UNIVERSIDAD SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA

"ESTUDIO CINETICO DE LA DEGRADACION POR HIDROLISIS DE LA RESINA DE FORMALDEHIDO EMPLEADA EN LA FABRICACION DE PANELES DE MADERA"

Informe Final de Tesis

Presentado por:

Sergio Eduardo Santos Tejeda

Para Optar al Titulo de

QUIMICO

Guatemala, abril de 1998

06
T(1872)
c.4

JUNTA DIRECTIVA DE LA

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA

DECANO	**LIC. JORGE RODOLFO PEREZ FOLGAR**
SECRETARIO	**LIC. OSCAR FEDERICO NAVE HERRERA**
VOCAL I	**LIC. MIGUEL ANGEL HERRERA GALVEZ**
VOCAL II	**LIC. GERARDO LEONEL ARROYO CATALAN**
VOCAL III	**LIC. RODRIGO HERRERA SAN JOSÉ**
VOCAL IV	**BR. HERBERTH RAUL AREVALO ALVARADO**
VOCAL V	**BR. MANOLA ANLEU FORTUNY**

AGRADECIMIENTOS

A DIOS, NUESTRO CREADOR.

A MI FAMILIA Y A TODOS AQUELLOS QUE CON SU AMISTAD Y APOYO HICIERON POSIBLE QUE EL DIA DE HOY LLEGARA.

ACTO QUE DEDICO

A la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia de la Universidad San Carlos de Guatemala, y muy especialmente a la escuela de Química, por haber contribuido con mi formación y haberme brindado el conocimiento, no solo científico sino también moral.

INDICE

I.	RESUMEN	1
II.	INTRODUCCION	3
III.	ANTECEDENTES	5
IV.	JUSTIFICACION	20
V.	OBJETIVOS	21
VI.	HIPOTESIS	22
VII.	MATERIALES Y METODOS	23
VIII.	RESULTADOS	31
IX.	DISCUSION	35
X.	CONCLUSIONES	40
XI.	RECOMENDACIONES	41
XII.	REFERENCIAS	42
XIII.	ANEXOS	46

I. RESUMEN

El presente trabajo consistió en la determinación de la cinética de hidrólisis de la resina de formaldehído empleada en la fabricación de paneles de madera prensada. En este estudio cinético, se determinaron: orden de reacción, constantes de velocidad a varias temperaturas y los parámetros termodinámicos de activación.
Entre los objetivos del trabajo, se encuentran:

- Determinar la cinética degradativa de la resina
- Determinar el orden de la reacción.
- Establecer la energía de activación

Debido a que la resina se encuentra aplicada como adhesivo de la madera, la determinación de la cinética presentó un grado de dificultad mayor, pero a la vez aporta información del comportamiento de la misma en el medio en el cual se utiliza comúnmente, así como la estabilidad de los paneles.

El método empleado para la determinación de las concentraciones es colorimétrico, y se fundamenta en la reacción del formaldehído con la 2,4-pentanodiona en un medio de iones amonio, produciendo un derivado de color amarillo(3,5 diacetil-1,4-dihidrotoluidina), el cual puede ser cuantificado a 412nm. mediante un espectrofotómetro en el rango de concentración de 0.02 a 7 ppm.
Esta reacción es sumamente sensible, pudiendose cuantificar hasta un decimo de PPM de formaldehído en solución.

Con los resultados se pudo comprobar que la reacción es de primer orden respecto al formaldehído, también se estableció que la energía de activación se encuentra cercana a las 17 Kcal/mol y que presenta una entropía de activación negativa. La prueba para nitrógeno fue negativa lo que indica la ausencia de compuestos de urea en la resina.

Respecto a los resultados se puede llegar a las siguientes conclusiones:

- La reacción es de primer orden respecto al formaldehído
- La reacción de hidrólisis de la resina de formaldehído presenta una energía de activación de 17.586Kcal/mol.
- La incorporación de las moléculas de agua al centro de reacción causa pérdida de grados de libertad traslacional y en consecuencia una entropía de activación negativa.

Finalmente, se pudo apreciar que la estabilidad de los paneles en medio neutro es buena, y que únicamente se ven afectados si el medio se encuentra catalizado con álcalis, principalmente por hidróxido de potasio.

II. INTRODUCCION

La industria maderera es una de las más grandes del mundo, y es de mucha importancia económica, principalmente para los países de climas tropicales. En los últimos años, ha crecido el interés sobre las implicaciones ecológicas de la tala inmoderada de bosques, lo que ha afectado de manera considerable la producción de artículos de madera. **[1,2]**

Debido a las restricciones en la materia prima, se ha hecho énfasis en aprovechar la mayor cantidad de madera que se pueda, y los desechos de aserraderos, esto ha causado una mayor producción y demanda de paneles de madera ligada con resinas; tanto laminados, de fibra, como de fibra prensada. **[3,4]**

El uso cada vez mayor de estos paneles, tiene como consecuencia una disminución en el uso de maderas exóticas(cedro, caoba, etc.), pero a la vez ha causado otro problema de índole ambiental, ya que dichos paneles, al estar ligados en su mayoría con resinas de las familias Fenol-Formaldehído y Urea-Formaldehído, son susceptibles a hidrólisis bajo condiciones moderadas, lo cual causa su destrucción. **[5,6]**

El presente trabajo consistió en la determinación de las cinéticas de degradación por hidrólisis de la resina de formaldehído empleado en la producción de paneles de madera utilizados por la industria en Guatemala.

Para el estudio cinético, se empleó un método colorimétrico, el cual se basa en la reacción del formaldehído con la acetilacetona en un medio de iones amonio, los cuales

FACULTAD DE LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
Biblioteca Central

forman un complejo de color amarillo, el cual se puede cuantificar mediante espectrofotometría a una longitud de 412 nm.

La reacción se llevó a cabo bajo condiciones ligeramente alcalinas (KOH 0.05%) y mantenida a temperatura constante mediante el empleo de un baño termoregulado.

Como las cinéticas fuerón determinadas a cuatro temperaturas diferentes, fué posible encontrar la energía de activación y por lo tanto predecir la velocidad de degradación de la resina a una temperatura diferente a las estudiadas.

Debido a la poca información existente sobre cinéticas de resinas, el presente trabajo incursiona en un campo poco explorado, por lo que se espera que la información presentada sea útil, tanto desde el punto de vista fisicoquímico, como ambiental.

Es necesario mencionar que la hidrólisis de la resina de estos paneles, causa liberación de formaldehído al ambiente, el cual es un contaminante que causa irritación en el sistema respiratorio, y algunos tipos de alergias(a concentraciones mínimas de formaldehído).[7,8]

III. ANTECEDENTE

A. Madera Prensada

1. Generalidades

La madera prensada consiste en la unión de viruta de madera natural ligada mediante el empleo de una resina, principalmente del tipo sintético. También existe madera prensada del tipo laminado, en la cual se unen láminas de madera mediante el empleo de un adhesivo o resina. **[1,9,10]**

La forma de producción de la madera prensada es similar a la de papel, por lo que se prepara una pasta de madera con la resina ligante, y luego se adiciona un catalítico a la resina durante el prensado, para así obtener el producto en forma de lámina. **[9]**

Durante los últimos años, se ha dado un incremento en el uso de madera prensada, ya que al ser menor la cantidad de madera naturalmente disponible, es necesario el buscar nuevas formas de utilizar el material sobrante, o ya empleado (reciclaje) . La madera prensada posee la ventaja de ser igualmente duradera que la madera natural, además de que es posible la adición de compuestos con propiedades insecticidas en la resina ligante, lo que le brinda protección adicional al producto.**[1,9]**

2. Constituyentes:

Los constituyentes básicos de la madera prensada son: La resina ligante, y la viruta de madera, los cuales se encuentran formando una red tridimensional. **[9]**

La madera puede ser de varios tipos, pero por costo se emplea el pino como material favorito, aunque algunas veces se utiliza el cedro y en menor cantidad la caoba.**[1]**

Las resinas pueden ser naturales o sintéticas, pero por lo general se utilizan las últimas, ya que presentan mayor resistencia física y química ante los agentes externos .[10]

3. Tipos de resinas y sus características:

Como se menciona con anterioridad, hay dos grupos grandes de resinas ligantes: Las naturales y las sintéticas

Las resinas naturales no son muy empleadas en la actualidad, debido a su baja resistencia a la humedad, y a los agentes químicos.[10]

Debido a lo anterior, las resinas sintéticas son las mayormente empleadas.

Entre las resinas sintéticas, las familias de mayor uso son: Resinas de Fenol-Formaldehído, Urea-Formaldehído, Melamina-Formaldehído, Resorcinol-Formaldehído y poliester.[11,12]

a.) Melamina-Formaldehído: Estas resinas son altamente resistentes, y son termofijas, por lo que brindan una alta resistencia a la abrasión, presentan cierta coloración, lo que reduce su uso si se desea un producto blanco. También presentan la desventaja de que es difícil la obtención de una cantidade adecuada de melamina, lo que incrementa el costo. [9,11]

b) Urea-Formaldehído: Son las resinas de mayor uso entre todas, así como una de las más antiguas. Estas resinas fueron inicialmente producidas por Goldshmidt y Neuss, mediante el empleo de catálisis ácida.[11]

Las materias primas para la fabricación de esta resina son fácilmente obtenibles, siendo estas Formaldehído y Urea. El primero es producido a nivel industrial a partir de metanol, y la urea se produce a partir de amoníaco. [13]

Debido a la facilidad de obtención de materias primas y a su bajo precio, el producto terminado posee un costo bajo, siendo condicionado únicamente por el precio y demanda del metanol y del gas natural de donde se parte para la producción del mismo.[13]

PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
Biblioteca Central

c) Resinas de Resorcinol y Fenol-Formaldehído: Son empleadas en segundo lugar, después de las resinas de Urea-Formaldehído, debido principalmente a su precio. Presentan un alto costo de producción, y se incrementa al aumentar el porcentaje de resorcinol, pero presentan una excelente resistencia quimica y una alta estabilidad térmica.[13]

Además la resina presenta una alta viscosidad inicial, por lo que hace más fácil el laminado.

Estas resinas fueron inicialmente producidas por Baeyer en 1872 y su uso se extendió hasta final de los años 40 cuando fueron sustituidas por la resinas a base de urea [10]

d) Adhesivos de Proteina : Los adhesivos a base de proteína de soya, han sido empleados en la producción de madera prensada, principalmente del tipo laminado.

Su uso actualmente no esta muy extendido, principalmente por la dificultad de obtener la cantidad necesaria de materia prima, y a la incapacidad de competir con las resinas sintéticas. [13]

e*) Adhesivos Animales*: Estos adhesivos son fabricados a partir de polímeros naturales, del tipo de colágeno, constituidos por pieles animales, tejido conectivo, huesos y cartílagos principalmente.

Estos adhesivos presentan la desventaja de que su disponibilidad es altamente afectados por la industria de la carne.

Estos productos han sido empleados desde tiempos ancestrales y han tenido una alta aceptación como adhesivos por su habilidad de formar un deposito, a partir de una solución caliente, que luego de ser enfriada, forma un gel que provee una inmediata acción adherente. Una propiedad interesante de estos adherentes es que pasan de una forma líquida a un gel y luego se suavizan mediante calor moderado.

La desventaja de estos adhesivos es que son solubles en agua, además de secar sumamente rápido, lo que las hace muy difíciles de laminar. [9]

f) Adhesivos de Caseína: Los adhesivos de caseína se encuentran fabricados a partir de leche entera, y productos de consumo diario, por lo que su uso es muy bajo en relación a los demás adhesivos, principalmente por su costo. **[13]**

4) Fabricación:

La fabricación de madera prensada involucra varios pasos, los cuales por lo general se efectúan en un mismo lugar, aunque algunas veces la materia se procesa en una planta, y se lamina en otra. **[4,6]**

La producción se inicia por la obtención de la viruta de madera, o del producto pulverizado, dependiendo del tipo de lámina que se desee.
Si se desea en viruta, se procede a colocar la madera parcialmente dividida en un recipiente a presión, el cual se encuentra dividido por una malla que posee el mesh deseado. El tanque es sometido a vapor a presión durante algunos minutos, y luego se elimina la presión bruscamente, forzando la madera a pasar a través de la malla, lo cual reduce su tamaño.

Si el producto deseado es ligeramente granulado, se obtiene principalmente de desechos de aserraderos, los cuales producen serrín, el cual es empleado luego de un lavado en caliente (con agua la mayor parte de los casos) para eliminar las resinas naturales de la madera.

Una vez obtenidos los desechos de madera, se procede a lavarlos nuevamente, mediante el empleo de una banda sin fin, la cual transporta la viruta.
Finalmente lavada, se procede a recubrir la madera mediante una resina sintética; este proceso puede ser en frío o en caliente dependiendo del tipo de resina empleada.

El proceso en frío se emplea principalmente para las resinas de urea formaldehído, y el proceso en caliente se prefiere para las resinas de Fenol-Formaldehído.

La producción de madera se efectúa en lotes, siendo estos determinados por la capacidad de la banda transportadora y de la prensa empleada.

Una vez que la madera se encuentra recubierta de la resina, la banda transportadora la introduce en la prensa molde, la cual somete la materia prima a presión y/o temperatura, formando una lámina de grosor homogéneo. Pasado cierto tiempo, se procede al secado de la lámina de partículas.

Cuando se ha secado y "curado" la resina, se procede a un recubrimiento protector, este recubrimiento es de un tipo ligeramente diferente de la resina empleada, y se usa para dar mayor protección a la superficie de la lámina, así como para variar su color. Si la lámina se desea incolora, por lo general se emplean resinas de Urea-Formaldehído, y si se desean con tonos ligeramente amarillos, se emplea resina de Fenol-Formaldehído.

Finalmente se cortan los paneles de tamaño deseado, y se encuentran listos para el mercado. **[4,6,9]**

B) Formaldehído:

1. Generalidades:

El formaldehído es un gas incoloro, sumamente pungente, el cual es ampliamente empleado en aplicaciones industriales y en algunos productos de consumo diario. Es soluble en agua, y se combina rápidamente con otros productos químicos.(Anexos1)

Se encuentra en algunos adhesivos empleados en paneles de madera, en una amplia gama de plásticos, en algunos desinfectantes.

También se encuentra en algunas alfombras y en otros productos sintéticos. Además es liberado en los gases de desecho de las empresas que emplean calderas de combustible líquido.

Un aspecto muy notorio del formaldehído, fué su amplio uso en espumas de Urea-Formaldehído empleadas en el aislamiento de las paredes exteriores de las viviendas durante los años 70.[7]

2. Métodos de análisis:

Se han empleado una gran cantidad de métodos de análisis de formaldehído, dependiendo de la exactitud deseada, así como el medio en el cual se determinan dicho compuesto.[15]
Los métodos de análisis en polímeros son de dos tipos: Análisis de formaldehído libre, y análisis de formaldehído total.

El primero consiste en el formaldehído que no reacciona durante la polimerización, es decir se encuentra en exceso, por lo que se mantiene disperso dentro de la resina.

El formaldehído total involucra tanto al formaldehído libre como el formaldehído ligado, por lo que para proceder a su cuantificación hay que destruir el polímero, o cuantificarlo antes de que ocurra la polimerización.

A continuación se dan a conocer los detalles de algunos de los principales métodos para la cuantificación de formaldehído empleados por la industria en Estados Unidos Americanos y en Gran Bretaña[17]

a) Determinación de Formaldehído Libre en Amino Resinas: Este método cubre la determinación de formaldehído libre en resinas, tanto en medio acuoso como medio no acuoso. Este método permite la determinación de resinas con cerca del 0.02 hasta el 5% de formaldehído libre.

La base del método es que cuando el espécimen es mezclado con solución amortiguadora de borato y mantenida en baño de hielo, y luego se agrega un exceso de sulfito de sodio, se consume el formaldehído libre como sigue:

$$CH_2O + Na_2SO_3 \longrightarrow HOCH_2SO_3Na + NaOH \qquad (1)$$

El exceso de sulfito de sodio es removido por titulación con iodo usando almidón como indicador:

$$Na_2SO_3 + I_2 + H_2O \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HI \qquad (2)$$

El complejo de sulfito-formaldehído es descompuesto con carbonato de sodio para regenerar cuantitativamente el sulfito de sodio y el formaldehído:

$$HOCH_2SO_3Na + Na_2CO_3 \longrightarrow CH_2O + Na_2SO_3 + NaHCO_3 \qquad (3)$$

El sulfito de sodio es luego titulado con iodo (Ecuación 2) y el formaldehído libre es calculado de esta segunda titulación.

b) Determinación de Formaldehído utilizando Clorhidrato de Hidroxilammina: Este método depende de la determinación del ácido clorhídrico formado cuando el

formaldehído reacciona con el clorhidrato de hidroxilamina de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$CH_2O + NH_2OH{:}HCl \longrightarrow H_2O + CH_2{=}NOH + HCl \quad (1)$$

Para la determinación en sistemas no acuosos, tales como en capas de resinas, se emplea dioxano o alcohol como solvente. El indicador empleado es azul de bromofenol al 0.1%.[15]

c) Determinación de Formaldehido mediante el uso de Cloruro Férrico: Este método se basa en la formación de un complejo de color violeta cuando se hace reaccionar el formaldehído con proteosa peptona con cloruro férrico en ácido sulfúrico, obedeciendo la ley de Beer en el rango de 0 a 3 ppm.
Las lecturas se efectuan en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 550 nm.
Esta reacción es bastante especifica, por lo que no interfiere el acetaldehído, butiraldehído, propionaldehído, alcohol etilico. **[16]**

d) Método General para la determinación de Formaldehido: El espécimen es mezclado con sulfito de sodio para la liberación de hidroxido de sodio:

$$CH_2O + Na_2SO_3 + H_2O \longrightarrow Na_2SO_4 + NaOH \quad (1)$$

El hidróxido producido es luego titulado con ácido sulfúrico utilizando timolftaleina como indicador. **[17]**

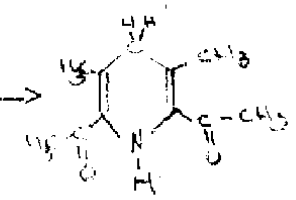
e) *Método Nash para la cuantificación de formaldehido:* Esté método es empleado para la determinación de formaldehído en el rango de 0.2 a 7 mg/l, aunque puede ser empleado hasta un rango de 0.02 mg/l si se emplean celdas de paso largo. Esté método

PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
Biblioteca Cent

es ideal para el análisis de aguas, aunque puede emplearse para análisis de muestras biológicas.

El método se fundamenta en la reacción del formaldehído con la acetilacetona en un medio que posee iones amonio, para la formación de un complejo coloreado de color amarillo, el cual es posible cuantificar a una longitud de 412 nm.

Las reacciones que se llevan a cabo en la formación del complejo coloreado son las siguientes:

$CH_2O + NH_3 + 2CH_2(COOCH_3)_2$ ------>  (1)

El producto formado es el 3,5 diacetil-1,4-dihidrolutidina.

Esta reacción puede ser modificada para evitar la interferencia causada por el bisulfito de sodio al emplear este último como agente de retención.

La modificación consiste en destruir el complejo bisulfito-formaldehído mediante el empleo de una solución de yodo, el cual tiene el siguiente efecto:

$$CH_2O + H_2O \longleftrightarrow HOCH_2OH \qquad (2)$$

$$OHCH_2OH + NaHSO_3 \longleftrightarrow HOCH_2SO_3Na + H_2O \qquad (3)$$

$$NaHSO_3 + I_2 \longrightarrow NaHSO_4 + 2HI \qquad (4)$$

Esto hace el método ideal para trabajar tanto con formaldehído en solución, como con formaldehído gaseoso. **[5,18]**

f) Método oficial de AOAC: Se basa en la reacción del ácido cromotrópico; para dicha reacción, se maceran 100 g de muestra en 100ml de agua, se acidifican con 1ml. H_3PO_4 1N. y se destila en matraz Kjeldhal 50 ml.

A 1 ml del destilado se agregan 5ml del reactivo (sol 500 mg/100ml del ácido 1-8 dihidroxinaftalen 3,6 disulfónico en ácido sulfúrico al 72%). El color producido es el purpura. **[19]**

g) Método alternativo de AOAC: Es el método de Hecker-Fulton. Este método se consiste en el tratamiento del destilado (ver método #6) con una solución saturada de Bromo en agua en un medio de ácido sulfúrico. Esto produce una coloración Rosa. **[19]**

3. Consideraciones Ambientales:

El formaldehído es un gas incoloro y muy pungente, y a bajos niveles es causante de problemas en el sistema respiratorio y es irritante para los ojos. Las personas con alergias a productos químicos son altamente susceptibles a concentraciones bajas de este producto.**[7]** (Ver anexos 2 para tabla de toxicidad)

Debido al uso de resinas que contienen formaldehído, principalmente en la industria, y en algunos productos de consumo diario, el nivel de formaldehído en el aire es el suficiente para causar serias molestias en las vias respiratorias, lo cual es contraproducente para la salud y productividad del personal y los consumidores. **[7,8]**

En el hogar, el formaldehído es normalmente liberado en forma de gas por los productos que contienen espumas, principalmente; sin embargo, desde inicio de los años 80 el consumo de espumas de formaldehído a disminuido, presentándose actualmente en laminados decorativos y en paneles de madera prensada.[7,20]

Recientemente ha despertado mucho interés el desarrollo de paneles de madera prensada con un bajo nivel de liberación de formaldehído, comparable al de la madera natural, lo que ha tenido el efecto de mejorar las técnicas analíticas y establecer los niveles promedio de formaldehído en la naturaleza.

Lo que se ha encontrado, es que las maderas naturales presentan bajos niveles de liberación, los cuales usualmente son diferentes para cada tipo de madera. También se ha encontrado que la forma de almacenamiento y de procesado de la madera (alto % de humedad, pH no neutro, área superficial, etc),tiene un profundo efecto en la liberación de formaldehído, tanto en la madera natural como en los paneles de madera. [21]

3) CINETICA QUIMICA:

1. Generalidades:

La cinética es la parte de la química que se encarga del estudio de los cambios de velocidad de las reacciones químicas y de los factores de que dependen dichos cambios.
El estudio de la velocidad de reacción puede ser a una única temperatura, o puede efectuarse variando la temperatura, lo cual posee la ventaja de que es posible encontrar además de las velocidades de reacción a las diversas temperaturas, la energía de activación de la reacción;

esto último es muy importante si se desea predecir el comportamiento de una sustancia a una temperatura diferente a las estudiadas.

Existen diversos métodos para poder establecer la cinética de una reacción, por lo general se aprovecha alguna cualidad o propiedad de la o las sustancias a estudio, por lo que la cinética puede ser establecida mediante métodos volumétricos de ácido-base, por volumetria de oxido-reducción, por medición de volumen de gas liberado, por perdida de peso, por cambio del indice de refracción, por el cambio en la rotación observada de la luz polarizada, por métodos colorimétricos, por métodos infrarojos, etc.[21]

La condición más importante para que se pueda seguir la reacción es que el método escogido sea reproducible, lo cual es esencial para obtener datos lógicos.

Si la reacción que se estudia es a presión constante, se tiene que presumir implícitamente que no hay cambio de volumen en el sistema de reacción. Sin embargo, al presumir esto no siempre es válido. Cuando una reacción en fase gaseosa involucra un cambio en la cantidad de sustancias que es mantenida a presión constante, puede existir un cambio sustancial en el volumen. Si esto existe debe ser tomado en cuenta. [23]

Si la reacción es en solución, es mucho más fácil determinar una cinética, y es posible seguirla mediante la cuantificación de más de una especie formada (o descompuesta), dependiendo de las características tales como pH, coloración, fluorescencia, etc. [23]

2. *Tipos de Sistemas*

Un sistema es la porción del universo en la cual se encuentra la transformación química que se estudia. Normalmente se clasifican segun el tipo de

intercambio que presentan con el medio que lo rodea. Los tipos de sistemas principales son: abierto, cerrado, isotermos, adiabáticos, etc.**[22,24]**

Un sistema Cerrado; Es aquel sistema en el cual no hay intercambio de materia con el ambiente.

Un sistema Abierto; Es en el cual hay intercambio, ganancia o pérdida de masa o energía con el exterior. Ese es el caso de las reacciones de combustión, procesos biológicos, etc.

Los sistemas "isotermos" son aquellos en los cuales su temperatura se mantiene constante, y los "no isotermos" son los que varia su temperatura al transcurrir la reacción. También existen los sistemas "adiabáticos "los cuales son aquellos sistemas reversibles en los cuales no hay intercambio de masa o energía con el ambiente.

Los sistemas pueden ser también homogéneos y heterogéneos, según el número de fases que posea el sistema. Los sistemas homogéneos poseen una sola fase, mientras que los heterogéneos poseen más de una fase. **[22]**

3. Velocidad de Reacción:

Es la variación por unidad de tiempo, de la concentración de un reactivo, o de un producto. La velocidad de reacción depende de la concentración de los reactivos, y muchas veces también de los productos. La variación de la concentración de reactivos o productos tiene como consecuencia que la velocidad de la reacción se modifique, es por eso que siempre se emplea la velocidad instantánea, para lo cual se emplean intervalos de tiempo infinitamente pequeños lo cual implica definir la velocidad de reacción como la derivada de la concentración respecto al tiempo.

En una reacción

$$A + B \dashrightarrow C$$

La velocidad de la reacción será:

$$v = \frac{-dn_A}{dt} = \frac{-dn_B}{dt} = \frac{dn_C}{dt} = k[A]^a[B]^b \qquad \left[\begin{array}{l} n_a=[A], \text{ etc.} \\ \frac{d[A]}{dt} = \text{vel instantanea} \end{array}\right]$$

El signo negativo es indicativo de que la concentración de los reactivos disminuye al transcurrir el tiempo, y por el contrario, la concentración de los productos se incrementa con el tiempo.

La definición anterior es aplicable únicamente cuando el volumen de la reacción permanece constante, de lo contrario hay que efectuar la corrección de que la velocidad de reacción dependerá también del cambio de volumen.**[22]**

4. Orden de Reacción

Si se tiene que el comportamiento cinético de una reacción esta definido por una ecuación del tipo:

$$v= k[A]^a [B]^b \ .....$$

Se dice que la reacción presenta un orden "a" respecto de A; un orden "b" respecto a B, en otras palabras el orden es el exponente al cual se encuentra elevada la concentración de dicha sustancia y sólo puede deducirse al poseer la evaluación cinética total.

En comportamientos cinéticos muy complejos, no es posible definir un orden de reacción, ya sea respecto a un reactivo en especial, o de toda la reacción. **[22,24]**

La constante deducida "k", luego de establecer el orden, representa la "velocidad especifica" de la reacción, y por eso también es conocida como: Constante de velocidad de reacción.**[22]**

IV. JUSTIFICACION

La necesidad de materiales para construcción, es cada vez mayor, por lo que se hace necesario buscar nuevas fuentes de materia prima. Debido al alto costo económico y ecológico de la madera virgen, se ha buscado el obtener un mejoramiento de la poca madera disponible, esto ha tenido como consecuencia el incremento en la producción de madera prensada, la cual utiliza una serie de resinas en su fabricación, lo cual ahorra madera.

La familia de resinas mayormente empleada, es la que esta constituida con Formaldehído, ya que esta familia de resinas es fácil de preparar, y a la vez barata.

El problema radica en que estas resinas, aun bajo condiciones climáticas cercanas a un pH neutro sufren hidrólisis liberando formaldehído, el cual es una sustancia contaminante del medio, asi como un irritante fuerte de las vías respiratorias, lo cual es altamente precupante, debido al aumento del uso de madera prensada en el hogar, y es por eso que se hace necesario el estudiar cual es el comportamiento de las resinas y el material terminado al someterse a hidrólisis.

Además, no existe mayor información sobre cinéticas degradativas de polímeros, y menos sobre los fabricados con formaldehído, lo cual es muy necesario sobre todo por el enorme uso y la implicación económica y ambiental que estos productos tienen.

PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
Biblioteca Central

V. OBJETIVOS

A. Generales:

1. Determinar las cinéticas de degradación de la resina de Formaldehído empleada en la fabricación de paneles de madera prensada.

B. Específicos:

1. Determinar el orden de reacción de la cinética de hidrólisis de la resina de Formaldehído empleada en la fabricación de paneles de madera prensada.

2. Determinar la energía de activación de la reacción.

3. Establecer la vida media de la resina de Formaldehído sometida a hidrólisis .

VI. HIPOTESIS

Es posible establecer el orden de reacción y la energía de activación de la cinética de degradación de la resina de Formaldehído empleada en la fabricación de paneles de madera prensada mediante un proceso de hidrólisis alcalina.

VII. MATERIALES Y METODOS

A. UNIVERSO DE TRABAJO:

Madera prensada y laminada, ligada con resina de formaldehído.

B. MEDIOS:

1. HUMANOS:

- Autor. Br Sergio Eduardo Santos Tejeda
- Asesor: MSc. Adolfo León Gross
- Colaboradores: Personal Técnico y profesional del departamento de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia. USAC.

2. INSTITUCIONALES

- Biblioteca de Instituto Centroamericano de Investigación y Tecnología Industrial
- Biblioteca de la Facultad de Ciencias Químicas de USAC.
- Biblioteca de la Universidad del Valle de Guatemala
- Departamento de Cómputo del Instituto Centroamericano de Investigación y Tecnología Industrial.

C. MATERIALES

1. EQUIPO

- Espectrofotómetro Hitachi Perkin Elmer
- Balanza analítica Sauter H124
- Horno termoregulado Termoline
- Bomba de Calentamiento Haeke
- Baño de Temperatura Constante
- Agitador eléctrico

2. CRISTALERIA:

- Erlenmeyer de 250 ml
- Balones aforados de 100ml
- Balones aforados de 50ml
- Balones aforados de 1000ml
- Beaker de 1000ml
- Beaker de 250ml
- Beaker de 50ml
- Beaker de 30ml
- Buretas de autollenado.
- Embudos de Vidrio
- Tubos de ensayo de 10 X 150 mm.
- Varillas de vidrio

3. REACTIVOS

Nombre	Grado
Formaldehído al 37%	Analítico
Acetilacetona 99%	Analítico
Sulfito ácido de Sodio99%	Reactivo
Acetato de amonio 98%	Reactivo
Acido acetico glacial 99.5%	Analítico
Acido clorhídrico 36%	Reactivo
Yodo 98%	Analítico
Yoduro de potasio 99%	Analítico
Tiosulfato de sodio 99%	Analítico
Almidón soluble	Analítico
Hidróxido de potasio 99%	Analítico

D. MÉTODOS:

1. Preparación de las Muestras :

Para aumentar el área de la madera prensada, se procede a efectuar la molienda de la misma, en un molino rotatorio, asegurando que posea un grano tal que sea capaz de pasar por una malla de mesh 18. La madera así tratada, es almacenada en bolsas de polietileno, desalojando el aire mediante corriente de nitrógeno.

2. Armado y Calibrado de Equipo

Para asegurar que el equipo de calentamiento indica la temperatura deseada, y es capaz de mantenerla durante largo tiempo, es necesario efectuar una prueba de la estabilidad del calentador mediante el monitoreo durante 72 horas, comparando las lecturas del medidor interno de temperatura, contra un termómetro certificado en el rango de estudio.

3. Preparación de Reactivos Especiales :

a) Preparación de Reactivo de Acetilacetona: Se pesan 154 g de acetato de amonio en un beaker de 400ml. Se disuelven los cristales en una cantidad pequeña de agua, y se transfiere la solución a un balón aforado de 1 litro. Se agregan 2.0 ml de acetilacetona ($C_8H_8O_2$, conocida también como 2,4 pentanodiona), y 3.0 ml de ácido acético glacial (d.=1.05). Se agrega suficiente agua destilada y se mezcla perfectamente, luego se diluye a 1 litro. Se debe almacenar en un frasco ámbar a 4 °C. El reactivo así preparado tiene una duración de 3 meses. **[18]**

b) Preparación de Solución Madre de formaldehído: Se diluyen 2.7 ml de formaldehído al 37% a un volumen de 1 litro. La solución debe ser almacenada a temperatura ambiente.

4. Estadarización de Solución Madre de Formaldehído

Se calibra el potenciómetro con solución amortiguadora a pH 7 y 9. Se pipetean 50.0 ml de la solución madre en un erlennmeyer de 125ml y se agregan 20 ml de sulfito ácido de sodio 1.0M

Se mezcla y se deja reposar por 5 minutos. Luego se agrega un magneto y se coloca en agitación constante. **[18]** Se titula rápidamente hasta un punto final estable de pH 9.5 con ácido clorhídrico 0.1N. Luego se efectúan los cálculos (ver anexos 3 para fórmula). **[5,18]**

5. Preparación de Curva de Calibración

Se debe preparar una serie de por lo menos 3 estándares para asegurar que la muestra se encuentre dentro del rango de los patrones.

Las concentraciones se deben encontrar dentro del rango de 0-8 ppm de formaldehído para asegurar el comportamiento según la ley de Beer. (ver anexos 4 para tabla)

Para preparar los estándares, se agrega la alícuota y suficiente agua para dar un volumen final de 2 ml.

Se adiciona un volumen de acetilacetona igual al de estándar (Un volumen de 2 ml de cada uno es recomendado para obtener un volumen final de 4ml.). Se tapa el tubo de ensayo y se agita bien, luego se calienta en un bloque a 60 °C durante 10 $\pm$1 min.

Se remueven los tubos del bloque y se dejan enfriar hasta la temperatura ambiente. **[18]**

Se ajusta con agua el 0 de absorbancia del espectrofotómetro. Se mide la absorbancia de la solución estándar comparada con la del agua a 412 nm en celdas de 1 cm.**[5,18]**

Para la reestandarización del equipo, se seleccionan dos soluciones estándar que presenten una absorbancia de 0.40 y 0.70 unidades.

Se emplean dichas soluciones debido a que se encuentran en el rango de mayor representatividad estadística (región lineal de menor S_{xy}). Además dichos estándares se utilizan para efectuar los cálculos y corroborar la frecuencia de las variaciones de la determinación cuantitativa en el rango indicado.

Si se requieren soluciones muy diluidas, se debe utilizar celdas de un paso óptico mayor para garantizar la sensibilidad adecuada. El color es estable durante varias horas.**[5,18]**

6. Preparación de Cristaleria

Toda la cristaleria debe ser limpiada lo más rápidamente posible después de utilizarse mediante el empleo del ultimo solvente involucrado, seguido de lavado con detergente con agua caliente, y desaguando luego con agua desmineralizada. Luego se seca a 130°C por varias horas y se almacena en un ambiente limpio.**[5,18]**

7. Proceso de Hidrólisis

Se llena el baño de calentamiento con una mezcla de agua y propilenglicol con un mínimo de 75/25 % respectivamente, y se ajusta el calentador de tal manera que la temperatura se mantenga a 55 °C.

Se coloca un recipiente con cierre hermético con capacidad de 125 ml (sujeto de una pinza universal) dentro del baño de calentamiento, asegurando que permanezca dentro del baño al menos un 70% de su altura.

En un beaker de 250 ml se coloca a precalentamiento a 50 °C, 125 ml de una solución de hidróxido de potasio 0.05 % evitando en lo máximo evaporación de la misma.

Se pesa 0.5000 g. de madera molida y se coloca dentro del recipiente con capacidad de 125 ml. que se encuentra precalentado a 55 °C.

Se agregan seguidamente al recipiente, 100 ml de solución de hidróxido de potasio 0.05% P/V y se anota el tiempo al cual se mezcla, siendo este el tiempo O (cero)

Se procede a tapar el recipiente, para de esa manera evitar la evaporación de la solución.

A las 24 horas de iniciada la reacción, se toma una alícuota de 2 ml y se neutraliza (pH 7), mediante la adición de algunas gotas de ácido acético glacial. Luego se añaden 2 ml de la solución de acetilacetona. y se coloca en el horno precalentado a 60 °C durante 10 $\pm$1min.

Pasado ese tiempo, se retiran del horno, y se deja enfriar a temperatura ambiente.

Se lee la absorbancia de dicha mezcla a una longitud de 412 nm utilizando agua destilada para ajustar el 0 de absorbancia (A) y celdas de 1 cm de paso óptico.

Algunas veces es necesario el emplear un blanco para efectuar las correcciones causadas por la liberación de compuestos fenólicos de la madera, aunque por lo general debido a la coloración de los mismos no se presenta interferencia a la longitud de onda de lectura (412 nm..)

Se repite el procedimiento de toma de alícuotas y lectura de las mismas hasta que se obtenga un valor constante (al llegar al equilibrio).

El procedimiento total se repite a 55 °C tres veces más para tener los datos de la cinética por cuadruplicado.

Efectuados los cuadruplicados de la cinética a 55 °C se procede a repetir el mismo procedimiento a las siguientes temperaturas: 45, 35 y 25 °C siempre efectuándose el estudio por cuadruplicado para cada temperatura..

8 Diseño Experimental :

a) Muestreo. Para el muestreo se empleó la selección de 16 muestras de madera, las cuales fueron homogenizadas al momento de efectuar las cinéticas

Las muestras fueron adquiridas en fragmentos en el mercado nacional, en las diferentes ventas de madera de la ciudad capital.

Por cada muestra se tomó un espécimen de 2 g y se molió por separado, luego se reunieron todos los especímenes y se mezclaron de manera que quedaran lo más homogéneamente posible

b)Experimento . En la presente investigación, se empleó un sistema sencillo de análisis de dos variables, una dependiente y otra independiente.

La variable independiente en este estudio es el tiempo de reacción; y la variable dependiente es la concentración de formaldehído liberada durante la hidrólisis.

Para el análisis de los resultados, se encontró el modelo de comportamiento de los datos, empleándose un sistema de regresión simple.

El número de experimentos a efectuados es de 16, siendo realizadas cuatro cinéticas por cuadruplicado para cada una de las temperaturas siguientes: 25, 35, 45 y 55 °C.

Los cuatro experimentos para cada cinética se efectuarán simultáneamente, con una diferencia de tiempo de inicio de 5min. entre si. La reacción será evaluada para cada experimento por separado, tomándose una alícuota de cada uno de ellos cada 24 horas desde su tiempo de inicio hasta que la reacción llegue al equilibrio

VIII. RESULTADOS

A) Curva de Calibración:

Se realizaron tres curvas de calibración con iguales concentraciones, obteniéndose la siguiente ecuación de la recta para el promedio de todas: (ver anexos 5)

$$y=0.2666x + 0.0443 \qquad (1)$$

La cual muestra un coeficiente de determinación (r^2) = 0.99739 con un error para ambas variables (S_{xy}) de 0.05110 . **[27]**

B) Proceso de Hidrólisis:

Se determinó la hidrólisis de la resina en el panel de madera efectuándose las mediciones desde el tiempo cero hasta el equilibrio.

Se obtuvo la media de los valores de las repeticiones, y se efectuó la exclusión de datos con un nivel de significación del 95% para el método de Henchen. **[28]**

Temperatura 25oC	
Tiempo (Hr)	Con. (ppm)
0	0.606
1	0.842
3	1.077
5.5	1.198
7.5	1.226
16	1.272
18	1.309
24	1.967
48	2.346

Temperatura 35oC	
Tiemp. c(Hr)	Con. (ppm)
0	0.606
1	1.05
3	1.346
6	1.615
15	1.729
18	1.803
21	1.828
168	2.152
192	2.226

Temperatura 40oC	
Tiempo (Hr)	Con (ppm)
0	0.865
1	1.32
2	1.42
5	1.707
7.5	2.133
15	2.605
42.5	2.685

Temperatura 45oC	
Tiempo (Hr)	Con (ppm)
0	0.236
0.5	0.703
1	0.86
2	0.996
3	1.346
8	2.161
19	2.291
24	2.448
43	2.605
48	2.827

Ver gráficas anexos 6 para comportamiento.

C) Determinación de la Energía de Activación:

Para la determinación de la energía de activación, se empleó el método de correlación entre la temperatura y el tiempo de reacción para las diversas temperaturas. Las temperaturas empleadas finalmente fueron: 298, 308 y 313°K. Obteniéndose un valor de energía de activación de 77.243 KJ/mol equivalente a 18.461Kcal/mol.

El factor de determinación (r^2) es de 0.9832 (ver anexo 7) **[29]**

El método empleado para la determinación de los valores a la concentración de 1.40ppm, fue el de interpolación en la gráfica tiempo-concentración.

PROPIEDAD DE LA

D) Determinación del Orden de Reacción:

El método empleado para la determinación del orden de reacción respecto al formaldehído, es el método diferencial, obteniéndose los valores de pendiente mediante el método de triangulación mecánica (gráfico).

La gráfica empleada corresponde a la temperatura de 293°K, y los puntos sobre los cuales se obtuvo las mediciones fueron: 1.1, 1.4 y 1.6 PPM mostrando un comportamiento lineal de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$y = -1.093x + 0.9229 \qquad (2)$$

El factor de determinación es de 0.99956 (ver anexo 8)

De acuerdo a la ecuación de la recta, se puede observar que indica un orden de reacción uno (1) para el formaldehído. **[30]**

Las constantes de reacción son las siguientes:

TEMPERATURA	CONSTANTE EN SEG^{-1}
25°C	6.989×10^{-4}
35°C	1.995×10^{-3}
40°C	3.048×10^{-3}

E) Determinación de la Entalpía de activación:

La reacción de hidrólisis muestra una entalpía de activación de 17.848 Kcal/mol lo que equivale a 74.675 KJ/mol. (Ver anexos 9) **[21,31]**

F) Determinación de la Entropía de Activación:

La entropía calculada para la reacción es de -13.703 cal/mol(según los cálculos mostrados en anexos 10).

G) Determinación de Nitrógeno:

La prueba de fusión con carbonato de sodio empleada para la determinación de nitrógeno y compuestos semejantes (urea y melamína principalmente) fue negativa. **[6]**

IX. DISCUSION DE RESULTADOS

Como puede observarse en los resultados, las curvas de calibración muestra un factor determinación cercano a uno, al igual que el promedio de todas, lo cual indica que la curvas son efectivas para predecir la relación entre el formaldehído y la absorbancia, es decir, las variaciones que puedan ocurrir se encuentran explicadas por el modelo, y además la variación entre curvas (S_{xy}) se encuentra dentro de los valores permitidos por ASTM (2% de variación interdías).[32]

El error estándar del promedio de las curvas, es igualmente bajo(mucho menor del 1%), esto nos indica que la variación de la curva es mínima y se mantiene regular a lo largo de toda su extensión [27]. Y por lo tanto, los valores obtenidos mediante dichas curvas serán considerablemente cercanos a la concentración real, lo cual queda garantizado, además, al emplear las muestras de restandarización para la comprobación de las curvas.

Por los valores mostrados en las tablas de resultados, se puede apreciar que la reacción presenta un incremento en la velocidad al aumentar la temperatura.

También se puede observar que al llegar la temperatura a 40°C, la reacción ya no se comporta de una manera estable, como lo hacia a las temperaturas inferiores, sino que presenta variaciones considerables y sobre todo, se crea un ciclo de oscilaciones.

Ese cambio, puede ser ocasionado por las reacciones colaterales que ocurren, las cuales incrementan igualmente su velocidad al aumentar la temperatura, y debido a que las energías de activación no son iguales presentaran diferente comportamiento al aumentar la temperatura.[21,31]

La resina esta constituida por formaldehído y compuestos fenólicos **[6,33,34]**, los cuales son liberados mediante el proceso de hidrólisis, aumentando la concentración de los mismos en el sistema, hasta llegar al equilibrio , lo cual obedece el principio de Le Chatelier.

Sin embargo, la madera se encuentra formada por una gran cantidad de lignínas **[33]**, las cuales bajo condiciones adecuadas, sufren igualmente hidrólisis, liberando una cantidad considerable de compuestos fenólicos.

Al encontrarse una alta concentración de dichos compuestos disponibles (fenoles de la resina y fenoles de la madera) se establecen nuevas condiciones, obteniéndose como resultado un desplazamiento hacia la izquierda en el equilibrio , o en términos cinéticos, se tiene una reacción inversa a la de hidrólisis. **[21,30]**

Por lo que se aprecia en la tabla de resultados, la hidrólisis de la lignina es una reacción ligeramente más lenta que la de hidrólisis de la resina, y que requiere mayor energía de activación, es por eso que la a temperaturas bajas, el efecto de dicha hidrólisis no es apreciable, y es encubierta por la hidrólisis de la resina, pero a temperaturas altas, dicho efecto es más notable debido a que la velocidad de ambas reacciones se incrementa.

Ese efecto de interferencia también explica el por qué luego de un periodo de equilibrio se produce una disminución errática(oscilante) en la cantidad de formaldehído cuantificado. **[30]**

Es poco probable que parte de la pérdida de formaldehído fuera causada por eliminación durante el muestreo de la solución debido a que el sistema se encuentra cerrado, y dichas pérdidas de ocurrir se podrían considerar mínimas.

El establecimiento de la energía de activación, indica que el factor de determinación es ligeramente bajo, presentando una error menor del 3% respecto a la explicación del modelo.

Esta desviación puede ser causada por la técnica de toma de valores, ya que el método gráfico empleado, aun con el uso de lente de aumento, presenta cierto margen de error visual.

Sin embargo, el valor presentado de la energía de activación aun es lo suficientemente significativo como para considerarlo válido. Dicho valor muestra que la energía de activación se encuentra en el rango de las 18kcal/mol, característico de la depolimerización y otros procesos de hidrólisis y fraccionamiento. **[35]**

Teniendo en cuenta la magnitud del valor de la energía de activación se puede apreciar que el polímero o resina es medianamente estable, y que no es necesaria una gran cantidad de energía para la hidrólisis. **[35]**

Los cálculos de las constantes cinéticas, se encuentran dentro de los valores esperados para cinéticas de hidrólisis.**[36]**

El factor de determinación , indica una desviación baja respecto al modelo lineal, aún cuando se utilizan métodos gráficos para establecer las pendientes.

Al efectuarse la comparación de las constantes, se puede apreciar que una variación de 5°C produce un incremento de 1.53 veces la velocidad de la reacción, mientras que un incremento de 10°C produce una variación en la velocidad de 2.89 veces. Debido a que la relación es exponencial, se esperaría una variación de 2.35 veces para 10°C por lo que existe una variación del 20% entre el valor esperado y el encontrado.**[34]**

Dicha variación se presenta, debido a que se consideran los datos como si no sufrieran interferencia alguna, pero como se menciona anteriormente si existe interferencia ocasionada por reacciones competitivas.

La entalpía de activación presenta una magnitud similar a la de la energía de activación, lo cual es de esperarse debido a que la reacción se encuentra en medio líquido.

Si se observa el resultado de la entropía de activación, se puede apreciar que presenta signo negativo.

La magnitud de la entropía es pequeña; y se esperaría un valor positivo, pero al ser este negativo, significa que existe pérdida de grados de libertad. Esto es debido a que al ocurrir la reacción en medio acuoso, intervienen en el complejo activado las moléculas de disolvente, en este caso en particular agua, las cuales al ingresar al centro de reacción son inmovilizadas, perdiendo grados de libertad traslacional.**[35,36]**

Los procesos de despolimerización presentan entropías en la cercanía de -20cal/mol, pero en la hidrólisis de la resina estudiada se obtiene un valor de -13cal/mol únicamente. Esto es posible, si a la vez que se pierden grados de libertad traslacional del agua, se ganan grados de libertad en la ruptura de la estructura tridimensional de la resina. Hay que recordar que la resina actúa como ligante, por lo que es de esperar que posea una estructura tridimensional, del tipo gel, la cual se destruye simultáneamente con la inmovilización del disolvente, explicando el valor encontrado de entropía de activación.. **[35,36]**

El análisis para nitrógeno efectuado a las muestras no indica presencia del mismo, lo cual indica que no existen compuestos de urea o melamina en la resina; situación esperada debido a que la mayoría de las resinas son de Fenol-Formaldehído. **[34]**

Debido a las reacciones de competencia y la velocidad de reacción de la resina, es de esperarse que a temperatura ambiente y humedad relativa baja (25°C y 50%) el panel de madera sea estable y no presente mayor hidrólisis(una vez no se encuentre en un medio alcalino que catalice la reacción).

PROPIEDAD DE LA BIBLIOTECA

X. CONCLUSIONES

1) La hidrólisis de resinas de formaldehído y compuestos fenólicos, no es estable a temperaturas mayores de 40°C.

2) La reacción de hidrólisis de la resina de formaldehído presenta una energía de activación de 18.461 Kcal/mol.

3) Debido a la gran cantidad de compuestos fenólicos liberados durante el proceso de hidrólisis de la madera, existen reacciones de competencia que interfiere con el normal desarrollo de la hidrólisis de la resina principalmente a temperaturas mayores de 35°C.

4) Las reacción de hidrólisis de la resina presenta un seudoprimer orden respecto al formaldehído.

5) La incorporación de las moléculas de agua al centro de reacción causa pérdida de grados de libertad traslacional y en consecuencia una entropía de activación negativa.

6) Debido a la magnitud de la constante de velocidad de hidrólisis y a las reacciones de competencia, es de esperarse una buena estabilidad de los paneles(y mayor aun de la madera) siempre que no se encuentren en medio alcalino.

XI. RECOMENDACIONES

1) Se recomienda el estudio cinético de hidrólisis alcalina moderada de la madera sin laminar, principalmente la de pino, para establecer de que manera se comporta frente a las condiciones imperantes en los diversos ambientes de trabajo y su uso posterior.

2) Se recomienda efectuar una serie de hidrólisis de la resina de formaldehído ya sea adquirida comercialmente o producida *In Situ* para determinar el comportamiento de la resina aislada.

3) También se recomienda el emplear una solución de KOH menor del 0.05% para la hidrólisis para de esa manera poder seguir la cinética durante un tiempo mayor, así como a mayores temperaturas.

4) Se recomienda igualmente efectuar un estudio cinético no destructivo de la liberación de formaldehído en la superficie de los paneles de madera, para evaluar la liberación del formaldehído por unidad de área del panel.

XII. REFERENCIAS

1) Truni J, Ingersoll. J. Cómo Conocer qué Madera Usar. Mec. Pop. 1984; 37 #6: 85-89

2) Ravendranath N, Hall P. Indian Fores Conservation & Tropical Deforestation. Ambio. 1994, 23 #8: 486-491

3) Hollman F, Kuanzi E, Staimm A. Principles of Wood Technology. Berlin: Springer-Verlag, Vol.s. 2, Vol. 2, 1975. 703 p.

4) Organización de Estados Americanos para la Agricultura Tableros Contrachapados y Otros Paneles a Base de Madera. Roma,Italia: Organización de Estados Americanos, 1968. 251p.

5) Smith R, Erhardt P. Nash Determination for Formaldehyde in the Presence of Bisulfite. Anal. Chem. 1975; 47:2462-2467p.

6) Browney B. The Chemical of Wood. USA: Interscience Publisher, 1963. 688 p

7) Formaldehyde. Popular Mechanics. http://goodhousekeeping.com80/pm/sweatqu/03airpb.2htm 1996

8) Sax I. Dangerous Propiertis of Industrial Materials. USA: Reinhold Publishing Corp., 1963. 1343 p.

9) Seller T. Playwood and Adhesives Technology. USA: Marcel Dekker, 1985. 660p

10) Scheibert W. Spanplatten, Herstelling, Verarbeitung, Anwerdung. DDR: Fachbuchverlang, 1958. 348 p.

11) Morrel R. ed. Synthetic Resins and Allied Plastics. 3a. ed. G.B.: Oxford University, 1951. 739 p.

12) Standar Test Method for Free Formaldehyde Content of Amino Resins. ASTM D 1979-91

13) Dich A, Gray T. Playwoods: Their Development; Manufacture and Aplications. G.B.: W & A Johnson Limited, 1950. 547 p.

14) D'abo G. Experimental Plastic and Synthetic Resins. USA: John Wiley and Sons,. 1946. 319 p.

15) Ekberg D, Silver E. Rapid Spectrophotometric Method for Formaldehyde Detection. Anal. Chem. 1966; 38:1421-1422

16) Standard Test Method for Concentration of Formaldehyde Solutions. ASTM D2194-84

17) Cunniff P. ed. Official Methods of Analysis of AOAC International. 16 th. ed. USA: American Organisation of Agricultural and Comerce, Vols. 2, vol. 2, 1995. 50/60p. (p.47/16).

18) Matthew T, et. al. Formaldehyde Surface Emission Monitor. Anal. Chem. 1984; 56:448-454

19) Proposed Test Method for Formaldehyde in Water. ASTM D-19 Proposal p 216.

20) Wagner B, Roffael E. On the Formaldehyde Release of Natural Wood and Low Emitting Boards. http://www.woodcontamination.com/board.html. 1996

21) Caneda R. Cinética Química. Estados Unidos de América: OEA, 1978. 114p.

22) Craver C. Polimer Characterization; Spectroscopic, Chormatographyc & Physical Instrumental Methods. USA: American Chemical Society. 1983, 450p.(p210-219).

23) Moore J, Pearson R. Kinetics & Mechanism. USA: John Weley&Sons, 1981. 254p. (p.47-74)

24) Skinner G. Introduction to Chemical Kinetics. USA: Academic Press, 1974. 214p.

25) The Merck Index. 10 th Ed. USA: The Merck Company. 1983. 1457 p.

26) Aldrich Chemical Division. Aldrich Catalog and Handbook.1994-1995. USA: Aldrich Chemical Company Industry, 1994. (T-588.+1788p.)

27) Spiegel M. Estadística Serie Schaum. Colombia: Editorial McGraw-Hill, 1961, 357p.

28) Henchen J. Estadística Práctica Para la Investigación Química. México: Manual Moderno, `1976. 290 p.

29) Sanz P. Coordinador. Fisicoquímica Para Farmacia y Biología. Ediciones Científicas S.A. Masson-Salvat, 1992. 991pp

30) Neil I. Physical Organic Chemistry. U.K.: Longman Scientific & Technical, 1987. 828p.

31) Felder R, Roussear R. Principios Elementales de los Procesos Químicos. 2ª. De. USA: Addison Wesley Iberoamericana, 1991. 728 p.

32) Montgomery D. Diseño y Análisis de Experimentos. México: Grupo Editorial Iberoamericana, 1991. 589 p.

33) Stamm A. Wood and Cellulose Science. USA: The Ronald Press Company, 1964. 549 p.

34) Barrow G. Química Física Para las Ciencias de la Vida. España: Editorial Reverté. 1968. 389 p.

35) Billmeyer,F Text Book of Polymer Science. 2nd de. Japan: Wiley Toppan, 1971. 558p.

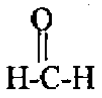
36) Confor Panel & Fibre-Panel Woods. USA: Sachit Multimedia. Inc. http:/www.confortfd.com/Panelwoods/Panelwoods.html

PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS
BIBLIOTECA CENTRAL

XIII. ANEXOS

ANEXO 1

FORMALDEHIDO :

Estructura: 

Fórmula: HCHO; 39.99% C, 6.73% H y 53.29% O

PROPIEDADES :

Gas incoloro, sumamente pungente y de olor sofocante, normalmente comercializado en forma de solución acuosa al 37% p con un 10-15 % de metanol para evitar su polimerización.

Gas ligeramente inflamable y sofocante. pf=-92°C, peb_{760}=-19.5 °C ρ=0.815. Muy soluble en agua, soluble en alcohol, éter, muy reactivo en la formación de cadenas.

ANEXOS 2

TOXICIDAD:

Muy irritante de mucosas, produce irritación tópica, dermatitis por contacto. Por ingestión causa dolor abdominal, hematemesis, hematuria, proteinuria, anuria, acidosis, vertigo, coma y muerte. [8,25]

EFECTO MUTAGENICO

Lugar Dañado	Dosis para daño
Piel Humana	150μMol/5minutos
Ojos	4 PPM/5 minutos
Ojos	1 PPM/1 minuto
Pulmón de Hamster	18 mg/litro
Linfocito humano	10mg/ litro
Daño DNA	100 μMol/ litro
Pulmón	100μMol/litro
Celulas	100μMol/litro

ANEXOS 3

FORMULA PARA EL CALCULO DE LA CONCENTRACION DE LA SOLUCION MADRE

$$HCHO = \frac{(\text{ml de HCl gastado}) * (N, HCl) * (30.3)}{\text{ml de solución titulada}}$$

PROPIEDAD DE LA UNIVERSIDAD DE SAN CA
Biblioteca Ce

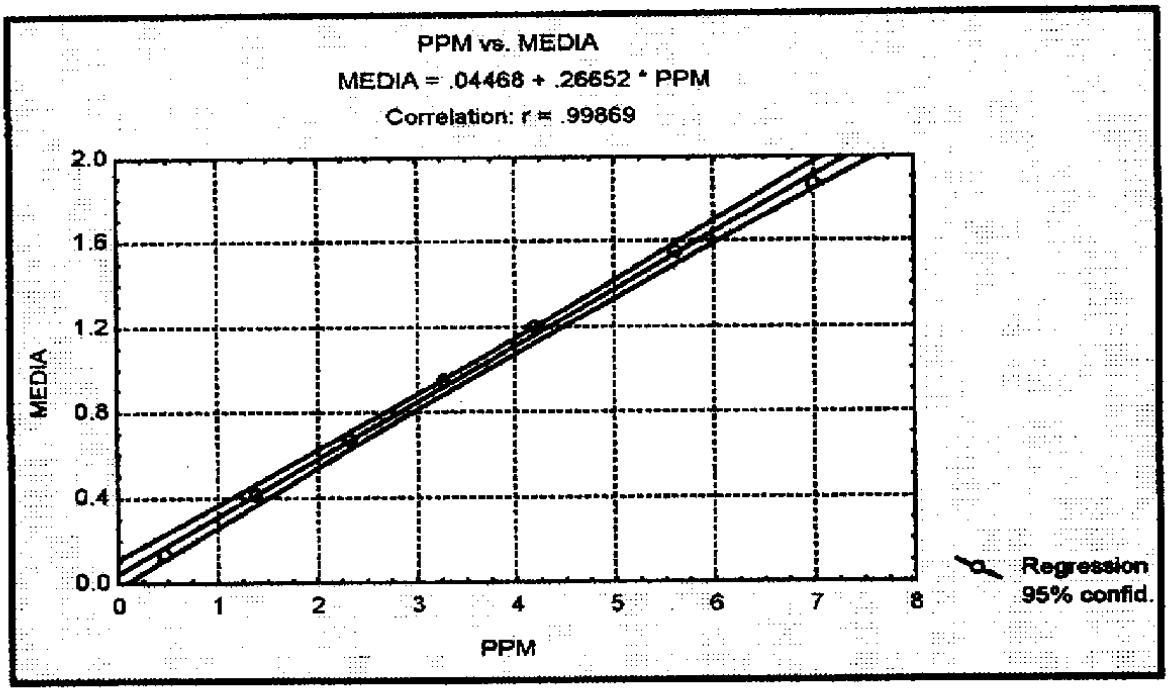
ANEXOS 4

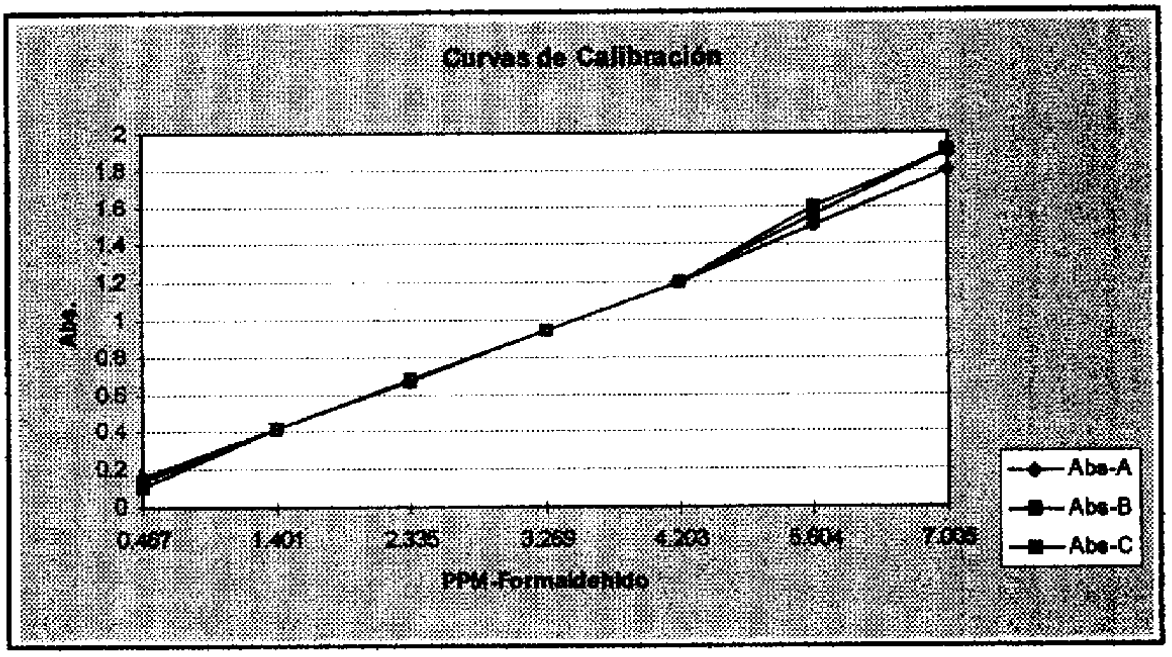
Tabla de preparación de soluciones estándar empleadas para la obtención de la curva de calibración de formaldehído.

PPM	mL de Estandar	mL de Agua
0	0	4
.467	0.1	1.9
1.401	0.3	1.7
2.385	0.5	1.5
3.269	0.7	1.3
4.203	0.9	1.1
5.604	1.2	0.8
7.005	1.5	0.5

ANEXO #5

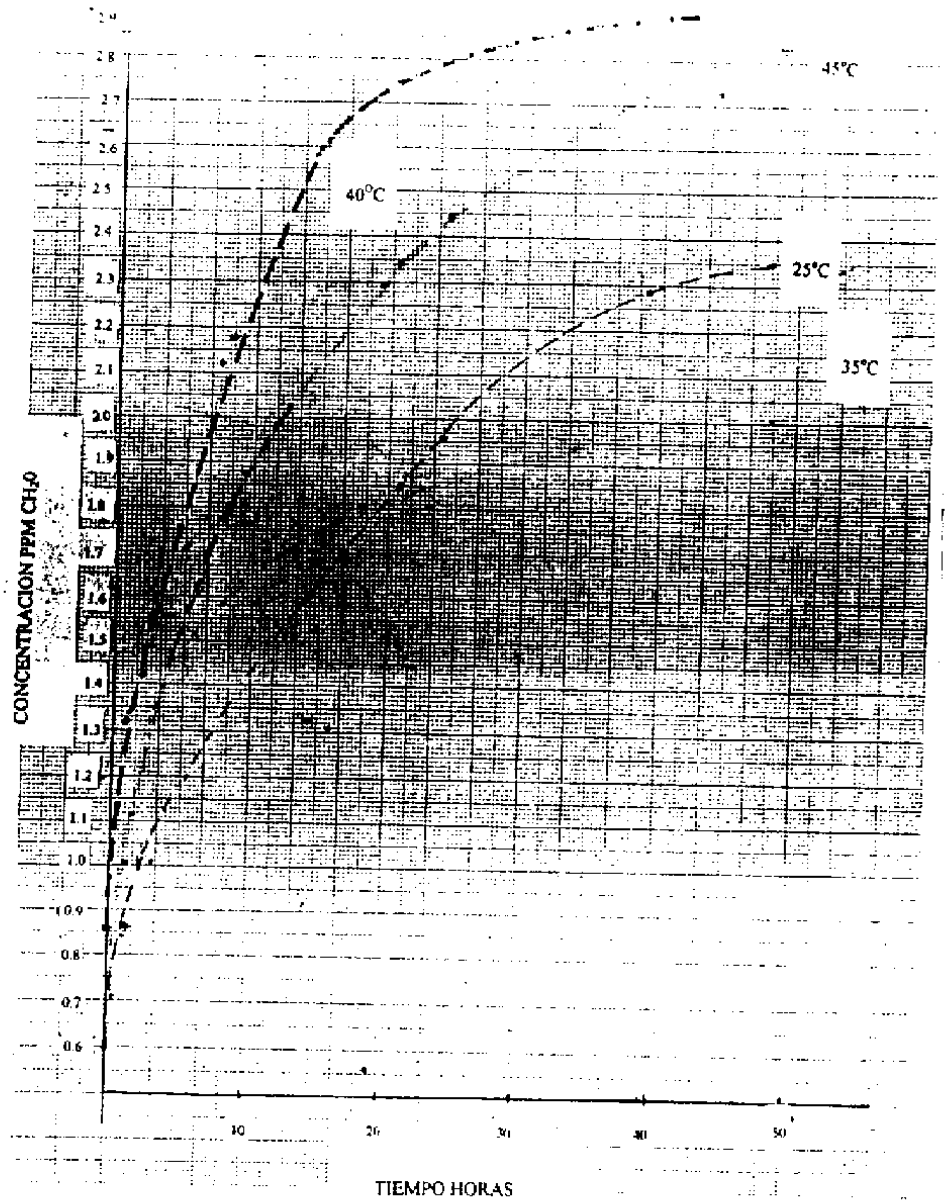
GRAFICAS DE LA CALIBRACION





ANEXO 6

CURVAS DE CONCENTRACION - TIEMPO



ANEXOS 7

ENERGIA DE ACTIVACION:

CONCENTRACIÓN: 1.40 PPM.

TEMPERATURA °C	t en Horas
298	9.33
308	4.00
313	2.00

1/T(y)	Ln t (X)
3.35e-3	2.2332
3.247e-3	1.3863
3.195e-3	.6931

r^2=0.9832 y=9290.34X -30.20

Energía de activación = 9290.34*1.9872 cal/mol

Energía de activación = 18,461 cal/mol (~ 77,243 J/mol)

ANEXO 8

CALCULOS DE ORDEN DE REACCION:

CONCENTRACION PPM X	PENDIENTE Y
1.1	2.263
1.4	1.750
1.6	1.5

$Y=-1.093x+0.9229$

$r^2=0.99956$

El orden de reacción es 1 (pendiente con signo negativo)

$Ln(k)= 0.9229$; $k=2.5160\ h^{-1}$ ($\sim 6.989E^{-4}\ seg^{-1}$)

ANEXOS 9

CALCULOS DE ENTALPIA DE ACTIVACION:

$\ln (k/t) = (\ln (k/h) + \Delta S^{*}/R) - \Delta H^{*}/RT$

$r^2 = 0.99998$

$y = -8883.99x + 16.847936$

Despejando la entalpía de activación y multiplicando por la constante de los gases

$\Delta H^{*} = 8883.99 * 1.9872$ cal/mol

$\Delta H^{*} = 17.848$ kcal/mol

ANEXOS 10

CALCULOS DE ENTROPIA

$\ln (k/t) = (\ln (k/h) + \Delta S^{+}/R) - \Delta H^{+}/RT$

κ=constante de Boltzman

h = Constante de Planck

$r^2 = 0.99998$

$y = -8883.99x + 16.847936$

Despejando la entropia y multiplicando por constante de gases:

$\Delta S = (16.8479 - 23.7435) * 1.9872$ cal/mol

$\Delta S = -13.703$ cal/mol

Sergio Eduardo Santos Tejeda
Autor

M.Sc. Adolfo León Gross
Asesor

Lic. Miguel Angel Herrera Gálvez
Director

Lic. Jorge Rodolfo Pérez Folgar
Decano