

MEMORIA DESCRIPTIVA

ESTADO DEL ARTE

La industria de tableros en Chile ha tomado un papel importante con el afán de posicionarse dentro de un mercado competitivo, que busca entregar productos innovadores acorde a estándares internacionales y preocupados por el cuidado del medio ambiente. En este escenario, la producción nacional de tableros en base principalmente a madera de pino radiata, ha aumentado su producción de 1.542 miles de m³ en el año 2002, a 3.170 miles de m³ al año 2015. Esta cifra es avalada por el creciente auge en el desarrollo de la industria de la construcción y exportación de productos con alto valor agregado (INFOR, 2016).

El tablero es un material compuesto elaborado con fibras de madera, chapas o de madera sólida, con adición de resinas sintéticas mediante la aplicación de presión y calor en seco. Esta mezcla (madera-adhesivo) se adhiere mediante la aplicación de resinas termoendurecibles en base a formaldehído (HCHO) y procesos de presión a alta temperatura con la más avanzada tecnología.

Los excelentes atributos que tienen los tableros se contraponen a los actuales problemas que pudieran generar las emisiones de formaldehído, o formaldehído libre residual en las resinas termoendurecibles usadas en estos paneles, los cuales podrían afectar la comercialización de estos materiales para la construcción y mueblería, debido principalmente a las restricciones asociadas a las normas internacionales (Ruffing et al. 2011), o por los ya demostrados problemas que pueda el formaldehído provocar en la salud de las personas. Se debe considerar que la Agencia Internacional para la Investigación del cáncer (IARC), una división de la organización Mundial de la Salud (OMS), reclasificó el formaldehído de “sustancia sospechosa de producir cáncer” al de “sustancia cancerígena para humanos” (IARC 2005).

Hoy en día, tecnológicamente es posible fabricar resinas o adhesivos del tipo Urea-Formaldehído (UF) de baja emisión de formaldehído, pero esto implica una directa reducción en las propiedades mecánicas y en la durabilidad del adhesivo y, por lo tanto, del tablero ya que éstas están estrechamente ligadas a las altas razones molares Formaldehído/Urea (F/U) (Esteban Ramírez, Masisa S.A., 2014). La necesidad de ofrecer productos versátiles, con costos y propiedades adecuados, ha llevado a la búsqueda de nuevas tecnologías.

Diversos materiales se han estudiado con el fin de reducir la emisión de formaldehído, particularmente en resinas del tipo Urea-formaldehído. Se han informado algunos trabajos donde se adicionan biopolímeros que contienen amida durante la síntesis de la resina UF, con el objeto de disminuir la emisión de formaldehído libre de la resina final (Just et al. 2011, Migneault et al. 2011). También, se ha analizado la estabilidad hidrolítica de la resina UF modificada como una forma de reducir la emisión de formaldehído de los adhesivos curados o fraguados (Abdullah et al. 2009). Sin embargo, en la mayoría de las modificaciones estudiadas, y posteriormente, utilizadas en la reducción de la emisión de HCHO, se ha encontrado una considerable disminución de las propiedades mecánicas de los sistemas adhesivos (Zhang et al. 2011, Dziurka et al. 2010, Pan et al. 2010, Hse et al. 2010). De la misma forma, se han llevado a cabo investigaciones donde destacan la utilización de materiales orgánicos, inorgánicos y sintéticos, para la reducción de la emisión de formaldehído, los cuales también provocaron una reducción en la resistencia de las uniones adhesivas en madera. Por último, Laks et al. (US 6,753,035) divulga un método para incorporar biocidas en la madera o productos a base de ésta, donde utiliza nanopartículas de cobre para mejorar las propiedades fúngicas de los tableros.

Ninguna de las soluciones o productos alternativos que se describen anteriormente se hacen cargo del problema que representan las emisiones de formaldehído en la salud de las personas. Junto con los avances en la tecnología y la alta producción en plantas de tableros, existe en el sector una imperiosa necesidad de entregar al mercado un producto de buena calidad, que cumpla con las normativas y con adecuados costos de la fabricación.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: corresponde a una microscopía de fuerza atómica (AFM) de las nanofibrilas de celulosa (NFC).

Figura 2: es una imagen de un tablero laminado a escala de laboratorio elaborado a partir del adhesivo Urea-Formaldehído de baja emisión de formaldehído.

Figura 3: es una gráfica del análisis termogravimétrico para los adhesivos.

Figura 4: es una imagen de las probetas confeccionadas para el ensayo de cizalle de líneas de cola con la urea formaldehído reforzadas con NFC y nano cobre.

Figura 5: es una imagen de las probetas post el ensayo de cizalle.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente tecnología corresponde a un adhesivo Urea-formaldehído de baja emisión de formaldehído, útil para la fabricación de tableros de madera, y su proceso de elaboración. Este adhesivo ventajosamente incorpora nanocelulosa y nanopartículas de cobre, que le confieren propiedades mecánicas superiores y alta durabilidad, además de permitir reducir la emisión de formaldehído libre, con hasta 60% menos de emisión de formaldehído respecto de una resina normal, así como mejorar la fuerza de unión del tablero.

El producto cumple con la normativa internacional CARB, de emisiones de formaldehído, donde se exige un contenido de HCHO menor a 0,21 mg/m³, y además cumple con las exigencias del Ministerio de Salud de Chile con emisiones de HCHO menor a 0,37 mg/m³.

Específicamente, este adhesivo comprende al menos los siguientes componentes:

- a. Urea (U) y Formaldehído (F) en razones molares F/U de 0,9 a 1,2;
- b. 1,3 – 1,7 % p/p de nanofibrilas de celulosa (NFC) de ancho entre 45 – 60 nm; y
- c. 0,4 – 0,6 % p/p de nanopartículas de cobre, con tamaño entre 30 a 100 nm.

Las resinas o adhesivos para madera tienen una fuerte adhesión a la matriz de celulosa, por lo que las nanofibrilas de celulosa son un material muy adecuado y compatible para el refuerzo de los adhesivos. Por otro lado, la incorporación de nanopartículas de cobre en los adhesivos, aporta de manera directa en las propiedades de resistencia al ataque de hongos e insectos, e impacta indirectamente en la fabricación y calidad final de los tableros, ya que permite disminuir los tiempos de fraguado del adhesivo, debido a una mejor conductividad térmica en la resina y en el tablero.

El proceso para elaborar el adhesivo con baja emisión de formaldehído comprende al menos las siguientes etapas:

- a. Acondicionamiento del adhesivo: se debe adicionar a un reactor provisto de un baño termostático una razón molar de 0,9/1,2 de formaldehído/urea, que se acondiciona a una temperatura entre 20 - 30°C durante 20 min.
- b. Adición de nanopartículas de cobre: al reactor se deben añadir 0,4 – 0,6 % peso/peso de nanopartículas de cobre, determinadas en base a los sólidos del adhesivo de la urea-formaldehído.
- c. Homogenización: la mezcla de la etapa (b) se adiciona a un homogeneizador a una velocidad constante entre 12.000 – 16.000 rpm durante 3 - 7 min, a temperatura ambiente.
- d. Adición de NFC: se adiciona al homogeneizador 1,3 – 1,7 % peso/peso NFC, las que se dispersan a una velocidad entre 12.000 – 16.000 rpm durante 3 - 7 min.

Para evitar cambios en las propiedades mecánicas y fúngicas del adhesivo de Urea-formaldehído de baja emisión de formaldehído, se debe mantener a - 4°C hasta su aplicación en la elaboración de tableros.

Ventajosamente, este adhesivo fortificado con un aditivo natural de alta resistencia provoca un efecto de reforzamiento en la matriz polimérica (funciona como un compuesto); esto es sin agregar aditivos químicos a la mezcla adhesiva. Dicha mezcla presenta las proporciones adecuadas de sus componentes que permiten generar un tablero con bajas emisiones de HCHO y con un aumento en las propiedades fungicidas y mecánicas, comparado con tableros de baja emisión estándar, pero de muy bajas propiedades mecánicas, condición intrínseca al bajo grado de entrecruzamiento polimérico asociado a la baja razón molar de estos sistemas adhesivos. Además, las propiedades fúngicas resultan 100% efectivas para la protección contra termitas.

EJEMPLOS DE APLICACIÓN

Ejemplo 1. Proceso para obtener NFC.

Las nanofibrilas de celulosa (NFC) se obtuvieron mediante un tratamiento mecánico de la pulpa de acuerdo a metodologías descritas por Junka et al. (2014) y Nair et al. (2014). La pulpa kraft blanqueada fue molida usando un molino de

cuchillos IKA (MF 10 basic W. Reichmann) a 3500 rpm, provisto de un tamiz de 1,0 mm de diámetro alimentado de manera continua, este procedimiento favorece la reducción de tamaño de la fibra durante el tratamiento mecánico.

Luego, la pulpa molida fue diluida en agua destilada a una consistencia de 5% p/p durante 12 h, posteriormente, se añadió NaOH 0,5% p/p (NaOH preparada al 5% p/v) con el fin de producir el hinchamiento de las fibras para mejorar la separación durante la disgregación. Transcurrido el tiempo de hinchamiento de las fibras, las muestras fueron desintegradas mecánicamente usando un molino coloidal SuperMassColloider (MKCA6-25, Masuko Sangyo Co., Ltd, Japan) a 1.500 rpm. La pulpa fue reprocesada continuamente durante 2 h en el molino. Este equipamiento consistía de dos discos de molienda de piedra, ajustados entre ambos a una separación de 0,5 μ m, determinándose además que la presencia de pulpa en los discos aseguraba una molienda limpia sin presencia de residuos contaminantes en la muestra. Luego, la muestra fue llevada a consistencia del 1% p/p usando agua destilada y homogenizando la muestra en un equipo digital IKA ULTRA-TURRAX® (modelo T25) provisto de un accesorio dispersador (modelo: S25 N25 GST, Sistema: rotor/estator, separación máxima rotor/estator: 0,5 mm). La dispersión se realizó a una velocidad de 12.000 rpm durante 5 min. Una vez homogeneizada la muestra fue llevada a un Microfluidizador (Microfluidizer modelo LM-10), el cual operó a una presión constante de 1000 bar y a una temperatura de 18 a 25 °C. Para la obtención de celulosa nanofibrilada (NFC) las muestras fueron pasadas durante 9 veces sucesivas, obteniendo un 100% de rendimiento del proceso.

Finalmente, para lograr NFC en estado anhidro y a granulometría fina (1 mm aproximado), las muestras en suspensión fueron centrifugadas, liofilizadas y molidas. El centrifugado de la suspensión se realizó con el objetivo de eliminar la máxima cantidad de agua presente en la NFC hasta obtener un gel. Este procedimiento se realizó en una centrifuga YINGTAI (*Instrument High Speed Refrigerated Centrifuge*), modelo GL21M con rotor de 6 tubos, operada a 12.000 rpm durante 30 min a 8°C. Posteriormente, la liofilización de las muestras se llevó a cabo usando un equipo de liofilizado CHRIST BETA 1-8 LD. Luego, el gel de NFC obtenido fue congelado durante 24 h a temperatura de -56 °C y presión barométrica de -0,016 mbar, hasta eliminar aproximadamente el 99% de humedad

presente en la muestra. La NFC en estado anhidro fueron molidas usando un molino de cuchillas IKA (MF 10 basic, WReichmann) a 3.500 rpm, el cual estaba provisto de un tamiz de 1,0 mm de diámetro, alimentado de manera continua. Finalizado este proceso, la NFC fueron almacenadas en bolsas con cierre hermético a temperatura ambiente. En la Figura 1 se muestra una imagen de microscopía de fuerza atómica (AFM) de las nanofibrilas de celulosa (NFC) obtenidas.

Ejemplo 2. Proceso de elaboración de un adhesivo urea-formaldehído de baja emisión de formaldehído.

El proceso para elaborar el adhesivo con baja emisión comprendió las siguientes etapas:

- a. Acondicionamiento del adhesivo: utilizando una balanza analítica, se pesó y colocó 100 g de adhesivo, con 60% de sólidos adhesivos, de baja emisión de formaldehído (HCHO) con razón F/U de 0,9/1,2 en un envase precipitado de 500 mL. Luego, la muestra fue acondicionada a 25°C utilizando un baño termostático durante 20 min.
- b. Adición de nanopartículas de cobre: se añadieron al envase precipitado 0,5 % peso/peso de nanopartículas de cobre (0,3 g).
- c. Homogenización: la mezcla de la etapa (b) se adicionó a un homogeneizador Ultraturrax a una velocidad constante entre 14.000 rpm durante 5 min. El aumento excesivo de la temperatura producto del mezclado mecánico del equipo fue controlada por medio de una termocupla.
- d. Adición de NFC: se adicionó al homogeneizador 1,5 % peso/peso NFC en estado metálico y producidas a través de tratamiento mecánico (0,9 g), las que se dispersaron a una velocidad entre 14.000 rpm durante 5 min.

Los adhesivos elaborados fueron refrigerados a - 4°C para evitar cambios en sus propiedades iniciales. Previo a su utilización en los tableros, el adhesivo debió ser acondicionado a 25°C.

La importancia de la mezcla adhesiva para la utilización en la producción de tableros, radica fundamentalmente en la proporción adicionada de NFC y

nanopartículas de cobre, en términos de los aportes que generan al producto final, donde las mejoras del tablero están asociadas a propiedades de baja emisión de HCHO y aumento en las propiedades mecánicas y fúngicas del tablero.

Ejemplo 3. Elaboración de tableros laminados a partir del adhesivo Urea-Formaldehído de baja emisión de formaldehído.

Para verificar la baja emisión del adhesivo a base de NFC y nanopartículas de cobre elaborado en el Ejemplo 2, se utilizó como control 2 sistemas adhesivos comerciales a base de urea-formaldehído (UF) de baja y alta emisión HCHO, actualmente utilizados en la elaboración de tableros de partículas y de fibras. Específicamente, se utilizó C1 como control de baja emisión HCHO y C2 como control de alta emisión de HCHO.

Para la elaboración de los tableros a escala de laboratorio realizada en triplicado, se utilizaron chapas de madera libre de nudos de la especie *Pinus radiata* D. Don., con 8 % de humedad, y dimensiones de 2,6 mm de espesor x 400 mm de ancho x 400 mm de largo.

Primeramente, las chapas de madera fueron seleccionadas de manera visual y luego secadas en estufa a temperatura de 60 ± 2 °C, hasta lograr una humedad de equilibrio promedio del 8 %. Durante el proceso, la humedad en las chapas fue controlada por medio de un xilohigrómetro de acuerdo a la norma NCh.176/1 Of.86. Las chapas una vez secas se acondicionaron a una temperatura de 35 ± 2 °C y se almacenaron a 23 ± 2 °C. Luego, utilizando un gramaje de 160 g/m² por cada sistema adhesivo, se aplicó el adhesivo sobre la cara de la primera chapa que conforma el tablero, esparciéndolo de manera homogénea con la ayuda de un rodillo de goma, para luego ser ensamblada junto a la segunda chapa sin adhesivo. El tiempo de ensamble total del tablero fue de aproximadamente 5 min, hasta lograr pegajosidad en el adhesivo.

Posterior al ensamblado, los tableros fueron pre-prensados en frío aplicándose una presión específica de 5 bar por 3 min a temperatura ambiente y luego fueron prensados en caliente utilizando una prensa de platos marca Dumont, a 130°C y con un ciclo de prensado total de 350 segundos, a un factor de prensado de 1,1

min/mm. Las condiciones ambientales generales alcanzadas durante la fabricación de los tableros fueron de 22°C de temperatura y 57 % de humedad relativa.

Finalizado el prensado, los tableros fueron almacenados en envases de polietileno durante 4 días a condiciones de temperatura normal. Transcurrido este tiempo, los tableros se formatearon a dimensiones finales de 350 mm de ancho x 350 mm de largo utilizando una sierra circular escuadradora. En la Figura 2 se muestra un ejemplo de los tableros elaborados.

3.1.- Validación de los sistemas adhesivos elaborados

3.1.1. Determinación de emisiones de HCHO:

Se realizaron ensayos de validación para los sistemas adhesivos reforzados con nanopartículas, denominados A1 correspondiente a un adhesivo de baja emisión de HCHO + 1,5% NFC y 0,5% NanoCu, y A2 a un adhesivo de alta emisión de HCHO + 1,5 % NFC y 0,5 % NanoCu. Estas muestras fueron contrastadas con los controles C1 y C2.

En la determinación de emisiones de HCHO, los adhesivos controles presentaron valores de 1,18 y 2,38 mg/L (mg/1000cm³), para C1 y C2, respectivamente. Estos análisis se realizaron bajo la norma JIS A-1460:2001 "*Building boards determination of formaldehyde emissions: Desicator method*", y los valores permisibles se analizaron de acuerdo al anexo a la norma JAS – 233: 2003.

Las emisiones de HCHO para los adhesivos con refuerzos de nanomateriales presentaron valores de 0,71 y 1,95 mg/L (mg/1000cm³), para A1 y A2, respectivamente. En ambos casos, de baja y alta emisión de HCHO, se observa una clara disminución de emisión de HCHO, lo que indica un parámetro relevante para su posterior utilización en tableros.

3.1.2.- Análisis termo-mecánico (DMA) de los adhesivos:

En este análisis se verificó las temperaturas mínimas y máximas de curado, obteniendo los resultados que se detallan en la Tabla 1:

Tabla 1.

Adhesivo	Temperatura mínima de curado (°C)	Temperatura máxima de curado (°C)
Control C1	76,9	195,7
Control C2	74,4	211,0
Adhesivo A1	72,5	188,8
Adhesivo A2	71,6	205,4

Para los dos adhesivos reforzados existió una disminución tanto de la temperatura mínima de curado o fraguado como de la temperatura de curado máximo, sugiriendo que la energía utilizada para curar o fraguar el adhesivo fue menor en comparación a sus controles, lo que favorecería la productividad de una planta de tableros al reducir los tiempos de prensado en una línea de producción industrial. En particular, se verificó que las temperaturas de fraguado para el adhesivo con 1,5% de NFC y 0,5% de nanocobre comenzó y finalizó su fraguado a 72,5°C y 188,8°C, respectivamente. El mismo adhesivo sin estos aditivos comenzó y finalizó su fraguado a 76,9°C y 195,7°C, respectivamente. Esto permitió comprobar que la incorporación de nanopartículas de cobre en los adhesivos, impactó indirectamente en la fabricación y calidad final de los tableros, ya que disminuyó los tiempos de fraguado del adhesivo, debido a una mejor conductividad térmica en la resina y en el tablero.

3.1.3.- Análisis termogravimétrico (TGA):

Los adhesivos control presentaron una pérdida de masa de 76,5 para C1 y 79,6% para C2 y para los adhesivos reforzados con nanopartículas la pérdida de masa fue de 76,1 para A1 y 80,1% para A2 a una temperatura de 600°C. Esto confirma que la adición de nanopartículas (NFC y Cu) al sistema original no causa efectos adversos, manteniendo sus propiedades, específicamente en la estructura térmica del nuevo sistema adhesivo reforzado, lo que se puede comprobar en el TGA de la Figura 3.

3.1.4- Análisis de resistencia a la tracción en cizalle en tableros laminados:

Para los adhesivos controles los análisis mostraron valores de 2,46 y 2,61 N/mm², para C1 y C2, respectivamente. En los adhesivos reforzados los valores fueron de 3,00 para A1 y 2,45 N/mm² para A2. Estos resultados muestran una gran ventaja del adhesivo de baja emisión de HCHO al ser reforzado con los nanomateriales, ya que aumenta significativamente el valor de resistencia a la tracción en cizalle del tablero elaborado. De acuerdo a la norma UNE EN-314-1 (1993) de resistencia a la tracción en cizalle en tableros laminados, este aumento es significativo en términos de resultados (22% de aumento).

La Figura 4 muestra una probeta de cizalle cortada en paralelo a las fibras de la madera en un laminado, donde (a) corresponde al área de sujeción de mordaza; (b) a corte de sierra; (c) al área de cizalle de la probeta; (d) al corte de sierra; y (e) al área de sujeción de mordaza. Esto de acuerdo a lo establecido en la norma UNE EN 314. Similarmente, la Figura 5 muestra la misma probeta post ensayo de cizalle.

3.2.- Determinación de las propiedades fungicidas del adhesivo.

Para evaluar esta propiedad del adhesivo, se ensayó con probetas de tableros que contenían termitas en su interior. En la Tabla 2 se presenta el nivel de ataque de termitas a las probetas de tableros de partículas fabricados con el sistema adhesivo con y sin refuerzos, comparado con el ataque a una probeta control de pino radiata; el test se realizó bajo la Norma Chilena Nch 3060.

Tabla 2.

Tratamiento	Probeta, N°	Supervivencia (N° de individuos)			Grado de ataque
		O	N	S	
Tratadas	x	0	0	0	1
	y	0	0	0	2
	z	0	0	0	2
	Promedio	0	0	0	1,7
Sin tratar	A	40	0	2	3
	B	80	1	1	3
	C	57	1	1	4
	Promedio	59	1	1	3,3
Testigo Pino s/trat.	a-1	128	2	2	4
	b-2	160	4	2	4
	c-3	135	3	3	4
	Promedio	141	3	2	4

O: Obreras; N: Ninfas; S: Soldados

Las propiedades fúngicas resultaron ser muy efectivas para los adhesivos reforzados, ya que en los ensayos con termitas la protección sobre el tablero fue 100% efectiva, a diferencia de tableros sin nanopartículas, donde las termitas provocaron degradación.