.072	0,51	0,61	3,8	3,2
2	643	656	12,8	15,7	2.057	2.254	0,57	0,58	4,1	3,4
3	635	685	13,5	12,1	2.000	1.999	0,57	0,65	4,1	4,6
4	642	643	10,8	9,7	1.796	1.835	0,52	0,45	4,5	4,0
5	679	662	10,3	7,68	1.920	1.565	0,57	0,66	2,9	3,5
6	658	678	13,5	14,0	2.220	2.000	0,54	0,61	4,3	3,2
7	672	663	12,3	9,8	2.161	1.957	0,59	0,66	6,3	5,1
8	659	655	11,7	8,8	1.593	1.555	0,49	0,58	3,7	3,4
9	660	690	11,6	14,9	2.153	2.207	0,50	0,67	2,5	3,9
10	651	667	8,4	9,8	1.766	1.677	0,54	0,52	4,2	4,0
11	663	656	13,8	11,0	2.283	2.013	0,57	0,62	4,7	3,4

Resultados: M: metabisulfito y U: urea

Los tableros realizados en presencia del metabisulfito y la urea en polvo cumplen con las especificaciones estándares del módulo de elasticidad, cohesión interna y contenido de formaldehído, basado en los requerimientos mínimos para este tipo de tablero (EN 312): Módulo de elasticidad (1.600 N/mm²), cohesión (0,35 N/mm²) y contenido de formaldehído ≤ 8 mg/100 g de tablero seco. Con respecto a la flexión existen algunos tableros con metabisulfito y urea que no cumplen con el valor mínimo exigido actualmente que es 11 N/mm², que puede deberse a una incorrecta distribución de las partículas de madera en el momento de preparar el tablero para el prensado. Entre los resultados de los tableros con metabisulfito como secuestrante, el contenido de formaldehído se encuentra entre 2,5 y 4,7 mg/100 g de tablero seco, lo que significa una reducción entre un 38 y 66 % con respecto al blanco (tablero sin presencia de secuestrantes). En cambio, los paneles con urea presentaron un contenido de formaldehído entre 3,2 y 5,1 mg/100 g de

tablero seco, lo que representa una disminución entre un 33 y un 57 % en referencia con el blanco.

La validación del diseño DCC propuesto para cada secuestrante y el análisis del plan de experimentación, perteneciente a las proporciones de los secuestrantes que fueron mezclados con las partículas de madera para evaluar su efecto sobre las propiedades y el contenido de formaldehído, se realizó por modelos de regresión múltiple y método de mínimos cuadrados, aplicados en MSR, mediante el programa Nemrodw.

Se observaron los valores del máximo de la función de varianza (*d máx.*), los coeficientes de varianza y los factores de inflación del diseño (Tabla 66), antes de avanzar a la fase experimental, para verificar que éstos eran adecuados y se ajustaban a lo descrito en la bibliografía.

Tabla 66. Valores del máximo de la función de varianza, coeficientes de varianza y factores de inflación.

Modelo	<i>d máx.</i>	Coeficientes de varianza/ Factor de inflación					
		b0	b1	b2	b11	b22	b12
$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{11}(X_1^2) + b_{22}(X_2^2) + b_{12}(X_1X_2)$	0,63	0,33/1,0	0,12/1,0	0,12/1,0	0,17/1,1	0,17/1,1	0,25/1,0

El valor de la (*d máx.*) y los valores de la varianza asociados a los coeficientes son menores que uno, mientras que los factores de inflación son igual o muy próximos a uno, además se observaron los valores de las funciones de varianza (*dU*) asociadas a los experimentos (Tabla 67), todos son menores que uno, por lo que estas observaciones nos indican que el diseño es válido.

Tabla 67. Funciones de la varianza de los experimentos.

Funciones de varianza	Nº de experimento										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<i>dU</i>	0,62	0,62	0,62	0,62	0,33	0,33	0,33	0,62	0,62	0,62	0,62

En la Tabla 68, se muestran los resultados del contenido de formaldehído utilizando metabisulfito como secuestrante.

Tabla 68. Resultados de los experimentos del DCC, % de Metabisulfito en las capas de las partículas de madera de los tableros aglomerados.

Nº experimento	% Metabisulfito partículas gruesas	% Metabisulfito partículas finas	Contenido formaldehído (mg/100 g de tablero seco)
1	3	3	3,8
2	2	2	4,1
3	2	3	4,1
4	3	2	4,5
5	2,5	2,5	2,9
6	2,5	2,5	4,3
7	2,5	2,5	6,3
8	2,5	3,2	3,7
9	3,2	2,5	2,5
10	2,5	1,8	4,2
11	1,8	2,5	4,7

Para corroborar que los datos experimentales se ajustaban adecuadamente al modelo de regresión múltiple, se realizó previamente un análisis de residuos. En los datos experimentales, se detectaron cinco datos atípicos que fueron eliminados, por encontrarse fuera del intervalo establecido en los residuos estudentizados para considerarse normales. Los experimentos que se descartaron fueron 2, 5, 7, 9 y 10 de la Tabla 68. Para que el modelo fuera válido, además del análisis de residuos, previamente se tuvo que modificar el modelo suprimiendo los términos b_{22} y b_{12} . Al realizar estas acciones se volvieron a evaluar los valores del máximo de la función de varianza, coeficientes de varianza y factores de inflación del diseño (Tabla 69).

Los valores de los coeficientes de varianza y factores de inflación, son menores y próximos a uno, por tanto se mantienen los mismos criterios discutidos en el análisis inicial, mientras que el valor del máximo de la función de varianza es dos que, estadísticamente, es considerado un valor elevado.

Tabla 69. Valores del máximo de la función de varianza, coeficientes de varianza y factores de inflación.

Modelo	<i>d</i> máx.	coeficientes	Coeficientes de varianza/ Factor de inflación
Y= b0 +		b0	0,65
b1*X1+	2,00	b1	0,27/1,33
b2*X2+		b2	0,31/1,25
b11(X1*X1)		b11	0,51/1,40

Además se analizaron los valores de la funciones de la varianza asociada a los experimentos (Tabla 70). Estos son menores que uno en los ensayos que no se descartaron, excepto en una las réplicas del punto central.

Tabla 70. Funciones de la varianza de los experimentos.

Funciones de varianza	Nº de experimento										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<i>dU</i>	0,82	1,16	0,39	0,78	0,65	0,65	0,65	0,55	1,77	1,99	0,78

La significación de la regresión que se muestra en la Tabla 71, procedente del ANOVA, para el contenido de formaldehído, indica que el modelo es significativo, por lo que el modelo utilizado es capaz de explicar la varianza de la respuesta, mientras que el valor del fallo de ajuste no se pudo determinar, porque se tuvieron que eliminar las réplicas en el punto central, para que la regresión del modelo fuese significativa.

Tabla 71. Valores de significación del modelo y de la falta o fallo de ajuste, para la respuesta emisión de formaldehído procedente del ANOVA.

Respuesta	Fuente de variación	<i>p</i> -valor
Contenido de formaldehído	Significación del modelo	0,0125

También, se evaluó el coeficiente de determinación (R^2), como se muestra en la Tabla 72. El ajuste del modelo es bueno e indica que es capaz de explicar en un 99 % la variabilidad de la respuesta.

Tabla 72. Coeficiente de determinación R^2 .

Respuesta	R^2
Contenido de formaldehído	0,99

Se revisaron los residuos de los datos experimentales que se procesaron, para realizar el análisis del ANOVA y el coeficiente de determinación, con el fin de localizar datos anómalos. Para ello, se observaron la distribución y los valores de los residuos estudentizados (Figura 40) y se determinó que existe una distribución aleatoria de los residuos y que se encuentran dentro del intervalo admisible, para considerar que no existen datos atípicos.⁵⁷

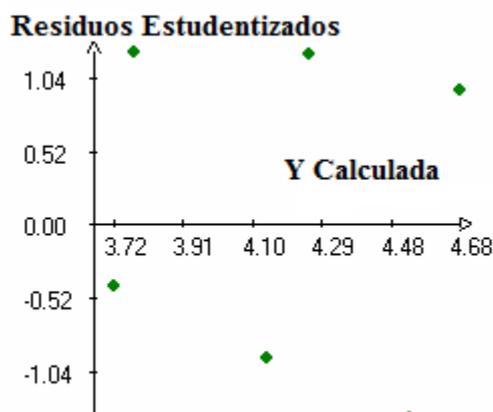


Figura 40. Gráfica de los residuos estudentizados frente a la respuesta predicha.

También se realizó el análisis de las estimaciones y significación estadística de los coeficientes, para determinar cómo influyen las variables de estudio: porcentaje de secuestrante en capa gruesa, porcentaje de secuestrante en capa fina y la interacción b11 (porcentaje de metabisulfito en capa gruesa), en la respuesta. En la Tabla 73, observamos que en el contenido de formaldehído, influyen las variables principales por tener coeficientes significativos, aunque cabe destacar que el porcentaje de secuestrante adicionado en la capa de partículas finas incide más, por tener un valor 4 veces más significativo.

Tabla 73. Estimaciones y significación estadística de los coeficientes: porcentaje de metabisulfito en la capa de partículas gruesas y finas.

Respuesta	Estimaciones y significación estadística de los coeficiente	b1 ^(a)	b2 ^(b)	b11
Contenido de formaldehído	Factor Inflación	1,33	1,25	1,41
	Desviación típica	0,03	0,03	0,04
	Significación %	2,43	0,67	19,0

^(a) variable 1: Capa gruesa y ^(b) variable 2: Capa fina

La superficie de respuesta generada para el contenido de formaldehído, se presenta en la Figura 41. Se observan las curvas de nivel de las respuestas y el área sombreada donde se alcanza el menor contenido de formaldehído dentro de la región experimental.

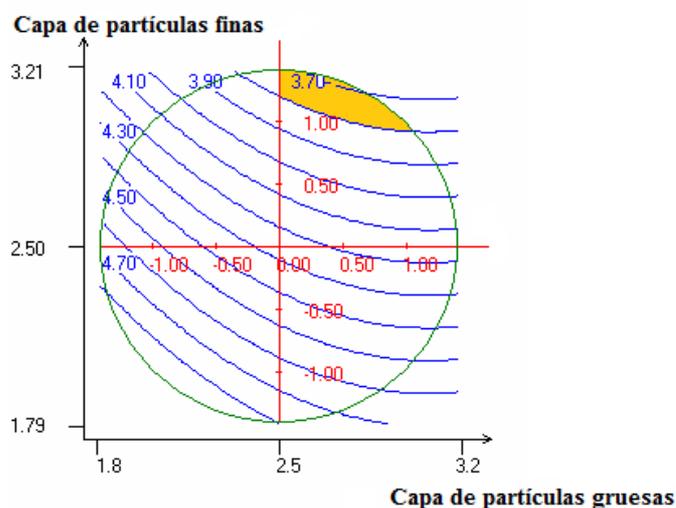


Figura 41. Variación de la respuesta. Contenido de formaldehído en tableros aglomerados fabricados en presencia de metabisulfito de sodio como secuestrante adicionado en forma sólida a las capas de las partículas de madera.

Las condiciones óptimas para alcanzar un mínimo contenido de formaldehído se determinaron mediante el estudio de la superficie de respuesta como se indica en la Figura 42, donde se señalan las coordenadas del porcentaje de metabisulfito en capa gruesa y fina para obtener el mínimo contenido de formaldehído: 2,7 y 3,17, respectivamente.

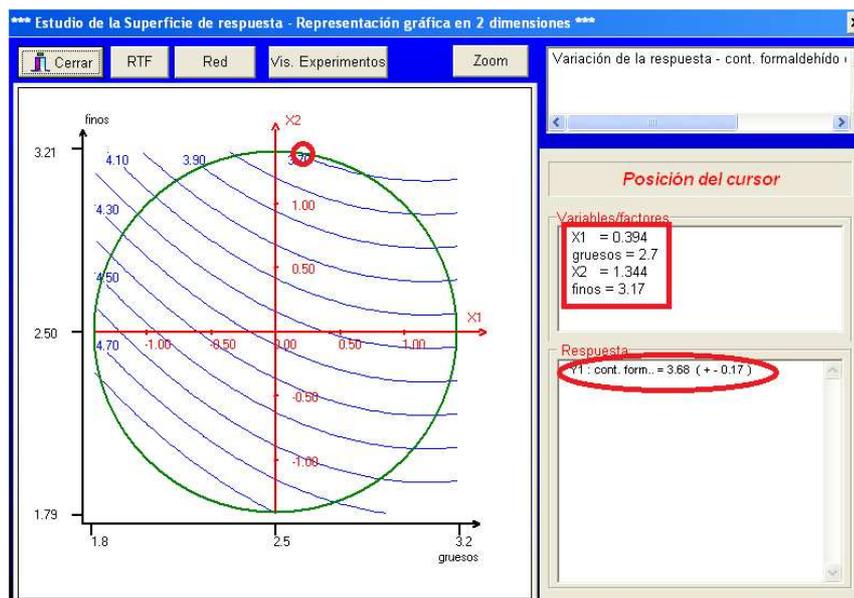


Figura 42. Estudio de superficie de respuesta. Contenido de formaldehído.

Los valores de las coordenadas de las variables donde se alcanza la respuesta óptima no se encuentran dentro de la región de mayor valor de la función de varianza, tal como se muestra en la Figura 43, curvas de isovarianza, donde se observa que el valor de la función de varianza es 0,50, correspondiente a la ubicación de las variables donde se logra el menor contenido de formaldehído en los tableros, lo que indica una buena predicción de la respuesta.

Estos resultados demuestran que el metabisulfito actúa como secuestrante de formaldehído. Reacciona con el formaldehído en presencia de agua y ácido formando un aducto (Figura 44). En el proceso de prensado, se produce la reacción del curado de la resina UF. En el medio hay agua presente en la resina y ácido por la descomposición térmica del catalizador latente, por lo que se dan las condiciones para que el metabisulfito, presente junto a las partículas de madera, reaccione con el formaldehído libre.

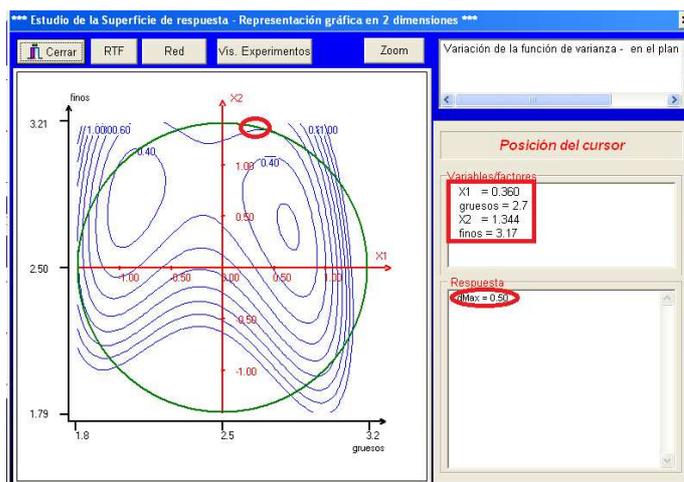


Figura 43. Curvas de isovarianza.

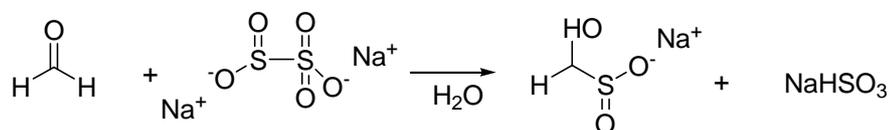


Figura 44. Esquema general de la reacción del formaldehído con metabisulfito sódico.

Por otra parte, hay que señalar que resulta más efectivo agregar el metabisulfito en la capas de partículas finas que en la gruesa; esto se puede deber a que estas capas están en contacto directo con la planchas metálicas de la prensa, además de que tienen un mayor contenido en humedad, proporcionado por el mayor contenido en cola, y por tanto presentan mejores condiciones para que se produzca la reacción de forma eficiente.

En la Tabla 74, se muestran los resultados del contenido de formaldehído en los tableros fabricados con urea sólida como secuestrante de formaldehído.

Igualmente al caso anterior, para corroborar que los datos experimentales se ajustaban adecuadamente al modelo de regresión múltiple, se realizó previamente un análisis de residuos. En los datos experimentales, se detectaron cinco datos atípicos que fueron eliminados, por encontrarse fuera del intervalo establecido en los residuos estudentizados para considerarse normales. Los

experimentos que se descartaron fueron: 2, 3, 7 y 8 de la Tabla 74. Para que el modelo fuera estadísticamente válido, además del análisis de residuos, previamente se tuvo que modificar el modelo suprimiendo los términos b22 y b12. Al realizar estas acciones se volvieron a evaluar los valores del máximo de la función de varianza, coeficientes de varianza y factores de inflación del diseño (Tabla 75).

Tabla 74. Resultados del contenido de formaldehído en los tableros aglomerados.

Nº experimento	% Urea partículas gruesas	% Urea partículas finas	Contenido formaldehído (mg/100 g de tablero seco)
1	3	3	3,2
2	2	2	3,4
3	2	3	4,6
4	3	2	4,0
5	2,5	2,5	3,5
6	2,5	2,5	3,2
7	2,5	2,5	5,1
8	2,5	3,2	3,4
9	3,2	2,5	3,9
10	2,5	1,8	4,0
11	1,8	2,5	3,4

Los valores de los coeficientes de varianza y factores de inflación, son menores y próximos a uno, por tanto se mantienen los mismos criterios discutidos en el análisis inicial, mientras que el valor del máximo de la función de varianza es 1,31 (Tabla 75), que a pesar de ser mayor a uno, se considera aceptable.

Además se observaron los valores de las funciones de la varianza asociada a los experimentos (Tabla 76). Estos son menores que uno, excepto en el experimento 8 que es uno de los que se descartaron.

Los valores de significación del modelo y del fallo de ajuste que se muestran en la Tabla 77, procedentes del ANOVA, para el contenido de formaldehído, indican que el modelo es significativo, mientras que el del fallo de ajuste no lo es, por lo que el modelo aplicado es capaz de explicar la varianza de la respuesta y es adecuado.

Tabla 75. Valores del máximo de la función de varianza, coeficientes de varianza y factores de inflación.

Modelo	<i>d</i> máx.	coeficientes	Coeficientes de varianza/ Factor de inflación
Y= b0 +		b0	0,35
b1*X1+	1,31	b1	0,19/1,00
b2*X2+		b2	0,29/1,09
b11(X1*X1)		b11	0,22/1,09

Tabla 76. Funciones de varianza de los experimentos.

Funciones de varianza	Nº de experimento										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<i>dU</i>	0,61	0,62	0,91	0,46	0,35	0,35	0,35	1,31	0,62	0,59	0,99

Tabla 77. Valores de la significación del modelo y del fallo de ajuste, para la respuesta contenido de formaldehído procedente del ANOVA.

Respuesta	Fuente de variación	<i>p</i> -valor
Contenido de formaldehído	Significación del modelo	0,0313
	Fallo de ajuste	0,9020

También, se evaluó el coeficiente de determinación (R^2), como se muestra en la Tabla 78. El ajuste del modelo es bueno y es capaz de explicar en un 93 % la variabilidad de la respuesta.

Tabla 78. Coeficiente de determinación R^2 .

Respuesta	R^2
Contenido de formaldehído	0,93

Se revisaron los residuos de los datos experimentales que se procesaron para realizar el análisis del ANOVA y el coeficiente de determinación, con el fin de localizar datos anómalos. Para ello, se observaron la distribución y los valores de los residuos estudentizados (Figura 45) y se determinó que existe una distribución aleatoria de los residuos y que se encuentran dentro del intervalo admisible para considerar que no existen datos atípicos.⁵⁷

También se realizó el análisis de las estimaciones y la significación estadística de los coeficientes, para determinar cómo influyen las variables de estudio: porcentaje de urea en capa gruesa, porcentaje de urea en capa fina y la interacción b11 (porcentaje de urea en capa gruesa), en la respuesta. En la Tabla 79, observamos que en el contenido de formaldehído influye la urea cuando se adiciona en las capas finas de partículas, por tener un valor significativo.

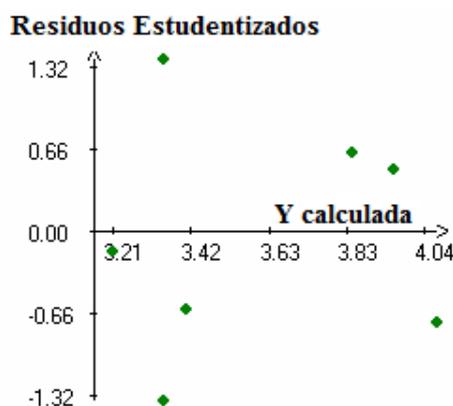


Figura 45. Gráfica de los residuos estudentizados frente a la respuesta predicha.

Tabla 79. Estimaciones y significación estadística de los coeficientes: porcentaje de urea en la capa de partículas gruesas y finas.

Respuesta	Estimaciones y significación estadística de los coeficiente	b1 ^(a)	b2 ^(b)	b11
Contenido de formaldehído	Factor Inflación	1,01	1,10	1,09
	Desviación típica	0,06	0,07	0,06
	Significación %	7,7	1,0	11,9

^(a) variable 1: Capa gruesa y ^(b) variable 2: Capa fina

La superficie de respuesta generada para el contenido de formaldehído, se presenta en la Figura 46, en la que se observan las curvas de nivel de las respuestas y el área sombreada donde se alcanza el menor contenido de formaldehído dentro de la región experimental.

Las condiciones óptimas para alcanzar un mínimo contenido de formaldehído se determinaron mediante el estudio de la superficie de respuesta como se indica en la Figura 47, donde se señalan las coordenadas de los

porcentajes de urea en capa gruesa y fina para obtener el mínimo contenido de formaldehído: 2,4 y 3,2 respectivamente.

Los valores de las coordenadas de las variables donde se alcanza la respuesta óptima se encuentran dentro de la región con mayor valor de la función de varianza como se muestra en la Figura 48, curvas de isovarianza (región sombreada). Este valor es 1,30, correspondiente a la ubicación de las variables donde se logra el menor contenido de formaldehído en los tableros, y aunque es mayor que uno se considera aceptable,⁵⁷ por tanto consideramos que existe una buena predicción en la respuesta.

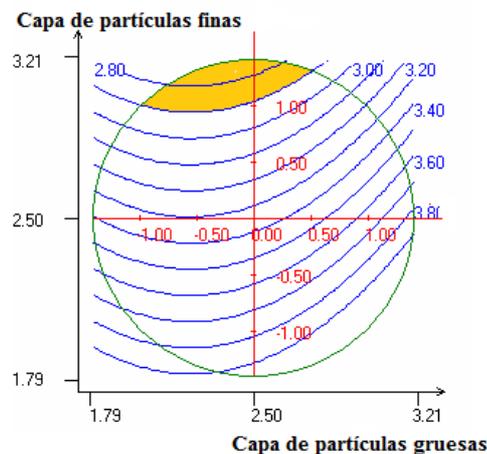


Figura 46. Variación de la respuesta. Contenido de formaldehído en tableros aglomerados fabricados en presencia de urea como secuestrante adicionado en forma sólida a las capas de las partículas de madera.

Estos resultados demuestran la capacidad de la urea de actuar como secuestrante, cuando es agregada en forma de polvo sobre las partículas de madera. En el presente estudio se pudo constatar que la urea, añadida en forma sólida sobre las partículas de madera, puede reaccionar con el formaldehído libre durante el prensado, cuando ocurre la reacción de curado. Este hecho se puede deber a que en el medio hay presente agua y una temperatura elevada, que facilita la solubilidad de la urea, juntamente con el medio ácido que se forma por la

descomposición del catalizador latente, todo lo cual favorece las condiciones para que pueda condensar con el formaldehído libre.

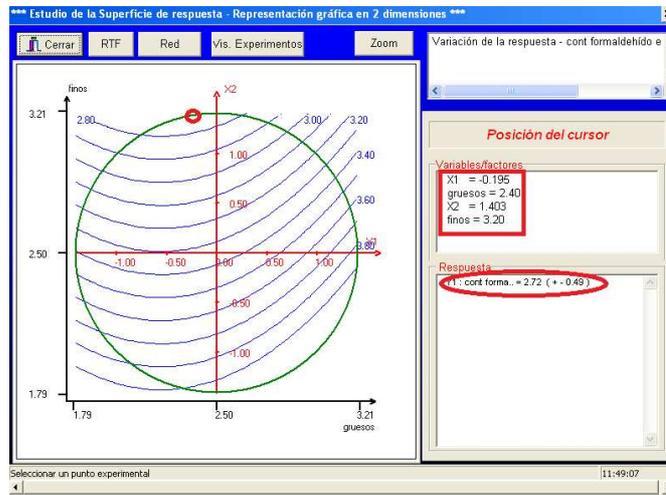


Figura 47. Estudio de superficie de respuesta. Contenido de formaldehído.

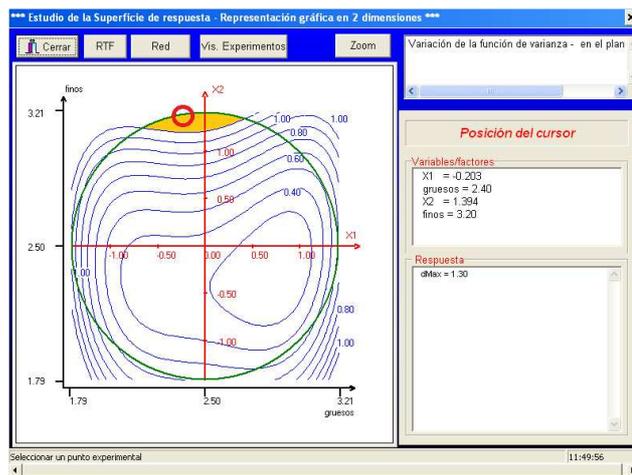


Figura 48. Curvas de isovarianza.

La MSR aplicada en esta sección nos permitió evaluar el efecto del metabisulfito de sodio y de la urea en polvo como secuestrantes de formaldehído en tableros aglomerados, cuando son agregados directamente a las capas de las partículas de madera. Los resultados demuestran que ambos pueden actuar como

secuestrantes de formaldehído, cuando son aplicados de esta forma. Sin embargo, al comparar su efectividad con los mismos secuestrantes adicionados a la cola, podemos concluir que en forma sólida son menos eficientes, porque se necesitaría agregar mayores cantidades para reducir el contenido de formaldehído a los niveles reportados con los mismos productos en disolución. Además se requeriría un proceso de mezclado que fuese homogéneo y reproducible, para obtener resultados fiables, aspecto que obligaría a realizar una modificación importante desde el punto de vista del proceso de fabricación de los tableros aglomerados.

CAPÍTULO 4

ESTUDIO SOBRE LA APLICACIÓN DE COMPOSITES Y MATERIALES POLIMÉRICOS RECICLADOS EN LAS PROPIEDADES DE TABLEROS AGLOMERADOS FABRICADOS CON RESINAS UREA-FORMALDEHÍDO.

4.1 Introducción.

Una desventaja importante que presentan las resinas UF es su baja resistencia a la humedad, que lleva aparejada la emisión de formaldehído en los tableros aglomerados de madera. En condiciones de temperatura y humedad, ocurre la degradación hidrolítica de los enlaces aminometileno de la resina que ocasiona la liberación de formaldehído en los paneles. Es por ello que recientes investigaciones se dirigen hacia la mejora de la resistencia a la humedad en los tableros aglomerados, mediante la adición de diversas sustancias en la

composición de los adhesivos. Dentro de estos materiales destacan: melamina, aminas, termoplásticos, poliéteres, polvo de poliuretano y otros.⁸¹⁻⁸⁶

Todos estos aditivos se incorporan a la formulación del adhesivo con la finalidad de mejorar su estabilidad hidrolítica, modificando la estructura química de la resina durante la reacción de curado. Los mejores resultados para favorecer la resistencia a la humedad de las resinas, se han obtenido a través de la incorporación de aminas y termoplásticos.

Estos métodos representan una desventaja desde punto de vista del proceso y su aplicación industrial, porque implican incrementar el valor añadido de la resina y por lo tanto el coste de la elaboración de los tableros. Por esta razón nos planteamos la posibilidad de mejorar la resistencia a la humedad de los tableros aglomerados de madera adicionando papel impregnado con resina de urea y melamina, así como de materiales termoplásticos provenientes del reciclado, en forma de polvo, sobre las partículas de madera.

La tercera parte de este trabajo se basa en evaluar el efecto de los aditivos agregados a las capas de partículas de madera, sobre la resistencia a la humedad de los tableros aglomerados, mediante un diseño de cribado óptimo que nos permita analizar a través de las interacciones principales, cómo influyen los aditivos en la respuesta.

La decisión de aplicar un diseño de cribado óptimo se tomó para reducir tiempo y material en los ensayos, ya que si hubiésemos llevado a cabo un diseño factorial de tres niveles y tres factores, se necesitarían 27 experimentos que requerirían una gran inversión de tiempo necesario para procesar los aditivos para

⁸¹ Byung-Dae Park, Sang-Min Lee, Jeang-Kwan Roh, Eur J Wood Prod **2009**, 67, 121.

⁸² R. O. Ebewelle, B. H. River, G. E. Myers, J Appl Polym Sci **1993**, 49, 229.

⁸³ Jae-Woo Kim, K. Carlborn, L. M. Matuana, P. A. Heiden, J Appl Polym Sci **2006**, 101, 4222.

⁸⁴ H. R. Mansouri, R. R. Thomas, S. Garnier, A. Pizzi., J Appl Polym Sci **2007**, 106, 1683.

⁸⁵ H. R. Mansouri and A. Pizzi, Holz Roh Werkst, **2007**, 65, 293.

⁸⁶ Zaimatul Aqmar Abdullah and Byung-Dae Park, J Appl Polym Sci **2009**, 114, 1011.

convertirlos en polvo, además de elaborar los tableros. Por ello se escogió un máximo de experimentos razonables y se decidió realizar doce ensayos (nueve, más tres réplicas en el punto central).

Mediante el programa Nemrodw se realizaron los cálculos, para obtener el diseño D-óptimo utilizando el diseño factorial completo como conjunto de experimentos candidatos. A partir de estos experimentos se generaba una nueva matriz, en la que se añadieron los tres ensayos, correspondiente a las réplicas en el punto central y sobre ésta se evaluaban los valores de la estimación y validación del modelo, para verificar si estaban acorde con lo descrito en la bibliografía y elegir la que mejor se ajustaba.

4.2 Diseño cribado D-óptimo.

El procedimiento experimental se basó en la fabricación de tableros con una cola UF de relación molar 1,07, en presencia de tres residuos potencialmente reactivos: papel impregnado con resina de melamina, poliamida y poliuretano, adicionados en forma de polvo a las partículas de madera en diferentes cantidades, según lo establecido en el diseño experimental que se muestra en la Tabla 80.

Las cantidades de los secuestrantes varían en función del dominio experimental (Tabla 81). Los intervalos seleccionados se encuentran establecidos de acuerdo al criterio de los investigadores.

La resina UF de relación molar 1,07 y el papel impregnado de resina de melamina, y las partículas de madera, constituidas por una mezcla al 50 % de pino silvestre (*Pinus sylvestris*) y pino negral (*Pinus pinaster*) fueron proporcionados por INTERBON S.A. El polvo reciclado de poliamida (PA 2200) fue suministrado por la UBU a través del personal de I+D+i encargado del equipo de sinterizado láser. La

espuma de poliuretano de la marca Instapak, utilizada en los ensayos, procede del embalaje de un equipo de laboratorio.

Tabla 80. Plan de experimentación.

Nº de experimento	Papel impregnado (g)	Poliamida (g)	Poliuretano (g)	Secuencia de los experimentos
1	0	0	0	1
2	0	20	20	12
3	0	40	40	11
4	20	0	20	2
5	20	20	40	9
6	20	40	0	4
7	40	0	40	7
8	40	20	0	8
9	20	20	20	5
10	20	20	20	3
11	20	20	20	6
12	40	40	20	10

Tabla 81. Dominio experimental.

Niveles	Cantidad de aditivo (g)
1	0
2	20
3	40

El papel impregnado con resina de melamina y la espuma de poliuretano fueron procesados y convertidos en polvo, mediante un molino universal IKA M20, refrigerado a 15°C. Los aditivos en forma de polvo, se agregaron y dispersaron en las partículas de madera, antes del encolado, utilizando la misma metodología utilizada para el metabisulfito y la urea,⁸⁷ aplicando una variante en el tiempo de uso del sistema de tres minutos. Los tableros de dimensiones 400 x 400 x 16 mm estaban compuestos por 1.250 gramos de viruta gruesa (3 % de humedad) que requerían 7,3 % de cola sobre base seca (116,4 g) y 600 g de viruta finas (3 % de humedad) encoladas con un 10 % de cola sobre base seca (190,0 g). En la Tabla 82 se presenta el resto de la formulación del adhesivo. El prensado se hizo según el procedimiento descrito anteriormente.⁷⁹

⁸⁷ Apartado 3.4. de esta memoria, página 110.

Tabla 82. Formulación capa interna y capa externa.

Formulación	Capa Externa	Capa Interna
Cola (Base seca/madera seca)	10,0 %	7,3 %
Parafina (Base seca/madera seca)	0,25 %	0,35 %
Agua (Agua/Resina base seca)	15 %	-
Catalizador NH ₄ NO ₃ (50 %) (Sólido/resina seca)	1 %	4 %

La caracterización de los tableros (Tabla 83) se realizó siguiendo los ensayos acordes con los estándares europeos para evaluar las propiedades físico-mecánicas de los paneles de aglomerado: densidad (EN 323), cohesión interna (EN 319), resistencia a la flexión (EN 310), módulo de elasticidad en flexión (EN 310) e hinchamiento a las 24 horas (EN 317).

Tabla 83. Caracterización de los tableros.

Nº experimento	Densidad (kg/m ³)	Flexión (N/mm ²)	Módulo de Elasticidad (N/mm ²)	Cohesión interna (N/mm ²)	Hinchamiento 24 horas (%)
1	658	12,1	1.690	0,37	20,8
2	659	12,8	2.126	0,48	29,8
3	638	13,0	2.041	0,50	22,3
4	603	15,5	2.357	0,41	18,6
5	681	10,7	1.760	0,39	27,1
6	636	13,5	2.263	0,39	10,7
7	671	13,8	2.153	0,39	21,1
8	635	17,3	2.526	0,42	12,2
9	677	12,3	1.904	0,38	25,2
10	646	13,2	2.101	0,44	21,8
11	623	15,2	2.446	0,39	18,2
12	629	13,8	2.144	0,45	24,2

Los tableros elaborados con la cola de relación molar 1,07, en presencia de los aditivos, satisfacen, en general, los requerimientos mínimos para este tipo de tableros (EN 312): Módulo de elasticidad (1.600 N/mm²), Cohesión (0,35 N/mm²) y Flexión (11 N/mm²).

Entre los resultados podemos destacar que los tableros que contienen el papel impregnado con la resina de melamina, mejoran las propiedades físico-mecánicas con respecto al tablero del experimento uno, que no contiene aditivos. En relación al hinchamiento a las 24 horas, se tomó como referencia el requerimiento para tableros no estructurales utilizados en ambiente húmedo, tipo

P3, para un espesor de 16 mm, cuyo valor debe ser menor del 14 %, según lo establecido en la norma (EN 312). Tomando esta consideración, las muestras correspondientes a los ensayos 6 y 8 cumplen con esta condición. Este es un resultado interesante, porque estos tableros no están elaborados con el tipo de cola y las condiciones que se utilizan en la fabricación de tableros tipo P3, lo que significa que, en presencia de los aditivos estudiados, se produce una mejora en la resistencia a la humedad de los tableros. Si tenemos en cuenta que los valores de hinchamiento que se obtienen en los tableros fabricados en la prensa piloto son mucho más altos que los que se obtienen en la prensa de producción,⁸⁸ es de suponer que los valores presentados en la Tabla 83 se verían sensiblemente reducidos si los tableros hubieran sido fabricados en la prensa de producción.

La validación del diseño y el plan de experimentación para determinar el hinchamiento a las 24 horas de los tableros fabricados con la cola de relación molar 1,07 en presencia de los aditivos se realizó por modelos de regresión múltiple y método de mínimos cuadrados, aplicados en MSR, mediante el programa Nemrodw.

Se determinaron los valores de la función de varianza y su máximo, los coeficientes de varianza y los factores de inflación del diseño (Tabla 84), antes de avanzar a la fase experimental para verificar que estos eran adecuados y se ajustaban a lo descrito en la bibliografía.

El valor máximo de la función de varianza y los valores de los coeficientes de varianza son menores que uno, mientras que los factores de inflación son próximos a uno. Además se determinaron los valores de la función de varianza (dU) asociadas a los experimentos (Tabla 85). Estos eran menores que uno por lo que todas estas observaciones nos indican que el diseño D-óptimo propuesto

⁸⁸ F. Serna, P. Estévez-Bolívar, S. Vallejos, J. M. García, F. García. Tendencias en Adhesión y Adhesivos. Volumen III. Universidad Pontificia de Comillas, 203, 2010.

proporcionaría estimaciones suficientemente precisas de los coeficientes del modelo y de la respuesta estimada.

Tabla 84. Valores del máximo de la función de varianza, coeficientes de varianza y factores de inflación.

Modelo	<i>d</i> máx.	Coeficientes	Coeficientes de varianza/ Factor de inflación
Y= Cte + b1A*(X1A)+ b1B*(X1B)+ b2A*(X2A)+ b2B*(X2B)+ b3A*(X3A)+ b3B*(X3B)	0,76	b0	0,1
		bA1	0,21/1,38
		bB1	0,17/1,38
		b2A	0,21/1,43
		b2B	0,17/1,42
		b3A	0,21/1,43
		b3B	0,17/1,42

Tabla 85. Funciones de la varianza de los experimentos.

Nº de experimento	<i>dU</i>
1	0,73
2	0,60
3	0,73
4	0,60
5	0,60
6	0,77
7	0,73
8	0,77
9	0,23
10	0,23
11	0,23
12	0,77

En la Tabla 86, se muestran los resultados del hinchamiento a 24 horas de los tableros, fabricados en presencia de polvo de papel impregnado de resina de melamina, poliamida y poliuretano.

Para corroborar que los datos experimentales se ajustaban adecuadamente al modelo propuesto, se realizó previamente un análisis de residuos. En los datos experimentales se detectaron dos datos atípicos que fueron eliminados, por encontrarse fuera del intervalo establecido en los residuos estudentizados para

considerarse normales. Los experimentos que se descartaron fueron el 11 y 12 de la Tabla 86.

Tabla 86. Resultados de los experimentos del diseño de cribado optimo, cantidades de polvo de: papel impregnado de resina de melamina, poliamida y poliuretano, en las capas de las partículas de madera de los tableros aglomerados.

Nº de experimento	Papel impregnado (g)	Poliamida (g)	Poliuretano (g)	Hinchamiento 24 horas
1	0	0	0	20,8
2	0	20	20	29,8
3	0	40	40	22,3
4	20	0	20	18,6
5	20	20	40	27,1
6	20	40	0	10,7
7	40	0	40	21,1
8	40	20	0	12,2
9	20	20	20	25,2
10	20	20	20	21,8
11	20	20	20	18,2
12	40	40	20	24,2

Al descartar los datos anómalos en los datos experimentales, se volvieron a evaluar los valores de la función varianza, coeficientes de varianza y factores de inflación del diseño (Tabla 87). Los valores de los coeficientes de varianza son menores que uno y los factores de inflación se encuentran próximos a uno. Únicamente el valor del factor de uno de los coeficientes es superior a dos. El valor de la desviación máxima es 3,3 que es un valor inadecuado. En este análisis en particular no se va considerar relevante, porque nuestro objetivo no es realizar algún tipo de predicción de la respuesta, sino evaluar el efecto de las variables en la respuesta.

En general, los valores del coeficiente de la varianza asociada a los experimentos (Tabla 88) que no se descartaron son menores que uno, excepto en uno de los puntos experimentales que se eliminó.

Tabla 87. Valores del máximo de la función de varianza, coeficientes de varianza y factores de inflación.

Modelo	<i>d</i> máx.	Coeficientes	Coeficientes de varianza/ Factor de inflación
$Y = Cte + b_{1A}(X_{1A}) + b_{1B}(X_{1B}) + b_{2A}(X_{2A}) + b_{2B}(X_{2B}) + b_{3A}(X_{3A}) + b_{3B}(X_{3B})$	3,31	b0	0,14
		bA1	0,26/1,26
		bB1	0,26/1,56
		b2A	0,26/1,26
		b2B	0,26/1,56
		b3A	0,26/1,54
		b3B	0,36/2,49

Tabla 88. Función de la varianza de los experimentos.

Nº de experimento	<i>dU</i>
1	0,91
2	0,65
3	0,81
4	0,65
5	0,91
6	0,81
7	0,81
8	0,81
9	0,31
10	0,31
11	0,31
12	3,31

Los valores de significación del modelo y del fallo de ajuste que se muestran en la Tabla 89, procedentes del ANOVA para el hinchamiento a 24 horas, indican que el valor de la significación del modelo es significativo, mientras que el del fallo de ajuste no lo es, por lo que el modelo aplicado es capaz de explicar la varianza de las respuesta y que no existe fallo de ajuste.

Tabla 89. Valores de la significación del modelo y de fallo de ajuste, para la respuesta hinchamiento 24 horas procedente del ANOVA.

Respuesta	Fuente de variación	<i>p</i> -valor
Hinchamiento 24 horas	Significación del modelo	0,0540
	Fallo de ajuste	0,5580

También, se evaluó el coeficiente de determinación (R^2), como se muestra en la Tabla 90. El ajuste del modelo es bueno y es capaz de explicar en un 94 % la variabilidad de la respuesta.

Tabla 90. Coeficiente de determinación R^2 .

Respuesta	R^2
Hinchamiento 24 horas	0,94

Se revisaron los residuos de los datos experimentales que se procesaron para realizar el análisis del ANOVA y el coeficiente de determinación para localizar datos anómalos. Para ello se observaron la distribución y los valores de los residuos estudentizados (Figura 49) y se determinó que existe una distribución aleatoria de los residuos y que se encuentran dentro del intervalo admisible, para considerar que no existen datos atípicos.⁵⁷

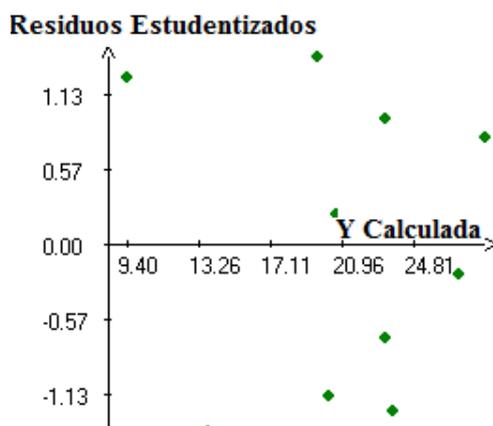


Figura 49. Gráfica de los residuos estudentizados frente a la respuesta predicha.

A continuación se muestra la gráfica del efecto de los aditivos, a los tres niveles de estudio, sobre el hinchamiento a las 24 horas en los tableros aglomerados (Figura 50). Como se puede observar, en la región donde se minimiza la respuesta, los aditivos que más contribuyen a reducir el hinchamiento son: el papel impregnado con resinas de melamina y la poliamida, cuando se encuentran a nivel 3 y el poliuretano cuando se ubica en el nivel 1, es decir, que

este último no presenta ningún efecto en la minimización de la respuesta, tal como se indica en la gráfica.

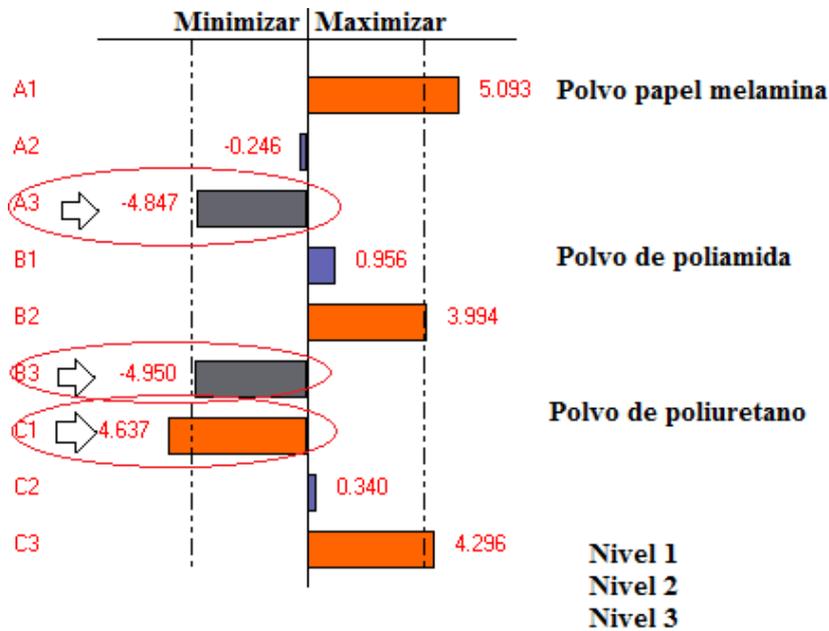


Figura 50. Gráfica de los efectos totales sobre la respuesta. (Hinchamiento 24 horas).

Estos resultados se pueden corroborar mediante las estimaciones estadísticas de los efectos totales de los aditivos (Tabla 91). Tanto el polvo del papel impregnado de melamina como el polvo del reciclado de poliamida, cuando se encuentran al nivel 3, presentan valores igual o próximos a cinco, por tanto estos niveles de las gráficas se van a considerar significativos; en otros términos tienen incidencia en la resistencia a la humedad de los tableros aglomerados.

El polvo de papel impregnado de melamina y el polvo de poliamida, fueron los aditivos más efectivos, para la reducción del hinchamiento, es decir que contribuyen a mejorar la resistencia a la humedad en los tableros de aglomerados.

La incorporación de melamina a las resinas UF mejora la resistencia a la humedad en los tableros aglomerados.⁵⁰ Sin embargo, la melamina tiene un precio mucho más elevado que la urea, lo que limita su aplicación únicamente para

fabricar tableros utilizados en ambiente húmedo. Además, en un trabajo reciente, se determinó que el efecto en la estabilidad hidrolítica en tableros fabricados con resinas de melamina-urea-formol (MUF) depende de la proporciones de melamina y de la relación molar de las resinas UF, donde indican que a mayor contenido de melamina y más alta la relación molar F/U de la resina, la estabilidad hidrolítica disminuye.⁸⁹

Tabla 91. Estimaciones estadísticas de los efectos totales de los aditivos.

Variables	Efecto	Desviación típica	% significancia
A1	5,09	1,24	2,45
A2	-0,24	1,24	84,8
A3	-4,85	1,63	→ 5,8
B1	0,96	1,24	49,9
B2	3,99	1,24	4,72
B3	-4,95	1,63	→ 5,5
C1	-4,63	1,24	3,18
C2	0,34	1,47	82,5
C3	4,30	1,24	3,90

X. Le Fur, *et al* han descrito la utilización de polvo de papel impregnado de melamina como adhesivo en la elaboración de paneles.⁹⁰ Concluyen que este material puede ser utilizado directamente como adhesivo ó como sustituto de la melamina en la formulación y preparación de las resinas MUF. Los tableros obtenidos mediante ambos procedimientos exhibían buena resistencia a la humedad. La alternativa que hemos planteado en este trabajo ha sido la utilización de este material como aditivo, aplicado en pequeñas cantidades sobre las virutas de madera, con el fin de evitar inconvenientes prácticos considerando una futura aplicación a nivel industrial, como problemas de homogeneidad cuando es usado directamente como adhesivo, o la necesidad de centrifugar para separar la celulosa cuando es agregado en la síntesis de la resina; junto con el incremento de viscosidad que se puede presentar.

⁸⁹ Byung- Dae Park, Sang Ming Lee, Jeang-Kwan Roh, Eur J Wood Prod **2009**, 67, 121.

⁹⁰ X. Le Fur, M. Galhac, M. Zanetti, A. Pizzi, Holz Roh Werkst **2004**, 62, 419.

En cuanto al polvo de poliamida, se obtuvo del material reciclado del equipo de sinterizado láser del parque de I+D+i de la Universidad de Burgos. Este tipo de aditivo es un polímero técnico utilizado en aplicaciones en las que los materiales están sometidos a elevadas cargas mecánicas y/o térmicas. Este residuo se aplicó considerando estas ventajas y también que las poliamidas se caracterizan por ser un polímero con alta resistencia a la humedad. Este material resulta idóneo para usarse como aditivo, ya que además se encuentra en forma de polvo finamente dividido.

Los resultados obtenidos son interesantes porque resultó efectivo agregar los aditivos en forma de polvo sobre las partículas de madera para incrementar la resistencia a la humedad en los tableros. Otra consideración importante es que este tipo de productos pueden ser adquiridos a bajo coste, e incluso del mismo proceso que se lleva a cabo en la planta de producción de tableros, como en el caso del papel impregnado con melamina, lo que pudiera significar un aprovechamiento importante del material que se descarta. La consideración más importante del procedimiento realizado en este estudio, a tener en cuenta para su posible aplicación industrial, sería encontrar un método efectivo y reproducible para distribuir los aditivos sobre las virutas de madera.

El diseño cribado D-óptimo aplicado y descrito en la sección anterior permitió analizar de manera eficiente el efecto de los aditivos sobre el hinchamiento de los tableros, aplicando un número reducido de experimentos. Esto representa una ventaja en la optimización de un proceso, en especial si se realizan ensayos que requieren invertir una importante cantidad de tiempo y poder hacerlos en un breve período.

4.3 Diseño Cuadrático.

Además se realizó otro análisis comparativo a este estudio a través del MSR, utilizando la misma matriz de experimentos (Tabla 86) y teniendo en cuenta todas las observaciones realizadas anteriormente, aplicando un diseño de experimentos cuadrático y el modelo: $Cte + b_1*(X_1) + b_2*(X_2) + b_3*(X_3) + b_{11}*(X_1*X_1) + b_{22}*(X_2*X_2) + b_{33}*(X_3*X_3)$.

Para ello se evaluó el nuevo diseño. En la Tabla 92, aparecen reflejados los valores del máximo de la función de varianza, el coeficiente de varianza y los factores de inflación de los coeficientes.

Tabla 92. Valores del máximo de la función de varianza, coeficientes de varianza y factores de inflación.

Modelo	<i>d máx.</i>	coeficientes	Coeficientes de varianza/ Factor de inflación
		b0	0,23
Y= Cte +		b1	0,17/1,00
b1*(X1)+		b2	0,17/1,00
b2*(X2)+		b3	0,17/1,00
b3*(X3)+	0,76	b11	0,40/1,20
b11*(X1*X1)+		b22	0,40/1,20
b22*(X2*X2)+		b33	0,40/1,20
b33*(X3*X3)			

Como se puede observar, el máximo de la función de varianza y los valores de la varianza asociados a los coeficientes son menores que uno, mientras que los factores de inflación están próximos a uno. En la Tabla 93 se presentan los valores de las funciones de varianza (dU) asociadas a los experimentos y se comprueba que todos son menores que uno. Todas estas aseveraciones indican que el diseño propuesto tiene buenas cualidades para estimar con precisión suficiente los coeficientes y la respuesta.

Para corroborar que los datos experimentales se ajustaban adecuadamente al nuevo modelo propuesto, se realizó previamente un análisis de residuos. Se

detectaron dos datos atípicos que fueron eliminados, por encontrarse fuera del intervalo establecido en los residuos estudentizados para considerarse normales. Los experimentos que se descartaron fueron el 11 y 12 (Tabla 86).

Tabla 93. Función de la varianza de los experimentos.

Nº de experimento	dU
1	0,73
2	0,60
3	0,60
4	0,73
5	0,60
6	0,76
7	0,73
8	0,76
9	0,23
10	0,23
11	0,23
12	0,76

Se evaluaron de nuevo los valores de la función de varianza, coeficientes de varianza y factores de inflación del diseño (Tabla 94) después de realizar el análisis de los residuos. Los valores de los coeficientes de varianza son menores que uno y los factores de inflación iguales o próximos a uno, excepto el valor del coeficiente b33 que es 1,95. El valor de la desviación máxima es 3,31 que es un valor inadecuado.

Tabla 94. Valores del máximo de la función de varianza, coeficientes de varianza y factores de inflación.

Modelo	d máx.	coeficientes	Coeficientes de varianza/ Factor de inflación
Y= b0 +		b0	0,31
b1*X1+		b1	0,29/1,40
b2*X2+		b2	0,29/1,40
b3*X3+	3,31	b3	0,17/1,00
b11(X1*X1)+		b11	0,58/1,44
b22(X2*X2)+		b22	0,58/1,44
b33(X3*X3)+		b33	0,81/1,95

Los valores del coeficiente de la varianza asociada a los experimentos (Tabla 95) que no se descartaron son menores que uno, excepto en uno de los puntos experimentales que se eliminó.

El análisis de los valores de la significación de la regresión del nuevo modelo y del fallo de ajuste procedentes del ANOVA (Tabla 96), para el hinchamiento a 24 horas, indican que el valor de la significación del modelo es significativo, mientras que el del fallo de ajuste no lo es, por lo que el modelo aplicado es capaz de explicar la varianza de las respuestas y que no existe fallo de ajuste.

Tabla 95. Funciones de la varianza de los experimentos.

Nº de experimento	dU
1	0,92
2	0,65
3	0,81
4	0,65
5	0,92
6	0,81
7	0,81
8	0,81
9	0,31
10	0,31
11	0,31
12	3,31

Tabla 96. Valores de la significación del modelo y del fallo de ajuste, para la respuesta hinchamiento 24 horas procedente del ANOVA.

Respuesta	Fuente de variación	p-valor
Hinchamiento 24 horas	Significación del modelo	0,0540
	Fallo de ajuste	0,5580

También, se evaluó el coeficiente de determinación (R^2), como se muestra en la Tabla 97. El ajuste del nuevo modelo es bueno, lo que indica que es capaz de explicar en un 94 % la variabilidad de la respuesta.

Tabla 97. Coeficiente de determinación R^2 .

Respuesta	Regresión (R^2)
Hinchamiento 24 horas	0,94

Se revisaron los residuos para localizar datos anómalos en los datos experimentales que se procesaron, para realizar el análisis del ANOVA y el coeficiente de determinación. Para ello, se analizó la distribución y los valores de

los residuos estudentizados (Figura 51) y se determinó que existe una distribución aleatoria de los residuos y que se encuentran dentro del intervalo admisible, para considerar que no existen datos atípicos.⁵⁷

También se realizó, el análisis de las estimaciones y la significación estadística de los coeficientes, para determinar cómo influyen las variables de estudio (papel impregnado con resinas de melamina, poliamida y poliuretano) y sus interacciones en cada una de las respuestas. En la Tabla 98 se observó que las variables que influyen en la respuesta son: el papel impregnado con resinas de melamina, el polvo de poliuretano y la interacción polvo de poliamida-polvo de poliamida, por tener valores significativos. Esto significa que el nuevo modelo planteado para los datos experimentales fue acertado, ya que como se puede apreciar, una de las interacciones de la variable consigo misma tiene incidencia en las respuestas. Contrastando estos resultados con los obtenidos en los efectos totales del cribado óptimo: el polvo de papel impregnado con resinas de melamina, presentaba valores significativos en el nivel 1 para maximizar la respuesta y en el nivel 3 para minimizar, el poliuretano en el nivel 1 para la minimizar la respuesta y en el nivel 3 para maximizar, mientras que la poliamida en el nivel 2 para maximizar la respuesta y en el nivel 3 para minimizar (Figura 50).

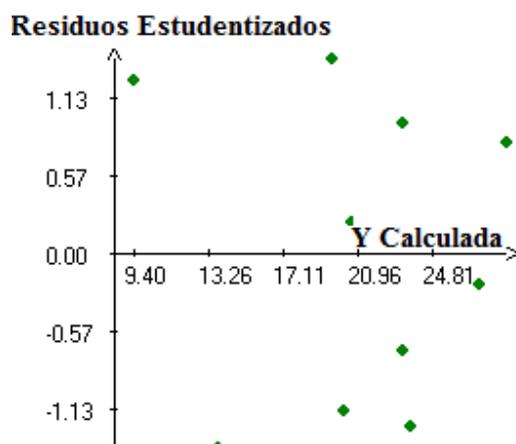


Figura 51. Gráfica de los residuos estudentizados frente a la respuesta predicha.

Tabla 98. Estimaciones y significación estadística de los coeficientes: Hinchamiento 24 horas.

Respuesta	Estimaciones y significación estadística de los coeficiente	b1 ^(a)	b2 ^(b)	b3 ^(c)	b11	b22	b33
Hinchamiento 24 horas.	Factor Inflación	1,4	1,4	1,0	1,4	1,4	1,9
	Desviación típica	1,3	1,3	0,9	1,8	1,8	2,0
	Significación %	3,0	11	1,9	85	4,7	83

^(a) variable 1: polvo papel melamina, ^(b) variable 2: poliamida y ^(c) variable 3: poliuretano

A continuación se presenta el análisis de la superficie de respuestas generada para el hinchamiento a las 24 horas de los tableros en presencia de los aditivos (Figura 52), manteniendo una condición fija de 0 g de poliuretano, por no influir en la minimización de la respuesta. En la Figura 52a, se observan las curvas de nivel de las respuestas y el área sombreada donde se alcanza el menor hinchamiento de los tableros dentro de la región experimental. Este área se puede corroborar y visualizar mejor en la gráfica de la Figura 52b.

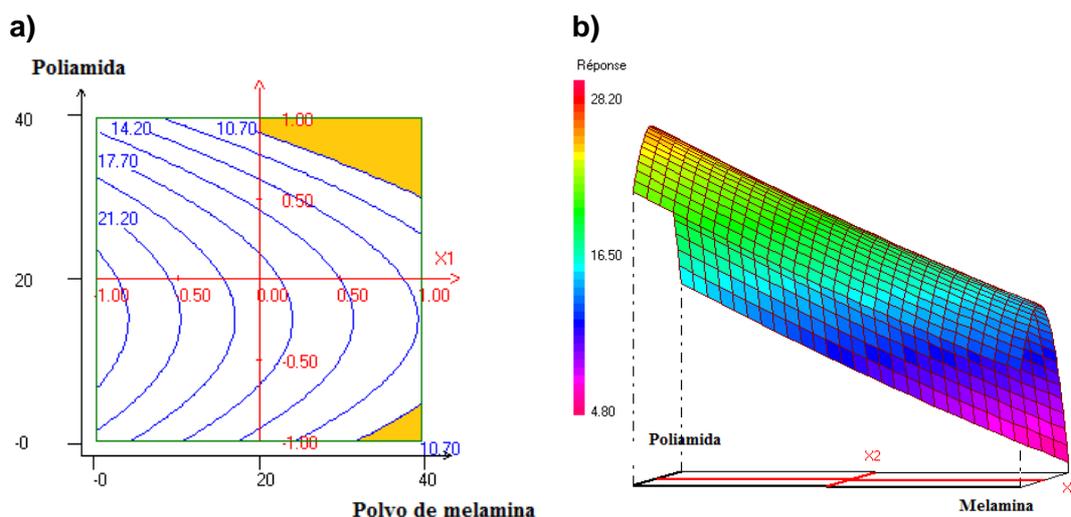


Figura 52. Estudio de las superficies de respuesta hinchamiento 24 horas, (condición fija 0 g de poliuretano). (a) Representación de las curvas de nivel y (b) representación en 3D.

Como se puede observar en las gráficas, el polvo impregnado con resina de melamina y el de poliamida influyen en la disminución del hinchamiento, y por ende en mejorar la resistencia a la humedad en los tableros. Estos resultados

concuerdan con el análisis del diseño de cribado. De acuerdo con estos nuevos resultados, el hinchamiento puede disminuir por dos alternativas distintas: una es cuando el polvo de melamina se encuentra en su máxima cantidad y otra en la zona donde se encuentran las máximas cantidades de polvo de poliamida y melamina, siendo esta última la alternativa más efectiva.

Para realizar una buena predicción de la respuesta, teniendo en cuenta que se registró un valor de desviación máxima de 3,31, se analizaron previamente las curvas de isovarianza, manteniendo una condición de 0 g de poliuretano. Como se puede observar, solamente la zona sombreada dentro de la región experimental registra el máximo de la función de varianza (Figura 53).

Las condiciones óptimas para disminuir el hinchamiento de los tableros y mejorar la resistencia a la humedad en los tableros se determinaron mediante el estudio de la superficie de respuesta tal como se indica en la Figura 54, donde se señalan las coordenadas óptimas de las cantidades de polvo de melamina y poliamida para obtener el mínimo hinchamiento de los tableros: 37 g de polvo de melamina y 37 g de polvo de poliamida (Figura 54 a). Para determinar estas condiciones se consideró la tendencia de las curvas nivel para obtener un mínimo hinchamiento y que el valor de la varianza máxima fuese igual a uno (Figura 54 b).

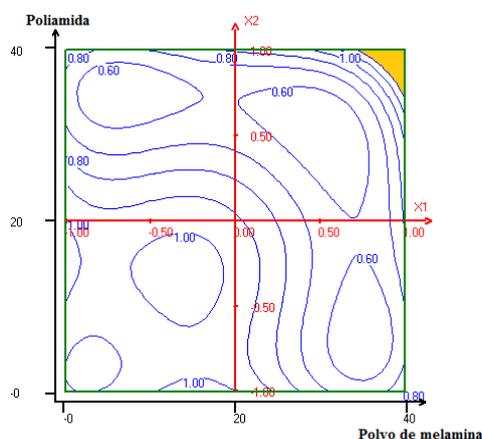
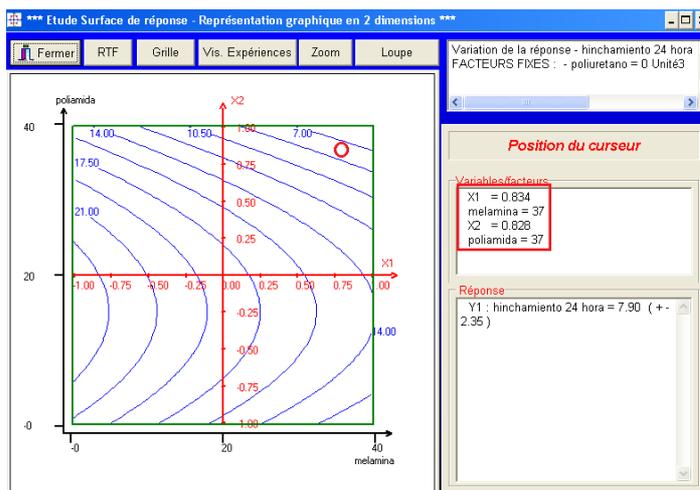


Figura 53. Variación de la función de la varianza, (condición fija 0 g de poliuretano).

a)



b)

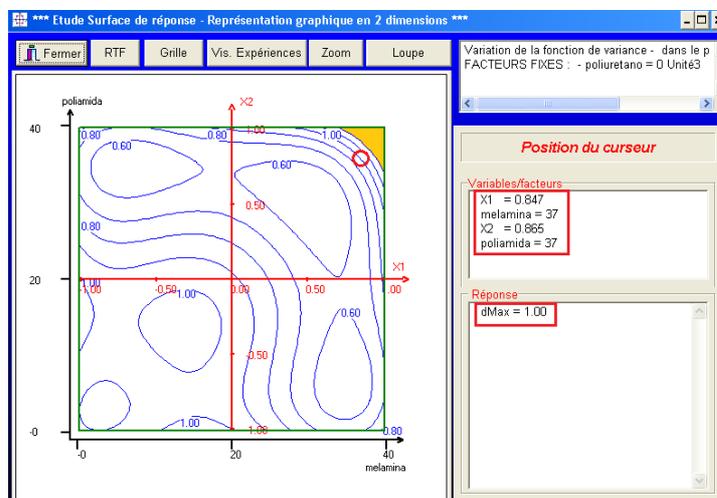


Figura 54. Superficies de respuesta, hinchamiento 24 Horas. (a) Coordenadas óptimas de las cantidades de polvo de melamina y poliamida, (b) variación de la función de varianza de las coordenadas óptimas.

Como resumen, en este capítulo se describe la versatilidad del diseño de experimentos, al procesar una misma serie de datos experimentales, mediante dos metodologías de diseño de experimentos distintas, lo que nos permitió complementar la información y lograr el máximo rendimiento de los resultados, especialmente cuando se requirió una importante inversión de tiempo para llevar a cabo los ensayos. A través del diseño de cribado se obtuvo una visión general de

los efectos totales de los aditivos en la respuesta, en otras palabras, se pudo observar qué efecto tenían cada uno de los aditivos y sus cantidades en la minimización y la maximización del hinchamiento en 24 horas de los tableros. Posteriormente, mediante el diseño cuadrático y el nuevo modelo aplicado, las superficies de respuesta que se generaron una vez finalizado el tratamiento de los datos experimentales, nos concedieron una visión más general de los resultados. Cabe señalar que en el nuevo modelo propuesto se tuvieron en cuenta las conclusiones extraídas del análisis previo del diseño de cribado óptimo. De esta manera se pudo observar cómo influían el polvo del papel impregnado con la resina de melamina y el polvo de poliamida en la minimización de la respuesta, además con una buena predicción. Así, conseguimos evaluar todas las alternativas posibles para optimizar la respuesta, es decir, minimizar el hinchamiento en los tableros, para mejorar su resistencia a la humedad.

CAPÍTULO 5

OTROS PROCEDIMIENTOS DE MEJORA DE LAS PRESTACIONES DE LAS COLAS Y DE LOS TABLEROS AGLOMERADOS FABRICADOS CON COLAS UREA-FORMALDEHÍDO.

5.1 Introducción.

Tal como se ha comentado en la introducción general, una de las desventajas que presentan las resinas UF es su limitada resistencia a la humedad, que lleva consigo la pérdida de las propiedades mecánicas de los tableros aglomerados fabricados con estas resinas cuando se encuentran en ambientes húmedos. Esta pérdida de propiedades mecánicas va acompañada de una emisión de formaldehído, como consecuencia de la reversibilidad de las reacciones que dan lugar a la formación de las resinas.

Una de las formas de reducir la emisión de formaldehído consiste en modificar el proceso de síntesis de las resinas y emplear bajas relaciones de

formaldehído a urea. Tal como se ha mostrado en capítulos anteriores, este procedimiento da lugar a tableros con contenidos de formaldehído bajos, aunque cabe indicar también que las propiedades mecánicas de los tableros son, en general, inferiores a las que se obtienen cuando se emplean adhesivos con mayor relación F/U.⁹¹

Dentro de las posibilidades de actuación para mejorar las características de los tableros aglomerados de madera, principalmente las características físico-mecánicas y de resistencia a la humedad, se incluye tradicionalmente la adición de melamina en los procesos de fabricación de las colas. La melamina (2,4,6-triamino-1,3,5-triazina), es un compuesto con una elevada funcionalidad, que puede reaccionar con el formaldehído de una forma similar a como lo hace la urea, pero dando lugar a enlaces mucho más estables, (Figura 55).^{92,93} La mayor estabilidad hidrolítica de estos enlaces se debe fundamentalmente a la menor solubilidad de la melamina en agua, como consecuencia de la poca afinidad por el agua por parte del anillo de triazina y a la conjugación con los dobles enlaces del anillo aromático de la triazina.^{94,95} La mayor estabilidad de estos enlaces, en comparación con los enlaces UF, hace que los tableros fabricados únicamente con resinas UF solamente se puedan utilizar para uso interior, mientras que los tableros para uso exterior requieren el empleo de resinas UF reforzadas con melamina o bien con derivados fenólicos.

⁹¹ F. Serna, M. Sevilla; J. Alcalde, O. Fernández y E. Santiago. Tendencias en Adhesión y Adhesivos. Volumen I. Universidad de Valladolid, 345, **2008**.

⁹² No, B. Y.; Kim, M. G., J Appl Polym Sci **2004**, 93, 2259.

⁹³ No, B. Y.; Kim, M. G., J Appl Polym Sci **2007**, 106, 4148.

⁹⁴ M. Dunky en Handbook of Adhesive Technology. A. Pizzi, K. L. Mittal, Eds. Dekker, N. York, **2003**

⁹⁵ M. Dunky, A. Pizzi en *Surfaces, Chemistry & Applications*. M. Chaudhury and A. V. Pocius Eds. Elsevier, Amsterdam **2002**.

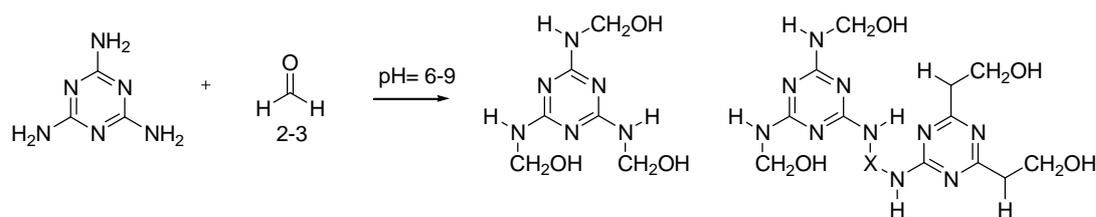


Figura 55. Melamina y productos de reacción con formaldehído.

La adición de melamina en las formulaciones de las resinas UF puede llevarse a cabo fundamentalmente de tres formas distintas:

1. Mediante cocondensación de urea, melamina y formaldehído.
2. Mediante mezcla de resinas UF con resinas de melamina-formaldehído (MF).
3. Mediante adición de melamina, en diversas formas, a las resinas UF.

Dado el elevado precio de la melamina, en comparación con el la urea, la adición de melamina a las formulaciones de resinas UF se lleva a cabo en las cantidades mínimas necesarias para obtener los resultados deseados. Este tipo de resinas se denominan UMF, en contraposición a las resinas MUF, en las que los contenidos en melamina son superiores. En nuestro caso, dado que el objetivo era determinar la influencia de la melamina en el contenido en formaldehído de los tableros aglomerados, decidimos experimentar con proporciones bajas de melamina en la síntesis de resinas mediante un proceso de cocondensación con urea y formaldehído.

Una segunda posibilidad a estudiar, con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas de los tableros, sin incrementar la emisión de formaldehído de los mismos, consiste en emplear dos tipos diferentes de resinas para el encolado de las capas externa e interna de los tableros aglomerados. Así, dado que las colas con una relación molar F/U cercanas a uno suelen originar tableros aglomerados con baja emisión de formaldehído pero con propiedades mecánicas no tan buenas, especialmente la cohesión interna, y en cambio las resinas con

relación molar F/U superiores a 1,1 emiten formaldehído cerca de los límites permisibles y por el contrario exhiben buenas propiedades mecánicas,¹ es posible plantear la preparación de tableros aglomerados empleando colas con baja relación molar F/U en las capas externas y colas con relaciones molares más altas en la capa interna.

5.2 Ensayos de adición de melamina en la fabricación de colas y tableros aglomerados de madera.

La síntesis de las resinas UMF se llevó a cabo mediante una modificación del procedimiento seguido para la síntesis de las resinas UF. El procedimiento experimental seguido para la síntesis de una resina con una relación F/U de 1,05 y una proporción de melamina del 5 % fue el siguiente: En un matraz de 5 litros, provisto de agitación mecánica y termómetro digital se adicionaron 2.478 g de formourea, se añadió una cantidad de agua (561 g), para fijar un contenido de sólidos en un 65 %, aproximadamente, y se ajustó el pH a 9,4 con una disolución acuosa de NaOH al 20 %. A continuación se añadieron 657 g de urea juntamente con 271 g de melamina, se calentó la mezcla de reacción hasta alcanzar 80 °C y se mantuvo con agitación durante 30 minutos. Transcurrido este tiempo se incrementó la temperatura hasta 90 °C y simultáneamente se ajustó el pH a 6,7 con una disolución acuosa de ácido fórmico al 30 %. La reacción se mantuvo durante 60 minutos controlando la evolución de la viscosidad de la muestra. Finalizado el tiempo se alcanzó una viscosidad de 1.050 centipoises y se ajustó el pH a 8,5 con una disolución acuosa de NaOH al 20 %. La temperatura se rebajó a 70 °C y se agregó la cantidad de urea necesaria para alcanzar una relación F/U de 1,05 (1.444 g). La mezcla de reacción se continuó enfriando y cuando se alcanzaron 25 °C se añadió NaOH al 20 % para elevar el pH hasta 9,5. La Tabla 99 recoge la caracterización de las colas UMF sintetizadas, junto con dos colas UF con relaciones molares F/U 1,05 y 1,07, que incluimos como referencias.

Tabla 99. Resultados analíticos de las colas UMF sintetizadas.

Cola	Aspecto	Densidad (kg/L)	Viscosidad a 20 °C (cps)	Tiempo de gel (s)	pH catalizada
105	Transparente	1,283	250	52	6,1
107	Transparente	1,283	300	52	6,2
10504	Transparente	1,291	280	91	6,6
10505	Transparente	1,295	300	83	6,3
10705	Transparente	1,293	410	80	6,3
10707	Blanco lechoso	1,293	290	95	6,4

Una vez sintetizadas las colas, se procedió a la preparación de los tableros aglomerados en la prensa piloto con el objeto de comprobar las características de los mismos en cuanto a propiedades mecánicas y contenido en formol. El procedimiento de preparación de los tableros fue el mismo que el seguido para el caso de los diseños de experimentos y básicamente consiste en dos etapas: encolado de las virutas y prensado. Las partículas de madera que se utilizaron para la elaboración de los tableros estaban constituidas por una mezcla al 50 % de pino silvestre (*Pinus sylvestris*) y pino negral (*Pinus pinaster*), suministrada por INTERBON S.A., y fueron encoladas con las muestras de resinas UMF preparadas en el laboratorio.

Los tableros están compuestos por tres capas de partículas: una capa interna formada por virutas gruesas y dos capas externas formadas por virutas finas. Las partículas de madera fueron previamente secadas hasta alcanzar un 3 % de humedad antes de ser mezcladas con las resinas. El encolado de las virutas con las resinas se realizó en un mezclador rotatorio provisto de un sistema de bombeo de aire presurizado, que atomiza y mezcla de cola, aditivos y catalizador sobre las partículas de madera. Los dos tipos de partículas se encolan con distintas formulaciones de cola, aditivos y catalizador tal como se presenta en la Tabla 100.

Tabla 100. Formulaciones de encolado de las capas interna y externa.

Formulación	Capa Externa	Capa Interna
Cola UMF(Base seca/madera seca)	10,0 %	7,3 %
Parafina (Base seca/madera seca)	0,25 %	0,35 %
Agua (Agua/Resina base seca)	15 %	-
Catalizador NH ₄ NO ₃ al 50 % (sólido/resina seca)	1 %	4 %

Los tableros están compuestos por un 68 % de virutas gruesas (1.250 g) y un 32 % de virutas finas (600 g). La densidad objetivo es del orden de 630 kg/m³ y las dimensiones de las muestras de los tableros prensados son: 400 x 400 x 16 mm. El prensado de los tableros se realizó según lo descrito previamente.⁷⁹

Una vez obtenidos los tableros se procedió a su caracterización de acuerdo con los procedimientos habituales. Se determinaron sus características mecánicas y también el contenido en formaldehído y su comportamiento frente a la humedad. Esta última caracterización se incluyó para comprobar la influencia de la melamina en la formulación de la cola dado que, como es conocido, los tableros para utilización en ambiente húmedo se preparan industrialmente a partir de resinas MUF, si bien los contenidos en melamina son mucho más elevados, 20 % y superiores.

Las resinas UMF muestran unos tiempos de gel superiores a los de las resinas UF. Estos valores se incrementan, de forma general, a medida que el contenido en melamina aumenta. También se aprecia un ligero incremento en el pH de las colas catalizadas que es debido al efecto tampón de la melamina. Estos incrementos, tanto en el tiempo de gel como en el pH, indican que estas resinas son menos reactivas y por lo tanto es de esperar que se necesiten mayores temperaturas y/o mayores contenidos en catalizador y/o tiempos de prensado que los que se requieren cuando se utilizan resinas UF. La Tabla 101 muestra las características de los tableros obtenidos.

Tabla 101. Caracterización de los tableros obtenidos con colas UMF.

Referencia Cola	Densidad (kg/m ³)	Flexión (N/mm ²)	Módulo de Elasticidad (N/mm ²)	Cohesión Interna (N/mm ²)	Contenido formaldehído (mg /100 g de tablero seco)	Hinchamiento. 24 h (%)
105	648	11,4	2.149	0,51	4,1	25
107	630	13,5	2.200	0,41	6,5	21
10504	654	12,6	2.020	0,39	2,3	15
10505	638	12,1	1.956	0,40	2,9	16
10705	648	14,4	2.110	0,46	3,1	14
10707	629	14,4	2.254	0,50	4,3	17

Los resultados obtenidos muestran que las características de los tableros aglomerados preparados con colas UMF en la prensa piloto son buenas. Tanto las propiedades mecánicas, cohesión interna, flexión y módulo de elasticidad en flexión, cumplen con los requisitos exigidos en la normativa aplicable. Los resultados de contenido en formaldehído son particularmente bajos y demuestran que la cocondensación de melamina y urea con formaldehído en proporciones bajas, es una medida adecuada para reducir el contenido en formaldehído, y por ende la emisión de formaldehído, de los tableros aglomerados. También son muy prometedores los resultados de comportamiento de los tableros frente a la humedad. Así, frente a unos valores de hinchamiento del orden del 21-25 % para los tableros fabricados con resinas UF, cuando se emplean colas UMF se han obtenido valores del orden del 15 %. Si tenemos en cuenta que los valores de hinchamiento que se obtienen en los tableros fabricados en la prensa piloto son mucho más altos que los que se obtienen en la prensa de producción,⁸⁸ es de suponer que los valores presentados en la Tabla 101 se verían sensiblemente reducidos si los tableros hubieran sido fabricados en la prensa de producción.

A la vista de estos resultados, aún sabiendo que los valores de hinchamiento de los tableros preparados en la prensa piloto son superiores a los que se obtienen cuando se ensayan tableros de producción, se procedió a caracterizar los tableros de acuerdo con los procedimientos exigidos para los tableros de la clase P3, tableros para uso en ambiente húmedo.²³ Estos análisis son mucho más exigentes y requieren el sometimiento de las probetas de tablero a

un ensayo de cocción en agua durante dos horas,⁹⁶ o bien el sometimiento a un ensayo cíclico,⁹⁷ consistente en mantener las probetas sumergidas en agua durante 70 horas, posteriormente sacarlas del agua e introducirlas en un congelador a una temperatura inferior a -12 °C durante 24 horas, a continuación sacar las probetas del congelador e introducirlas en una estufa a 70 °C durante 70 horas y repetir este ciclo tres veces. En ambos ensayos, tras acondicionar las probetas a una temperatura de 20 °C y una humedad del 65 %, se someten al ensayo de tracción para determinar su cohesión interna. Para ser considerados como tableros clase P3 deben presentar un valor de cohesión interna mayor de 0,08 N/mm² en el caso del ensayo de cocción, o bien una cohesión interna superior a 0,13 N/mm², además de un hinchamiento inferior al 14 % para el caso del ensayo cíclico. Los valores indicados se refieren a tableros de 16 mm de espesor, que son los que se han preparado para llevar a cabo estos estudios.

Los resultados de los tableros preparados con las colas UMF, en relación con su comportamiento como tableros clase P3 se muestran en la Tabla 102.

Como era de esperar a priori, ninguna de las muestras ensayadas cumple con los requerimientos exigidos a los tableros de la clase P3, tableros para uso en ambiente húmedo. Sin embargo, los resultados indican una mejora del comportamiento de los tableros fabricados con colas UMF frente a la humedad. Este hecho queda demostrado a la vista del comportamiento de los tableros frente al ensayo de cocción, ya que los tableros con colas UF se desmoronan durante el ensayo de cocción, mientras que los tableros fabricados con colas UMF mantienen la estructura. La Figura 56 muestra una probeta de tablero fabricado con cola 10705, tras el proceso de cocción y antes de determinar la cohesión interna.

⁹⁶ UNE-EN 1087-1. *Tableros de partículas. Determinación de la resistencia a la humedad. Parte 1: Método de cocción.* AENOR. Madrid. **1996**.

⁹⁷ UNE-EN 321 *Tableros derivados de la madera. Determinación de la resistencia a la humedad bajo condiciones de ensayo cíclicas.* AENOR. Madrid. **2002**.

Tabla 102. Caracterización de los tableros obtenidos con colas UMF como tableros P3.

Referencia Cola	Densidad (kg/m ³)	Cohesión Interna (C.I.) (N/mm ²)	Hinchamiento 24 h (%)	C.I. tras cocción (N/mm ²)	Hinchamiento tras ensayo cíclico (%)	C.I. tras ensayo cíclico (N/mm ²)
105	648	0,51	25	*a	40	0,06
107	630	0,41	21	*a	37	0,08
10504	654	0,39	15	0,02	26	0,12
10505	638	0,40	16	0,03	25	0,14
10705	648	0,46	14	0,03	22	0,19
10707	629	0,50	17	0,03	25	0,18

*a. El tablero se desmorona

Por otra parte, los resultados de los análisis de las muestras tras el ensayo cíclico también ponen de manifiesto una mayor estabilidad de estas muestras, que incluso llegan a superar los valores estipulados en lo que se refiere a la cohesión interna tras este ensayo.



Figura 56. Probeta de tablero fabricado con cola **10705** tras el ensayo de cocción.

5.3 Ensayos con mezclas de colas.

Como se ha indicado en la introducción, otro tipo de actuación para reducir el contenido en formaldehído sin perjudicar las propiedades mecánicas de los

tableros consiste en utilizar colas con características diferentes en las capas externa e interna de los tableros.

En estos ensayos se utilizaron colas con relaciones molares F/U 1,07 y 1,03, sintetizadas en diferentes condiciones. Las características de las colas sintetizadas se recogen en la tabla 103. También se han incluido las características de una cola de relación molar F/U 1,07, lote 003.0041, obtenida en un reactor de producción, de un lote de 54.000 kg, que se ha utilizado como referencia en la fabricación de tableros en la planta piloto.

Tabla 103. Características de las colas empleadas en los ensayos con dos tipos de colas.

Cola	Relación F/U	Densidad (kg/L)	Viscosidad a 20 °C (cps)	Tiempo de gel (s)	pH catalizada
003.0041	1,07	1,283	300	52	6,2
2	1,07	1,285	300	57	5,9
4	1,07	1,285	320	57	6,2
6	1,03	1,280	340	61	6,5
7	1,03	1,280	520	60	6,2
8	1,03	1,285	430	60	6,0

En el desarrollo experimental se elaboraron tableros utilizando las colas recogidas en la Tabla 103. Se emplearon las colas con mayor relación F/U en la capa interna y las de menor relación en las capas externas. También se prepararon tableros empleando las colas de menor relación F/U en la composición de ambas capas de los tableros, así como la cola del lote de producción como único adhesivo del tablero. Este último se ha considerado como el ensayo de referencia.

A continuación se presenta el plan de experimentación de los tableros ensayados (Tabla 104), que describe el tipo de cola utilizada para encolar las capas de partículas de madera.

La cola de producción, lote 003.0041, las partículas de madera, constituidas por una mezcla al 50 % de pino silvestre (*Pinus sylvestris*) y pino negral (*Pinus pinaster*) fueron suministradas por INTERBON S.A.

Los tableros estaban compuestos por 1.250 g de viruta gruesa (3 % de humedad) encolados con un 7,3 % de resina, en base seca (116,4 g) y 600 g de virutas finas (3 % de humedad) encoladas con un 10 % de resina en base seca (190 g) y presentaban unas dimensiones de 400 x 400 x 16 mm. En la Tabla 105, se presenta el resto de la formulación de la resina. El prensado se hizo según el procedimiento descrito previamente.⁷⁹

Tabla 104. Plan de experimentación.

Nº de tablero	Cola Capa Externa	Cola Capa Interna
62	6 ^(b)	2 ^(a)
64	6 ^(b)	4 ^(a)
66	6 ^(b)	6 ^(b)
67	6 ^(b)	7 ^(b)
68	6 ^(b)	8 ^(b)
77	7 ^(b)	7 ^(b)
88	8 ^(b)	8 ^(b)
LL	Lote 003.0041 ^(a)	Lote 003.0041 ^(a)
6L	6 ^(b)	Lote 003.0041 ^(a)
7L	7 ^(b)	Lote 003.0041 ^(a)
8L	8 ^(b)	Lote 003.0041 ^(a)

Relación molar F/U: (a) 1,07; (b) 1,03

Tabla 105. Formulación capa interna y capa externa.

Formulación	Capa Externa	Capa Interna
Cola (Base seca/madera seca)	10,0 %	7,3 %
Parafina (Base seca/madera seca)	0,25 %	0,35 %
Agua (Agua/Resina base seca)	15 %	-
Catalizador NH ₄ NO ₃ (50 %) (sólido/cola seca)	1 %	4 %

La caracterización de los tableros (Tabla 106), se realizó siguiendo los ensayos acordes con los estándares europeos para evaluar las propiedades físico-mecánicas de los paneles de aglomerado: densidad (EN 323), cohesión interna (EN 319), resistencia a la flexión (EN 310), módulo de elasticidad en flexión (EN 310) y la determinación del contenido de formaldehído usando el método del perforador (EN 120-1).

Los tableros elaborados con dos tipos de resinas satisfacen en general las especificaciones estándares del módulo elasticidad y cohesión interna, basados en los requerimientos mínimos para este tipo de tablero (EN 312): Módulo de elasticidad (1.600 N/mm²), cohesión (0,35 N/mm²) y Flexión (11 N/mm²).

Tabla 106. Caracterización de los tableros obtenidos con dos colas diferentes.

Nº de tablero	Densidad (kg/m ³)	Flexión (N/mm ²)	Módulo de Elasticidad (N/mm ²)	Cohesión interna (N/mm ²)	Contenido de formaldehído (mg/100 g tablero seco)
62	677	15,9	2.479	0,50	4,7
64	653	13,0	2.160	0,42	4,2
66	632	13,0	2.192	0,37	3,1
67	670	13,5	2.357	0,39	2,8
68	661	16,7	3.010	0,43	3,7
77	648	11,0	2.048	0,40	3,7
88	605	8,4	2.018	0,25	4,6
LL	630	13,5	2.200	0,41	6,5
6L	666	12,4	2.004	0,49	5,3
7L	601	14,9	2.493	0,39	5,1
8L	614	13,2	2.297	0,38	5,8

En la Tabla 107, se muestran los resultados del contenido del formol de los tableros, en función de la relación molar F/U de las colas empleadas.

Tabla 107. Resultados del contenido en formol en función de la relación F/U de las colas empleadas.

Nº de tablero	Cola Capa Externa	Cola Capa Interna	Contenido de formaldehído (mg/100 g tablero seco)
62	6 ^(b)	2 ^(a)	4,7
64	6 ^(b)	4 ^(a)	4,2
66	6 ^(b)	6 ^(b)	3,1
67	6 ^(b)	7 ^(b)	2,8
68	6 ^(b)	8 ^(b)	3,7
77	7 ^(b)	7 ^(b)	3,7
88	8 ^(b)	8 ^(b)	4,6
LL	lote 003.0041 ^(a)	lote 003.0041 ^(a)	6,5
6L	6 ^(b)	lote 003.0041 ^(a)	5,3
7L	7 ^(b)	lote 003.0041 ^(a)	5,1
8L	8 ^(b)	lote 003.0041 ^(a)	5,8

Relación molar F/U: (a) 1,07; (b) 1,03

De acuerdo con el plan de trabajo establecido, todos los tableros, salvo el preparado con cola de producción, tablero **LL**, se fabricaron con colas de relación molar F/U 1,03 en las capas externas. En lo que se refiere a la formulación de la

colas de la capa interna, los tableros **66, 67, 68, 77 y 88** se fabricaron con colas de relación F/U 1,03, mientras que el resto se fabricaron con colas de relación F/U 1,07.

A partir de los datos presentados en las Tablas 106 y 107 se puede apreciar que, tal como era de esperar, los tableros fabricados con colas con menores relaciones F/U tienen contenidos en formaldehído más bajos. También se comprueba que los tableros fabricados con dos tipos de colas, con relaciones F/U bajas en capa externa y mayores en capa interna, presentan unos valores de contenido en formaldehído del orden de 4,2 y 5,8 mg/100 gramos de tablero seco, sensiblemente más bajos que el obtenido al emplear únicamente cola de producción, con relación F/U 1,07. En lo que se refiere a las propiedades mecánicas, aunque los valores obtenidos son más irregulares, se comprueba que, de una forma general, se obtienen mejores resultados de cohesión interna en aquellos tableros fabricados con colas con una relación molar F/U más alta en la capa interna.

Estos resultados demuestran que usando esta estrategia de fabricación de tableros, en la cual se utilizan resinas de diferente relación molar para encolar las capas externas e interna, se puede reducir el formaldehído en los tableros sin que se vean afectadas excesivamente sus propiedades mecánicas, especialmente la cohesión interna. Estas pruebas se realizaron con la visión a futuro de realizar diseños de experimentos, con el objetivo de ampliar el rango de las relaciones molares F/U de las colas, tanto las utilizadas para encolar las capas externas como la capa interna, y así obtener más información para llevar a cabo un proceso de optimización en la fabricación de tableros.

Como resumen, en este estudio se planteó realizar una serie de ensayos preliminares, fabricando tableros aglomerados en la prensa piloto, cuyas capas externas e interna de las partículas de madera han sido encoladas con resinas UF de distintas formulaciones y relaciones molares F/U, con la finalidad de hacer un

análisis a futuro más detallado usando el MSR. Lo que se persigue es utilizar colas con relaciones molares F/U próximas a uno en las capas externas de las partículas de madera, para reducir eficientemente la emisión del formaldehído, y resinas con relaciones molares cercanas 1,1 en la capa interna para conseguir buenas propiedades mecánicas y de cohesión interna en los tableros.

CONCLUSIONES

A partir de los resultados experimentales del trabajo realizado podemos extraer las siguientes conclusiones:

La estrategia de síntesis de las colas UF resulta determinante en lo que se refiere al contenido en formaldehído de los tableros aglomerados fabricados con estas colas.

La adición de urea en disolución acuosa, acetamida y lignosulfonato sódico en la formulación de las colas UF ha demostrado ser una buena opción para reducir el contenido en formol de los tableros aglomerados fabricados con estas colas.

La adición de metabisulfito sódico o urea finamente pulverizados junto con las partículas de madera en la preparación de tableros aglomerados también ha dado lugar a una reducción de su contenido en formaldehído. El efecto secuestrante de estos aditivos sobre el formaldehído ha sido inferior al obtenido con los compuestos en disolución acuosa.

La adición de productos residuales, tales como el polvo de papel impregnado con resina de melamina o bien polvo de poliamida, a las capas de partículas de madera de los tableros aglomerados contribuye a mejorar su estabilidad hidrolítica.

La metodología de diseño de experimentos y superficie de respuesta, son unas herramientas eficaces para la optimización de procesos complejos como la síntesis de resinas UF. También para evaluar el efecto de compuestos y materiales sobre el contenido de formaldehído y la estabilidad hidrolítica de los tableros aglomerados.

La elaboración de tableros aglomerados utilizando colas de distinta formulación y relación molar F/U en las capas externas e internas de los mismos, puede utilizarse como un proceso alternativo para reducir el contenido de formaldehído y obtener buenas propiedades mecánicas.

APÉNDICE

A 1. Resultados del ANOVA. Proporción 1,3-hidroximetilurea y trihidroximetilurea (Reacción formourea-urea)

Modelo

$$Y = b_0 + b_1 * X_1 + b_2 * X_2 + b_{11} * (X_1 * X_1) + b_{22} * (X_2 * X_2) + b_{12} * (X_1 * X_2)$$

Plan de experimentación

N°Exp	Rand	pH	Factor2	Proporción 1,3	Prorcion tri
		S/U	Unidad2	%	%
1		8.00	2.20	58.45	10.36
2		10.00	2.20	42.39	27.72
3		8.00	3.20	47.30	30.66
4		10.00	3.20	19.23	66.56
5		7.59	2.70	45.17	26.00
6		10.41	2.70	27.65	58.71
7		9.00	1.99	59.26	9.48
8		9.00	3.41	34.70	44.78
9		9.00	2.70	54.31	19.08
10		9.00	2.70	51.96	19.68
11		9.00	2.70	50.02	18.60

Análisis de la varianza : respuesta Y1 : Proporción 1,3

Fuente de variación	Suma de los cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón	Signif
Regresión	1.37433E+00 03	5	2.74866E+00 02	27.3249	0.344 **
Residuos	4.02366E+00 01	4	1.00591E+00 01		
Validez	3.10066E+00 01	2	1.55032E+00 01	3.3593	22.9
Error	9.23007E+00 00	2	4.61503E+00 00		
Total	1.41457E+00 03	9			

Estimaciones y estadísticas de los coeficientes : respuesta Y1 : Proporción 1,3

Desviación típica de la respuesta	3.172
R2	0.972
R2A	0.936
R2 pred	0.587
PRESS	584.311
Número de grados de libertad	4

Nombre	Coefficiente	F.Inflación	Desviación típica	t.exp.	Signif. %
b0	52.097		1.831	28.45	< 0.01 ***
b1	-7.800	1.15	1.295	-6.02	0.383 **
b2	-7.817	1.15	1.295	-6.04	0.380 **
b11	-8.213	1.14	1.373	-5.98	0.393 **
b22	-2.928	1.14	1.373	-2.13	10.0
b12	-4.629	1.21	2.047	-2.26	8.7

Análisis de la varianza : respuesta Y2 : Prorcion tri

Fuente de variación	Suma de los cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón	Signif
Regresión	3.12998E+0003	5	6.25997E+0002	987.7400	< 0.01 ***
Residuos	2.53507E+0000	4	6.33767E-0001		
Validez	1.94947E+0000	2	9.74733E-0001	3.3290	23.1
Error	5.85600E-0001	2	2.92800E-0001		
Total	3.13252E+0003	9			

Estimaciones y estadísticas de los coeficientes : respuesta Y2 : Prorcion tri

Desviación típica de la respuesta	0.796
R2	0.999
R2A	0.998
R2 pred	0.993
PRESS	22.295
Número de grados de libertad	4

Nombre	Coefficiente	F.Inflación	Desviación típica	t.exp.	Signif. %
b0	19.120		0.460	41.60	< 0.01 ***
b1	11.611	1.15	0.325	35.73	< 0.01 ***
b2	12.804	1.15	0.325	39.40	< 0.01 ***
b11	11.803	1.14	0.345	34.24	< 0.01 ***
b22	4.190	1.14	0.345	12.15	0.0263 ***
b12	6.292	1.21	0.514	12.25	0.0255 ***

A 2. Resultados del ANOVA. Proporción 1,3-hidroximetilurea y trihidroximetilurea (Reacción formaldehído-urea)

Plan de experimentación

NºExp	Rand	pH	Fracción F/U	1,3 dihidroximeti 1	trisustituida
		U	U	Unidad1	Unidad2
1		8.01	2.21	51.01	15.61
2		9.99	2.21	36.29	33.55
3		8.01	3.19	45.20	20.23
4		9.99	3.19	62.08	9.40
5		7.60	2.70	54.86	10.53
6		10.40	2.70	58.72	12.04
7		9.00	2.01	62.93	5.87
8		9.00	3.39	47.20	15.85
9		9.00	2.70	62.36	6.42
10		9.00	2.70	60.93	7.88

Análisis de la varianza : respuesta Y1 : 1,3 dihidroximetil

Fuente de variación	Suma de los cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón	Signif
Regresión	644.0536	5	128.8107	159.2246	0.0778 ***
Residuos	2.4270	3	0.8090		
Validez	1.4045	2	0.7023	0.6868	64.9
Error	1.0224	1	1.0224		
Total	646.4806	8			

Estimaciones y estadísticas de los coeficientes : respuesta Y1 : 1,3 dihidroximetil

Desviación típica de la respuesta	0.899
R2	0.996
R2A	0.990
R2 pred	0.950
PRESS	32.592
Número de grados de libertad	3

Nombre	Coficiente	F.Inflación	Desviación típica	t.exp.	Signif. %
b0	61.645		0.636	96.93	< 0.01 ***
b1	0.952	1.00	0.318	2.99	5.8
b2	4.952	1.20	0.411	12.06	0.123 **
b11	-2.397	1.12	0.431	-5.57	1.14 *
b22	-10.664	1.25	0.503	-21.21	0.0229 ***
b12	7.900	1.00	0.450	17.57	0.0402 ***

Análisis de la varianza : respuesta Y2 : trisustituida

Fuente de variación	Suma de los cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón	Signif
Regresión	541.8922	5	108.3784	23.7018	1.29 *
Residuos	13.7177	3	4.5726		
Validez	12.6519	2	6.3260	5.9354	27.9
Error	1.0658	1	1.0658		
Total	555.6100	8			

Estimaciones y estadísticas de los coeficientes : respuesta Y2 : trisustituida

Desviación típica de la respuesta	2.138
R2	0.975
R2A	0.934
R2 pred	0.724
PRESS	153.330
Número de grados de libertad	3

Nombre	Coefficiente	F.Inflación	Desviación típica	t.exp.	Signif. %
b0	7.150		1.512	4.73	1.79 *
b1	1.156	1.00	0.756	1.53	22.4
b2	-5.514	1.20	0.976	-5.65	1.10 *
b11	2.514	1.12	1.024	2.46	9.1
b22	9.141	1.25	1.195	7.65	0.464 **
b12	-7.193	1.00	1.069	-6.73	0.671 **

A 3. Resultados del ANOVA. Proporción enlaces aminometileno (Reacción formourea-urea).

Modelo

$$Y = b_0 + b_1 * X_1 + b_2 * X_2 + b_{11} * (X_1 * X_1) + b_{22} * (X_2 * X_2) + b_{12} * (X_1 * X_2)$$

Plan de experimentación

N°Exp	Rand	pH	T°C	fracción puente me
		Unidad1	Unidad2	Unidad1
1		4.80	93.74	0.65
2		5.80	93.74	0.41
3		4.80	98.26	0.40
4		5.80	98.26	0.26
5		4.59	96.00	0.62
6		6.01	96.00	0.51
7		5.30	92.80	0.59
8		5.30	99.20	0.44
9		5.30	96.00	0.51
10		5.30	96.00	0.53
11		5.30	96.00	0.50

Análisis de la varianza : respuesta Y1 : fracción puente me

Fuente de variación	Suma de los cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón	Signif
Regresión	0.0601	5	0.0120	9.4190	2.47 *
Residuos	0.0051	4	0.0013		
Validez	0.0046	2	0.0023	9.9443	9.1
Error	0.0005	2	0.0002		
Total	0.0652	9			

Estimaciones y estadísticas de los coeficientes : respuesta Y1 : fracción puente me

Desviación típica de la respuesta	0.0357
R2	0.922
R2A	0.824
R2 pred	0.335
PRESS	0.043
Número de grados de libertad	4

Nombre	Coficiente	F.Inflación	Desviación típica	t.exp.	Signif. %
b0	0.513		0.021	24.88	< 0.01 ***
b1	-0.031	1.15	0.015	-2.15	9.7
b2	-0.041	1.15	0.015	-2.81	4.83 *
b11	0.016	1.14	0.015	1.04	35.7
b22	-0.009	1.14	0.015	-0.58	59.6
b12	0.096	1.21	0.023	4.16	1.41 *

A 4. Resultados del ANOVA. Proporción enlaces aminometileno (Reacción formol-urea).

Análisis de la varianza : respuesta Y1 : Proporción puente me

Fuente de variación	Suma de los cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón	Signif
Regresión	0.0301	5	0.0060	9.8688	2.28 *
Residuos	0.0024	4	0.0006		
Validez	0.0010	2	0.0005	0.7439	57.3
Error	0.0014	2	0.0007		
Total	0.0326	9			

Estimaciones y estadísticas de los coeficientes : respuesta Y1 : Proporción puente me

Desviación típica de la respuesta	0.0247
R2	0.925
R2A	0.831
R2 pred	0.454
PRESS	0.018
Número de grados de libertad	4

Nombre	Coefficiente	F.Inflación	Desviación típica	t.exp.	Signif. %
b0	0.440		0.014	30.85	< 0.01 ***
b1	-0.065	1.15	0.010	-6.48	0.293 **
b2	0.005	1.15	0.010	0.53	62.6
b11	-0.009	1.14	0.011	-0.84	44.7
b22	0.008	1.14	0.011	0.79	47.1
b12	-0.024	1.21	0.016	-1.47	21.4

A 5. Resultados del ANOVA. Segunda adición de urea.

Modelo

$$Y = b_0 + b_1 * X_1 + b_2 * X_2 + b_3 * X_3 + b_{11} * (X_1 * X_1) + b_{22} * (X_2 * X_2) + b_{33} * (X_3 * X_3) + b_{12} * (X_1 * X_2) + b_{13} * (X_1 * X_3) + b_{23} * (X_2 * X_3)$$

Plan de experimentación

N°Exp	Rand	pH			T °C	Cont. formaldehído	cohesión
		Unidad1	Unidad2	Unidad3			
1		7.20	2.00	40.00	2.81	0.46	
2		7.80	2.00	40.00	3.10	0.57	
3		7.20	6.00	40.00	3.86	0.67	
4		7.80	6.00	40.00	2.33	0.52	
5		7.20	2.00	60.00	3.17	0.50	
6		7.80	2.00	60.00	3.22	0.62	
7		7.20	6.00	60.00	2.60	0.66	
8		7.80	6.00	60.00	2.65	0.46	
9		7.08	4.00	50.00	3.60	0.58	
10		7.92	4.00	50.00	3.28	0.56	
11		7.50	1.17	50.00	3.00	0.69	
12		7.50	6.83	50.00	3.60	0.55	
13		7.50	4.00	35.86	4.27	0.40	
14		7.50	4.00	64.14	4.05	0.50	
15		7.50	4.00	50.00	2.51	0.66	
16		7.50	4.00	50.00	2.22	0.56	
17		7.50	4.00	50.00	2.60	0.60	

Análisis de la varianza : respuesta Y1 : Cont. formaldehído

Fuente de variación	Suma de los cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón	Signif
Regresión	5.1531	9	0.5726	5.7705	3.40 *
Residuos	0.4961	5	0.0992		
Validez	0.4172	3	0.1391	3.5270	22.9
Error	0.0789	2	0.0394		
Total	5.6492	14			

Estimaciones y estadísticas de los coeficientes : respuesta Y1 : Cont. formaldehído

Desviación típica de la respuesta	0.315
R2	0.912
R2A	0.754
R2 pred	N.D.
PRESS	9.813
Número de grados de libertad	5

Nombre	Coefficiente	F.Inflación	Desviación típica	t.exp.	Signif. %
b0	2.443		0.182	13.44	< 0.01 ***
b1	-0.133	1.00	0.091	-1.46	20.4
b2	-0.108	1.00	0.111	-0.97	37.9
b3	-0.064	1.00	0.091	-0.71	51.1
b11	0.509	1.35	0.147	3.47	1.79 *
b22	-0.843	1.42	0.194	-4.34	0.743 **
b33	0.859	1.33	0.144	5.97	0.189 **
b12	-0.228	1.00	0.111	-2.04	9.7
b13	0.167	1.00	0.111	1.50	19.3
b23	-0.178	1.00	0.111	-1.59	17.2

Análisis de la varianza : respuesta Y2 : cohesión

Fuente de variación	Suma de los cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón	Signif
Regresión	0.0832	9	0.0092	5.4020	3.89 *
Residuos	0.0086	5	0.0017		
Validez	0.0035	3	0.0012	0.4594	73.9
Error	0.0051	2	0.0025		
Total	0.0918	14			

Estimaciones y estadísticas de los coeficientes : respuesta Y2 : cohesión

Desviación típica de la respuesta	0.0414
R2	0.907
R2A	0.739
R2 pred	0.308
PRESS	0.064
Número de grados de libertad	5

Nombre	Coficiente	F.Inflación	Desviación típica	t.exp.	Signif. %
b0	0.607		0.024	25.40	< 0.01 ***
b1	-0.012	1.00	0.012	-1.04	34.8
b2	0.020	1.00	0.015	1.37	23.0
b3	0.013	1.00	0.012	1.13	31.1
b11	-0.019	1.35	0.019	-0.97	37.6
b22	0.048	1.42	0.026	1.88	11.9
b33	-0.078	1.33	0.019	-4.15	0.893 **
b12	-0.073	1.00	0.015	-4.96	0.426 **
b13	-0.005	1.00	0.015	-0.34	74.6
b23	-0.020	1.00	0.015	-1.37	23.0

**Deseabilidad
Coordenadas del máximo**

Variable	Valor	Factor	Valor
X1	0.264625	pH	7.58
X2	-0.930959	Nº de adiciones	2.14
X3	0.072855	T °C	50.73

Características del máximo

Respuesta	Nombre de la respuesta	Valor	di %	Peso	di min %	di max %
Y1	Cont. formaldehído	1.88	100.00	1	60.12	100.00
Y2	cohesión DESEABILIDAD	0.64	100.00	1	100.00	100.00
			100.00		77.54	100.00

A 6. Resultados del ANOVA. Diseño D-óptimo (7 Secuestrantes).

Modelo

$$Y = \text{Cste} + A 1 * (X1A) + A 2 * (X1B) + B 1 * (X2A) + B 2 * (X2B) + C 1 * (X3A) + C 2 * (X3B) + D 1 * (X4A) + D 2 * (X4B) + E 1 * (X5A) + E 2 * (X5B) + F 1 * (X6A) + F 2 * (X6B) + G 1 * (X7A) + G 2 * (X7B)$$

Plan de experimentación

NºExp	urea	metabisulfito	liognite	lignosulfonato	etilenglicol	borax	acetamidato	cont formol
1	1.5	3	1.5	0	0	0	0	6.8
2	3	0	0	3	0	0	0	4.4
3	0	1.5	1.5	0	1.5	0	0	6.7
4	3	3	1.5	3	0	1.5	0	4.5
5	1.5	0	0	1.5	1.5	1.5	0	6.2
6	0	0	3	1.5	1.5	1.5	0	4.8
7	3	3	3	1.5	0	3	0	6.3
8	1.5	1.5	3	3	0	3	0	6.0
9	0	3	0	0	3	3	0	7.2
10	3	0	3	0	3	3	0	6.2
11	1.5	1.5	0	3	3	3	0	5.9
12	0	1.5	0	0	1.5	0	1.5	7.4
13	3	3	3	3	1.5	0	1.5	5.8
14	1.5	0	1.5	1.5	3	0	1.5	2.2
15	0	1.5	3	3	0	1.5	1.5	5.9
16	3	3	0	0	3	1.5	1.5	4.7
17	1.5	1.5	1.5	1.5	3	1.5	1.5	4.8
18	1.5	0	3	0	0	3	1.5	5.5
19	0	3	0	1.5	0	3	1.5	5.1
20	3	0	1.5	3	1.5	3	1.5	4.6
21	3	1.5	0	1.5	0	0	3	4.6
22	1.5	3	3	1.5	3	0	3	3.3
23	0	0	3	3	3	0	3	4.1
24	1.5	0	0	0	0	1.5	3	5.6
25	1.5	3	3	0	1.5	1.5	3	4.6
26	3	1.5	3	0	3	1.5	3	4.7
27	0	3	1.5	3	3	1.5	3	4.9
28	0	0	1.5	0	0	3	3	6.1
29	3	1.5	1.5	1.5	1.5	3	3	5.2
30	1.5	3	0	3	1.5	3	3	3.7

Análisis de la varianza : respuesta Y1 : cont formol

Fuente de variación	Suma de los cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón	Signif
Regresión	24.2849	14	1.7346	10.3551	0.0498 ***
Residuos	1.6751	10	0.1675		
Validez	25.9600	24			

Estimaciones y estadísticas de los coeficientes : respuesta Y1 : cont formol

Desviación típica de la respuesta	0.41
R2	0.935
R2A	0.845
R2 pred	0.583
PRESS	10.814
Número de grados de libertad	10

Nombre	Coefficiente	F.Inflación	Desviación típica	t.exp.	Signif. %
Cste	5.35		0.09	56.97	< 0.01 ***
A 1	0.79	1.65	0.14	5.80	0.0208 ***
A 2	-0.17	1.60	0.12	-1.38	19.4
B 1	-0.09	1.55	0.12	-0.75	47.4
B 2	0.57	1.56	0.12	4.60	0.104 **
C 1	0.02	1.49	0.12	0.14	88.7
C 2	0.22	1.50	0.13	1.73	11.2
D 1	0.80	1.62	0.12	6.71	< 0.01 ***
D 2	-0.22	1.78	0.14	-1.56	14.8
E 1	-0.02	1.55	0.12	-0.17	86.3
E 2	0.27	1.70	0.14	1.96	7.7
F 1	-0.10	1.68	0.14	-0.77	46.2
F 2	0.01	1.70	0.12	0.11	91.1
G 1	0.90	2.00	0.14	6.56	< 0.01 ***
G 2	-0.26	1.74	0.13	-1.97	7.5

A 7. Resultados del ANOVA. DCC (3 Secuestrantes).

Modelo

$$\begin{aligned}
 Y = & \quad b_0 + b_1 * X_1 + b_2 * X_2 + b_3 * X_3 + b_{11} * (X_1 * X_1) \\
 & + b_{22} * (X_2 * X_2) + b_{33} * (X_3 * X_3) + b_{12} * (X_1 * X_2) \\
 & + b_{13} * (X_1 * X_3) + b_{23} * (X_2 * X_3)
 \end{aligned}$$

Plan de experimentación

N°Exp	Urea	Linorit	Acetamida	cont. formaldehído
1	3.00	3.00	3.00	4.7
2	11.00	3.00	3.00	4.7
3	3.00	11.00	3.00	4.0
4	11.00	11.00	3.00	3.0
5	3.00	3.00	11.00	4.5
6	11.00	3.00	11.00	3.8
7	3.00	11.00	11.00	4.5
8	11.00	11.00	11.00	3.1
9	0.27	7.00	7.00	5.4
10	13.73	7.00	7.00	3.0
11	7.00	0.27	7.00	3.7
12	7.00	13.73	7.00	3.3
13	7.00	7.00	0.27	4.9
14	7.00	7.00	13.73	4.2
15	7.00	7.00	7.00	3.5
16	7.00	7.00	7.00	3.2
17	7.00	7.00	7.00	2.9

Análisis de la varianza : respuesta Y1 : cont. Formaldehído

Fuente de variación	Suma de los cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón	Signif
Regresión	8.7852	9	0.9761	7.7273	0.746 **
Residuos	0.8843	7	0.1263		
Validez	0.7043	5	0.1409	1.5650	43.1
Error	0.1800	2	0.0900		
Total	9.6694	16			

Estimaciones y estadísticas de los coeficientes : respuesta Y1 : cont. Formaldehído

Desviación típica de la respuesta	0.355
R2	0.909
R2A	0.791
R2 pred	0.403
PRESS	5.774
Número de grados de libertad	7

Nombre	Coficiente	F.Inflación	Desviación típica	t.exp.	Signif. %
b0	3.21		0.20	15.66	< 0.01 ***
b1	-0.52	1.00	0.10	-5.43	0.112 **
b2	-0.28	1.00	0.10	-2.87	2.35 *
b3	-0.12	1.00	0.10	-1.28	24.2
b11	0.33	1.16	0.11	3.13	1.64 *
b22	0.08	1.16	0.11	0.79	45.8
b33	0.46	1.16	0.11	4.30	0.374 **
b12	-0.21	1.00	0.13	-1.69	13.2
b13	-0.14	1.00	0.13	-1.09	31.1
b23	0.21	1.00	0.13	1.69	13.2

A 8. Resultados del ANOVA. (Metabisulfito secuestrante).

Modelo

$$Y = b_0 + b_1 * X_1 + b_2 * X_2 + b_{11} * (X_1 * X_1)$$

Plan de experimentación

N°Exp	Rand	gruesos	finos	cont. formaldehído
		Unidad1	Unidad2	Unidad1
1		2.0	2.00	4.10
2		3.0	2.00	4.50
3		2.0	3.00	4.10
4		3.0	3.00	3.80
5		1.8	2.50	4.70
6		3.2	2.50	2.50
7		2.5	1.79	4.20
8		2.5	3.21	3.70
9		2.5	2.50	2.90
10		2.5	2.50	4.30
11		2.5	2.50	6.30

Análisis de la varianza : respuesta Y1 : cont. formaldehído

Fuente de variación	Suma de los cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón	Signif
Regresión	0.7619	3	0.2540	78.9633	1.25 *
Residuos	0.0064	2	0.0032		
Total	0.7683	5			

Estimaciones y estadísticas de los coeficientes : respuesta Y1 : cont. formaldehído

Desviación típica de la respuesta	0.057
R2	0.992
R2A	0.979
R2 pred	0.884
PRESS	0.089
Número de grados de libertad	2

Nombre	Coefficiente	F.Inflación	Desviación típica	t.exp.	Signif. %
b0	4.260		0.046	92.82	0.0116 ***
b1	-0.186	1.33	0.029	-6.30	2.43 *
b2	-0.383	1.25	0.032	-12.14	0.672 **
b11	0.079	1.41	0.041	1.95	19.0

A 9. Resultados del ANOVA. (Urea secuestrante).

Modelo

$$Y = b_0 + b_1 * X_1 + b_2 * X_2 + b_{11} * (X_1 * X_1)$$

Plan de experimentación

N°Exp	Rand	gruesos	finos	cont formaldehído
		Unidad1	Unidad2	Unidad1
1		2.00	2.00	3.40
2		3.00	2.00	4.00
3		2.00	3.00	4.60
4		3.00	3.00	3.20
5		1.79	2.50	3.40
6		3.21	2.50	3.90
7		2.50	1.79	4.00
8		2.50	3.21	3.40
9		2.50	2.50	5.10
10		2.50	2.50	3.20
11		2.50	2.50	3.50

Análisis de la varianza : respuesta Y1 : cont formaldehído

Fuente de variación	Suma de los cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón	Signif
Regresión	0.7247	3	0.2416	13.1073	3.13 *
Residuos	0.0553	3	0.0184		
Validez	0.0103	2	0.0051	0.1143	90.2
Error	0.0450	1	0.0450		
Total	0.7800	6			

Estimaciones y estadísticas de los coeficientes : respuesta Y1 : cont formaldehído

Desviación típica de la respuesta	0.136
R2	0.929
R2A	0.858
R2 pred	N.D.
PRESS	0.838
Número de grados de libertad	3

Nombre	Coficiente	F.Inflación	Desviación típica	t.exp.	Signif. %
b0	3.349		0.081	41.18	< 0.01 ***
b1	0.155	1.01	0.059	2.65	7.7
b2	-0.430	1.10	0.074	-5.83	1.00 *
b11	0.139	1.09	0.064	2.17	11.9

A 10. Resultados del ANOVA. Diseño D-óptimo (Resistencia a la humedad)

$$\begin{aligned}
 & \text{Modelo} \\
 Y = & b_0 + b_{1A} * (X_{1A}) + b_{1B} * (X_{1B}) \\
 & + b_{2A} * (X_{2A}) + b_{2B} * (X_{2B}) + b_{3A} * (X_{3A}) \\
 & + b_{3B} * (X_{3B})
 \end{aligned}$$

Plan de experimentación

N°Exp	Rand	melamina	poliamida	poliuretano	hinchamiento 24 horas
1		0	0	0	20.81
2		0	20	20	29.84
3		0	40	40	22.34
4		20	0	20	18.63
5		20	20	40	27.12
6		20	40	0	10.74
7		40	0	40	21.14
8		40	20	0	12.25
9		20	20	20	25.24
10		20	20	20	21.89
11		20	20	20	18.20
12		40	40	20	24.19

Análisis de la varianza : respuesta Y1 : hinchamiento 24 horas

Fuente de variación	Suma de los cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón	Signif
Regresión	305.7063	6	50.9510	8.5099	5.4
Residuos	17.9617	3	5.9872		
Validez	12.3505	2	6.1752	1.1005	55.8
Error	5.6112	1	5.6112		
Total	323.6680	9			

Estimaciones y estadísticas de los coeficientes : respuesta Y1 : hinchamiento 24 horas

Desviación típica de la respuesta	2.447
R2	0.945
R2A	0.834
R2 pred	0.130
PRESS	281.529
Número de grados de libertad	3

Nombre	Coefficiente	F.Inflación	Desviación típica	t.exp.	Signif. %
Cste	19.237		0.934	20.59	0.0159 ***
A1	5.093		1.240	4.11	2.45 *
A2	-0.246		1.240	-0.20	84.8
A3	-4.847		1.631	-2.97	5.8
B1	0.956		1.240	0.77	49.9
B2	3.994		1.240	3.22	4.72 *
B3	-4.950		1.631	-3.03	5.5
C1	-4.637		1.240	-3.74	3.18 *
C2	0.340		1.470	0.23	82.5
C3	4.296		1.240	3.46	3.90 *

A 11. Resultados del ANOVA. Diseño Cuadrático (Resistencia a la humedad).

Modelo

$$Y = b_0 + b_1 * X_1 + b_2 * X_2 + b_3 * X_3 + b_{11} * (X_1 * X_1) + b_{22} * (X_2 * X_2) + b_{33} * (X_3 * X_3)$$

Plan de experimentación

N°Exp	Rand	melamina	poliamida	poliuretano	hinchamiento 24 horas
1		0	0	0	20.81
2		0	20	20	29.84
3		0	40	40	22.34
4		20	0	20	18.63
5		20	20	40	27.12
6		20	40	0	10.74
7		40	0	40	21.14
8		40	20	0	12.25
9		20	20	20	25.24
10		20	20	20	21.89
11		20	20	20	18.20
12		40	40	20	24.19

Análisis de la varianza : respuesta Y1 : hinchamiento 24 horas

Fuente de variación	Suma de los cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Razón	Signif
Regresión	305.7063	6	50.9510	8.5099	5.4
Residuos	17.9617	3	5.9872		
Validez	12.3505	2	6.1752	1.1005	55.8
Error	5.6112	1	5.6112		
Total	323.6680	9			

Estimaciones y estadísticas de los coeficientes : respuesta Y1: hinchamiento 24 horas

Desviación típica de la respuesta	2.447
R2	0.945
R2A	0.834
R2 pred	0.130
PRESS	281.529
Número de grados de libertad	3

Nombre	Coficiente	F.Inflación	Desviación típica	t.exp.	Signif. %
b0	23.324		1.368	17.05	0.0275 ***
b1	-4.970	1.40	1.310	-3.79	3.05 *
b2	-2.953	1.40	1.310	-2.26	10.9
b3	4.467	1.00	0.999	4.47	1.92 *
b11	0.370	1.45	1.860	0.20	84.8
b22	-5.990	1.45	1.860	-3.22	4.72 *
b33	-0.511	1.95	2.206	-0.23	82.5