

2018/  
2019

# REDFOR

## INVESTIGACIÓN EN NUEVAS TECNOLOGÍAS PARA LA REDUCCIÓN DE EMISIONES DE FORMALDEHÍDO

Nº Expte: IMDEEA/2018/11

Programa: PROYECTOS DE I+D EN COOPERACIÓN CON EMPRESAS

### Breve descripción

Se ha recopilado en el presente informe las actividades realizadas y los resultados obtenidos durante el primer año de desarrollo del proyecto REDFOR con el fin de informar a todos los medios posibles y a las empresas.

Realizado por:  
AIDIMME



GENERALITAT  
VALENCIANA

**iVACE**  
INSTITUTO VALENCIANO DE  
COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL



UNIÓN EUROPEA  
Fondo Europeo de  
Desarrollo Regional

*Una manera de hacer Europa*

AIDIMME  
2018/2019



REDFOR

Durante esta anualidad del proyecto se han comenzado los paquetes de trabajo técnicos 1 (tareas 1.1 y 1.2), 2 (tareas 2.1, 2.2 y 2.3), 3 (tareas 3.1 y 3.2) y 4 (tarea 4.1). De ellos, el único que se da por finalizado es el paquete de trabajo 1 con sus respectivas tareas.

A continuación se desarrollan las actividades técnicas realizadas hasta ahora (PT1, PT2, PT3 y PT4).

REDFOR

## **PAQUETE DE TRABAJO 1.- Estado del arte y análisis de la legislación internacional.**

En este paquete de trabajo se ha establecido un punto de partida sobre el cual desarrollar el proyecto. Por un lado se ha realizado una búsqueda legislativa sobre las emisiones de formaldehído en distintos países, mientras que por otro hemos visto las técnicas existentes para la reducción de las emisiones de formaldehído así como la reducción de su presencia en el ambiente.

### **Tarea 1.1.- Actualización y revisión de las diferentes regulaciones internacionales que atañen a las emisiones de formaldehído.**

La principal preocupación a nivel legal del formaldehído, se centra principalmente en las concentraciones que se pueden alcanzar a nivel de interiores (recintos más o menos cerrados), bien sea en entornos de trabajo o bien en el ámbito doméstico, oficinas, etc.

La organización mundial de la salud ha establecido guías para concentraciones de formaldehído de **0,1 mg/m<sup>3</sup>, en concentración promedio de 30 minutos**, para prevenir la irritación en mucosas en la población general. Estas guías han sido la base para aplicar legislaciones nacionales a lo largo de todos los países de la OCDE y otros.

El valor de **0,1 mg/m<sup>3</sup>** ha sido adoptado por muchos países como el Reino Unido, China, Japón... etc... mientras que otros países han establecido unos límites ligeramente superiores, como Canadá, Australia, Alemania y Singapur, con un valor de **0,12 mg/m<sup>3</sup>**.

La legislación sobre el formaldehído abarca a una serie de sectores, como pueden ser la industria química y los productos que fabrica, biocidas, cosméticos, juguetes, comida, medio ambiente laboral y suministro de agua potable.

En la Unión Europea, es una sustancia sujeta a la Reglamentación REACH, que tiene como objetivo la protección de la salud humana y del medio ambiente, que pueden suponer determinados compuestos químicos, y se plasma en la necesidad de seguir un proceso de registro, evaluación, autorización y restricción. Por otro lado tenemos la normativa CLP, de Clasificación, etiquetado y embalaje, que también afecta a esta sustancia.

Uno de los aspectos más interesantes es el estudio del registro en el marco del Reglamento REACH<sup>1</sup>. En él se indica que el valor Nivel de no Efecto Observado (DNEL) para trabajadores es de **0,4 mg/m<sup>3</sup>**. El DNEL representa el nivel de exposición por encima del cual los humanos no deberían estar expuestos. Para consumidores, DNEL es de **0,1 mg/m<sup>3</sup>**.

El formaldehído está actualmente en el punto de atención de una serie de evaluaciones y consultas públicas en relación al riesgo que supone como sustancia y para establecer unas restricciones en la Unión Europea. Concretamente:

1. Como sustancia, ha sido incluida dentro del Plan de Acción Comunitario de desarrollo de la Reglamentación REACH (CoRAP). El documento que fundamenta la decisión de incluir este compuesto, indica que no existen datos suficientes disponibles, acerca de las emisiones de la mayor parte de las fuentes en ambientes interiores, acerca de las cuales son las más importantes a la hora de la gestión del riesgo y las opciones de

---

<sup>1</sup> <https://echa.europa.eu/es/registration-dossier/-/registered-dossier/15858>

## REDFOR

gestión del riesgo para los consumidores. Por este motivo se ha solicitado a los registrantes de esta sustancia en el REACH, que proporcionen más información acerca de escenarios de exposición para consumidores.

2. Actualmente están en curso investigaciones por parte de la ECHA (European Chemical Agency), acerca de sustancias liberadoras de formaldehído (compuestos químicos que liberan lentamente formaldehído, conforme se descomponen en una formulación de producto, y su uso en la Unión Europea. De esta forma se dispone de información para apoyar la decisión de la Comisión Europea de pedir a la ECHA la preparación incluyendo o no estos “liberadores de formaldehído” en un Dossier de Restricción conforme el Anexo XV, del reglamento REACH
3. La ECHA está analizando los dossiers de registro de sustancias liberadoras de formaldehído. Ha empezado con las sustancias del Anexo V del Reglamento de Productos Cosméticos nº 1223/2009 y el Reglamento Revisado de Productos Biocidas nº 1062/2014.
4. El formaldehído está incluido en la lista de sustancias para las que la Comisión ha establecido un proceso de consulta pública acerca de una posible restricción de sustancias CMR (Carcinogénicas, Mutagénicas y Reprotóxicas), en artículos textiles y ropa para uso de los consumidores.

Desde 1980, un conjunto de países europeos, han introducido legislaciones nacionales en productos específicos que emiten formaldehído, como es el caso de los tableros derivados de la madera. La clase E1 de formaldehído se volvió obligatoria para este tipo de materiales en Austria, Dinamarca, Alemania y Suecia.

Las clases de emisión E1 y E2 se establecieron por normativa europea en la EN 13.986 para productos de madera usados en construcción, en 2004, y en 2006 la clase E1 fue efectiva para la producción de tableros.

A nivel mundial también se han producido una serie de desarrollo de normas para la determinación de las emisiones de formaldehído. Zhang et al (Zhang et al. 2018), en su artículo titulado “Progreso de la investigación de la emisión de formaldehído de tableros derivados de la madera”, ofrecen una tabla comparativa de las normas existentes en China, Europa, EEUU y Japón:

REDFOR

Norma	Valor Límite	Grado clasificación	Método ensayo	de Alcance y aplicación
EN 13986	≤ 3,5 mg/(m <sup>2</sup> h)	E <sub>1</sub>	Análisis de gas	Contrachapado
	≤ 8 mg/(m <sup>2</sup> h)	E <sub>2</sub>		
	≤ 8 mg/(m <sup>2</sup> h)	E <sub>1</sub>	Perforador	MDF y tablero de partículas
	≤ 30 mg/(m <sup>2</sup> h)	E <sub>2</sub>		
Normas para emisión de materiales composites de madera (S.1660, H.R. 4805)	≤ 0,05 ppm ≤ 0,09 ppm ≤ 0,11 ppm ≤ 0,13 ppm		Cámara	Contrachapado Tablero de partículas MDF MDF ≤ 8 mm
JIS A 1460-2001	≤ 0,3/0,4 mg/L	F****	Desecador	Contrachapado MDF Tablero de partículas
	≤ 0,5/0,7 mg/L	F***		
	≤ 1,5/2,1 mg/L	F**		
GB/T9846.3-2004	≤ 0,5 mg/L	E <sub>0</sub>	Desecador	Contrachapado
GB18580-2001	≤ 1,5 mg/L	E <sub>1</sub>	Desecador	Contrachapado
	≤ 5 mg/L	E <sub>2</sub>		
	≤ 9 mg / 100 g	E <sub>1</sub>		
≤ 30 mg / 100 g	E <sub>2</sub>			

**VALORES EN INTERIOR DE VIVIENDAS Y VALORES DE SALUD LABORAL**

La presencia de formaldehído en la atmósfera, es más preocupante en el caso de ambientes interiores. En ambientes interiores existe una distinción entre calidad del aire ambiente en interior (como es el caso de viviendas, oficinas, etc...) y la presencia de este compuesto como contaminante en zonas de trabajo

Desde 2014, Francia y Holanda están llevando a cabo conjuntamente una evaluación del formaldehído como sustancia, con arreglo al **título VI del Reglamento REACH**, título dedicado a la evaluación, dentro de todo el proceso que marca esta normativa.

Francia es responsable de abordar las cuestiones referidas a **seguridad laboral** y Holanda es responsable de **cuestiones de los consumidores** (uso, ambiente interior, etc...).

Francia ha analizado las opciones de gestión de riesgos para el control de la exposición de los trabajadores durante la fabricación y el uso de formaldehído en el marco del análisis de opciones de gestión de riesgos (RMOA)<sup>2</sup>. Las conclusiones, cuando estén disponibles, se publicarán en la herramienta de coordinación de las actividades públicas (PACT)<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> RMOA se publicó para su consulta pública en : <http://www.consultations-publiques.developpement-durable.gouv.fr/consultation-publique-sur-le-rapport-de-l-anses-a1421.html> 4

<sup>3</sup> <https://echa.europa.eu/pact>

## REDFOR

Basándose en el resultado de la evaluación de sustancias realizada por los Países Bajos, se llegó a la conclusión de que se necesita información adicional y la ECHA decidió, en marzo de 2015, solicitar a los solicitantes de registro que incluyeran información adicional sobre los usos y la exposición de los consumidores mediante la actualización de sus expedientes de registro. Se actualizaron más de cien expedientes de registro en el plazo del 13 de octubre de 2017. Los Países Bajos actualizarán la evaluación de las sustancias en el plazo de un año.

Cabe señalar asimismo que la Comisión está estudiando la posibilidad de proponer un valor límite de exposición profesional al formaldehído para su inclusión en la tercera modificación de la Directiva 2004/37/CE, posiblemente a principios de 2018. A fecha de realización este entregable no existe esta inclusión.

### VALORES DE EXPOSICIÓN EN AMBIENTES INTERIORES

En 2010, el formaldehído fue incluido en la Guía de la OMS(WHO 2010), acerca de calidad de aire interior por compuesto químicos. Estas guías pretenden prevenir riesgos para la salud, por parte de contaminantes en ambientes interiores. Las guías consideran varios niveles de desarrollo económico, que llegan a cubrir todos los grupos de población relevantes.

Para el formaldehído se considera que la exposición en ambientes interiores es la exposición mayoritaria y dominante. Un valor de **0,1 mg/m<sup>3</sup> en 30 minutos** es el valor guía recomendado para prevenir la irritación sensorial en la población en general. Este valor previene los efectos de exposiciones largas en la función pulmonar o en el riesgo de cáncer nasofaríngeo o leucemia mieloide. Es necesario el empleo de materiales y productos de construcción con baja emisión de formaldehído, y prevenir la exposición a humo de tabaco y otras combustiones. De forma adicional se recomienda incrementar la ventilación.

Según se indica en el informe de TNO (Tobe Nwaogu, Clare Bowman 2013) organismo que se está encargando del estudio de las *mejores opciones para la gestión del riesgo* en el caso del formaldehído, de acuerdo con las líneas marcadas por las instituciones europeas, para realizar estos análisis, en la parte de las conclusiones para los consumidores (interiores de viviendas, oficinas, etc...), la evaluación del riesgo en el aire interior mostró que la tendencia mayoritaria de la concentración de formaldehído en el aire interior en la mayor parte de países de Europa de alrededor de **0,025 mg/m<sup>3</sup>**, considerablemente inferior al **DNEL<sup>4</sup> de 0,1 mg/m<sup>3</sup>**. En casas de nueva construcción o debido a renovaciones/redecoraciones, la concentración de formaldehído en el aire interior puede ser superior a **0,025 mg/m<sup>3</sup>**, pero aun así tiende a estar por debajo del DNEL.

Los índices o factores de emisión de los tableros derivados de madera varían según el tipo de material utilizado (por ejemplo, madera contrachapada, tableros de partículas, MDF), si está recubierto o no con barnices o láminas de materiales poliméricos, etc... y el tipo de método de ensayo empleado.

Un escenario de exposición razonable en el peor de los casos, de un armario en una sala de referencia europea con techo y suelo de tableros derivados de la madera y conforme a la

---

<sup>4</sup> DNEL: Dosis sin efecto observado

## REDFOR

norma europea de emisiones E1, dio como resultado una concentración máxima de formaldehído de **0,09 mg/m<sup>3</sup>**, que está ligeramente por debajo del DNEL de 0,1 mg/m<sup>3</sup>. Además, los cálculos muestran que, con un material (en gran parte recubierto) conforme a la norma E1 y la carga de una habitación de hasta 2 m<sup>2</sup> de área emisora por m<sup>3</sup> de volumen de habitación, las concentraciones de formaldehído se mantienen por debajo de 0,1 mg/m<sup>3</sup>.

En general, puede concluirse, basándose en las concentraciones medidas en los hogares reales y en los escenarios de exposición calculados sobre la base de los datos de emisión, que la exposición de la población general debida al uso de tableros derivados de la madera y artículos fabricados con resinas a base de formaldehído en Europa está por debajo del DNEL y, por lo tanto, es segura.

El Reglamento 305/2011/EU de Productos de Construcción (CPR en inglés) requiere que todos los productos de construcción dispongan del marcado CE antes de salir al mercado en la Unión Europea.

Para los tableros derivados de la madera, la obtención de la marca CE, implica el cumplimiento de la norma europea *EN 13986*, que indica unos requerimientos mínimos de seguridad.

### MEDIDAS PUESTAS EN PRÁCTICA ACTUALMENTE EN EUROPA

Aunque los niveles de formaldehído en ambiente interior no sea un tema sujeto a legislación de una forma clara, existen una serie de estados miembros que han desarrollado valores guía a nivel interno.

- En el caso del Reino Unido, para el formaldehído se asignó un valor Límite de Máxima Exposición (MEL en inglés), de 2 ppm por parte de la Agencia Británica de Salud Pública. En 2004 el Comité sobre efectos médicos de los contaminantes del aire, recomendó un valor de 100 µg/m<sup>3</sup> durante 0,5 h.
- Alemania estableció un valor guía en ambiente interior de 0.1 ppm en 1997. En 2006, El instituto federal para la evaluación del Riesgo (BfR) y la Agencia Federal para el Medio Ambiente indicaron que los valores no debían ser revisados. En Alemania, el Comité de Valores Guía del Aire Interior (Ausschuss für Innenraumrichtwerte, AIR) - convocado por los estados alemanes y la Agencia Alemana de Medio Ambiente - desarrolla recomendaciones para niveles máximos de sustancias en el aire interior. Para el formaldehído, se ha establecido desde hace algún tiempo un valor orientativo de 124 µg/m<sup>3</sup>. La Organización Mundial de la Salud recomienda un valor algo más bajo (100 µg/m<sup>3</sup>). El AIR está actualmente discutiendo un ajuste para igualar el valor recomendado por la OMS, pero también está considerando un valor más bajo debido al efecto potencial de la sustancia en los enfermos de asma. El Comité Alemán para la Evaluación relacionada con la Salud de Productos de Construcción (AgBB) ha estado activo durante muchos años en la definición y actualización regular de los límites para las emisiones de sustancias en productos de construcción al aire interior. El Deutsches Institut für Bautechnik (DIBt) ha exigido los ensayos correspondientes para la homologación de suelos, capas de aplicación de fondo, barnices de parquet, recubrimientos superficiales para suelos, adhesivos y revestimientos de paredes, que también están relacionados con la emisión de formaldehído. El mismo valor de 0.1 ppm es corrientemente usado como un valor máximo permisible en Suecia, aunque se discute una posible reducción a 60 µg/m<sup>3</sup>.

## REDFOR

- En Francia, la Agencia Francesa de Medio Ambiente y Seguridad y Salud en el Trabajo (AFSSET), propuso unos valores de 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , para exposición a largo y corto (2h) plazo. Por otro lado el valor Guía de la legislación danesa de 0,15  $\text{mg}/\text{m}^3$ , no se ha revisado desde 1990.
- En Finlandia, el clima interior está clasificado como S1 (Clima interior individual), S2 (Buen clima interior) y S3 (Clima interior satisfactorio), en los que el formaldehído tiene unos valores de referencia de 30, 50 y 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  respectivamente
- Un valor de nivel de formaldehído en aire interior fue especificado por la Dirección Noruega de Salud en 1999 en sus Guía para la Calidad de Aire Interior, en el cual el nivel de formaldehído a lo largo de 24 h se fijó en 60  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

El Ministerio de Salud y Bienestar Social de Polonia emitió un decreto destinado a reducir los contaminantes emitidos por los materiales de construcción y el mobiliario en las zonas cerradas habitadas. Las concentraciones máximas admisibles de formaldehído, clasificadas en las categorías A (hasta 24 horas de exposición diaria) y B (8-10 horas de exposición diaria), son 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  y 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente.

## VALORES DE EXPOSICIÓN LABORAL/PROFESIONAL

En la siguiente tabla se muestran los valores límite de exposición laboral para el formaldehído, actualizada a abril de 2018. Al igual que para este compuesto, en la base de datos de límites de sustancias químicas conocida como GESTIS, se recopilan los valores de exposición límites para 32 países, entre ellos varios estados miembros de la UE, Australia, Canadá (Ontario y Québec), Israel, Japón, Nueva Zelanda, Singapur, Corea del Sur, Suiza, la República Popular China, Turquía y los Estados Unidos. Se enumeran valores límite de 2.184 sustancias.

	Valor Límite (8 horas)		Valor límite (Corto tiempo)	
	<i>ppm</i>	<i>mg/m<sup>3</sup></i>	<i>ppm</i>	<i>mg/m<sup>3</sup></i>
<b>Australia</b>	1	1,2	2	2,5
<b>Austria</b>	0,3	0,37	0,6	0,74
<b>Bélgica</b>			0,3	0,38
<b>Canadá - Ontario</b>			1	
			1,5	
<b>Canadá - Québec</b>			2	3
<b>Dinamarca</b>	0,3	0,4	0,3	0,4
<b>Finlandia</b>	0,3	0,37	1	1,2
<b>Francia</b>	0,5		1	
<b>Alemania (AGS)</b>	0,3	0,37	0,6	0,74
<b>Alemania (DFG)</b>	0,3	0,37	0,6	0,74
<b>Hungría</b>		0,6		0,6
<b>Irlanda</b>	2	2,5	2	2,5
<b>Israel</b>	0,2	0,24	0,3	0,37
<b>Japón</b>	0,1			
<b>Japón - JSOH</b>	0,1	0,12		
	0,2	0,24		
<b>Letonia</b>		0,5		
<b>Nueva Zelanda</b>	0,33		1	
	0,5			



REDFOR

<b>República popular de China</b>		0,5		1
<b>Rumania</b>	1	1,2	2	3
<b>Singapur</b>			0,3	0,37
<b>Corea del Sur</b>	0,5	0,75	1	1,5
<b>España</b>			0,3	0,37
<b>Suecia</b>	0,3	0,37	0,6	0,74
<b>Suiza</b>	0,3	0,37	0,6	0,74
<b>Países Bajos</b>		0,15		0,5
<b>EEUU - NIOSH</b>	0,016		0,1	
<b>EEUU - OSHA</b>	0,75		2	
<b>Reino Unido</b>	2	2,5	2	2,5

## LEGISLACIÓN ESPAÑOLA

### REGLAMENTACIÓN DE EXPOSICIÓN A AGENTES QUÍMICOS EN PUESTOS DE TRABAJO

El Real Decreto 374/2001 sobre la protección de la salud y la seguridad de los trabajadores contra los riesgos relacionados con los agentes químicos durante el trabajo remite a los valores límite de exposición profesional publicados por el INSSBT como valores de referencia para la evaluación y control de los riesgos originados por la exposición de los trabajadores a agentes químicos.

En el caso de la exposición a niveles de sustancias tóxicas en ambientes de trabajo, los valores de referencia que se suelen emplear son los establecidos anualmente en una publicación del Instituto Nacional de Seguridad, Salud y Bienestar en el Trabajo (INSSBT).

En la publicación de 2018, (INSSBT 2018), se hallan los valores relacionados con una serie de agentes químicos que pueden estar presentes en ambientes de trabajo.

Nº CE	CAS	AGENTE QUÍMICO (año de incorporación o de actualización)	VALORES LÍMITE				NOTAS	INDICACIONES DE PELIGRO (H)
			VLA-ED <sup>®</sup> ppm mg/m <sup>3</sup>		VLA-EC <sup>®</sup> ppm mg/m <sup>3</sup>			
206-052-2	298-02-2	Forato (2013)		0,05			vía dérmica, s, VLBa, FIV	310-300 400-410
* 200-001-8	50-00-0	Formaldehído (2018)	0,3	0,37	0,6	0,74	C1B, Sen,s	350-341-301-311 331-314-317
200-842-0	75-12-7	Formamida	10	19			vía dérmica, TR1B, r	360D
203-721-0	109-94-4	Formiato de etilo	100	308				225-332-302 319-335
203-481-7	107-31-3	Formiato de metilo (2018)	50	125	100	250	VLI, vía dérmica	224-332-302 319-335
		Fosfamina	véase Hidruro de Fósforo					
219-772-7	2528-36-1	Fosfato de dibutilfenilo	0,3	3,6			vía dérmica, VLBa	
203-509-8	107-66-4	Fosfato de dibutilo (2013)	0,6	5			vía dérmica, FIV	
204-800-2	126-73-8	Fosfato de tributilo	0,2	2,2			VLBa	351-302-315
204-112-2	115-86-6	Fosfato de trifenilo		3				
201-103-5	78-30-8	Fosfato de triortocresilo		0,1			vía dérmica, VLBa	370-411

\* Incorporación Actualización

En la tabla se puede observar que el formaldehído tiene asignados los valores límite admisibles en exposición diaria y en exposición corta.

REDFOR

## CÓDIGO ALIMENTARIO ESPAÑOL

En materia de formaldehído, según Real Decreto 841/1985, los tableros derivados de la madera empleados en la fabricación de mobiliario tendrán, a los 30 días de su fabricación, indistintamente:

- Un contenido en formaldehído libre según UNE 56723, inferior a 50 miligramos por cada 100 gramos de tablero seco, o bien
- Un poder de emisión en cámara climática según UNE 56725, inferior a 0,15 miligramos por metro cúbico.

Las normas UNE 56723 de determinación del contenido en formaldehído por el método del perforador, y UNE 56725 de determinación de la emisión del formaldehído, actualmente están anuladas y sustituidas por las normas:

- UNE-EN ISO 12460-5 Tableros derivados de la madera. Determinación de la emisión de formaldehído. Parte 5: Método de extracción (denominado del perforador).
- UNE-EN 717-1 Tableros derivados de la madera. Determinación de la emisión de formaldehído. Parte 1: Emisión de formaldehído por el método de la cámara.

## LEGISLACIÓN EN EEUU. DE LA CARB A LA EPA.

En 2007, la CARB<sup>5</sup> emitió una ATCM<sup>6</sup> para reducir las emisiones de formaldehído de la madera contrachapada de frondosas con un núcleo compuesto de chapa, MDF y tableros de partículas, productos que se conocen colectivamente como productos *composites* de madera compuesta.

El ATCM CARB fue aprobado el **18 de abril de 2008** por la Oficina de Derecho Administrativo de California y las primeras normas de emisión entraron en vigor el **1 de enero de 2009**. Se siguieron normas de emisión adicionales hasta 2012. El ATCM CARB requiere que los fabricantes cumplan con las normas de emisión regulada de formaldehído para los productos de *composites* de madera compuesta que se venden, ofrecen para la venta, suministran, importan o fabrican, para su uso en California. El ATCM CARB también requiere que los productos de madera compuesta que cumplen con los requisitos se utilicen en productos terminados vendidos, ofrecidos para la venta, suministrados, importados o fabricados para la venta en California. El ATCM CARB no se aplica a los materiales de madera contrachapada de frondosas y tableros de partículas cuando se instalan en casas prefabricadas sujetas a las regulaciones promulgadas por el Departamento de Vivienda y Desarrollo Urbano de los Estados Unidos (HUD, por sus siglas en inglés).

---

<sup>5</sup> CARB: California Air Resources Board-Junta de Recursos del Aire de California, dentro de la Agencia de Protección del Medio Ambiente de California.

<sup>6</sup> Airborne toxic control measure (ATCM). Medida de control de tóxicos en el aire.

## REDFOR

El 24 de marzo de 2008, 25 organizaciones y aproximadamente 5.000 individuos solicitaron a la EPA bajo la cobertura legal que proporciona la sección 21 de la TSCA<sup>7</sup> que usara su autoridad bajo la sección VI de TSCA para adoptar la ATCM CARB a nivel nacional. El 27 de junio de 2008, la EPA denegó la solicitud de los peticionarios de seguir inmediatamente la elaboración de una norma de la sección VI de la TSCA, declarando que la información disponible en ese momento era insuficiente para apoyar una evaluación de si el formaldehído emitido por la madera contrachapada de frondosas, los tableros de partículas y los tableros de fibra de densidad media presenta o presentará un riesgo razonable para la salud humana (incluyendo el cáncer y otros aspectos no relacionados con el cáncer) bajo la sección VI de la TSCA.

El 3 de diciembre de 2008, la EPA emitió un Aviso Anticipado de Elaboración de Normas Propuestas (ANPR, por sus siglas en inglés) que anunciaba la intención de la EPA de investigar las acciones reguladoras o de otro tipo podría ser apropiada para proteger contra los riesgos planteados por el formaldehído emitido por los productos cubiertos por el ATCM CARB, así como por otros productos de madera prensada.

La ATCM establece dos fases para el cumplimiento de unos límites de emisión de formaldehído, medidos conforme a la norma E 1333-96 de la American Society for Testing and Materials - ASTM test, para contrachapados de maderas frondosas con un núcleo de madera y con un núcleo tablero derivado de la madera), Tablero de Partículas, tableros de fibras de densidad media, incluyendo los delgados. Los materiales que cumplen deben ser usados en productos acabados hechos con estos materiales. Todos los valores son límites que no deben ser excedidos. Las normas aplican a productos domésticos (producidos en EEUU) y a los importados.

Fase 1. Estándares de emisión en ppm					
Fecha efectiva	Contrachapado frondosas con corazón madera	Contrachapado de frondosas con corazón de <i>composite</i> de madera	Tablero de partículas	Tableros de fibra de densidad media	Tableros delgados de fibra de densidad media
<b>Enero 2009</b>	0,08	----	0,18	0,21	0,21
<b>Julio 2009</b>	----	0,08	----	----	----
<b>Enero 2010</b>	0,05	----	----	----	----
<b>Enero 2011</b>	----	----	0,09	0,11	----
<b>Enero 2012</b>	----	----	----	----	0,13
<b>Julio 2012</b>	----	0,05	----	----	----

Para garantizar el cumplimiento del ATCM, los fabricantes de paneles deben estar "certificados por una tercera parte". Esto requiere pruebas independientes de emisiones de tableros y de los procesos de fabricación para fabricantes que vendan productos a California. Se requiere que las certificadoras de tercera parte sean aprobadas por la CARB.

<sup>7</sup> TSCA: Toxic Substances Control Act.

## REDFOR

Como incentivo, los fabricantes que utilizan resinas "sin formaldehído añadido" no estarían sujetos al requisito de certificación de terceros. Existen en el mercado resinas alternativas comercialmente disponibles hoy en día que cumplen con los estándares de la Fase 2, a un coste de mercado razonable. Para garantizar el cumplimiento de los productos a sus clientes, los fabricantes de Tableros contrachapados, de partículas y de fibras de densidad media tienen que etiquetar sus productos y proporcionar documentación, ya sea en las facturas o en las cartas de embarque, declarando que sus productos cumplen con las normas propuestas.

De una forma similar, los distribuidores, importadores y fabricantes, pueden ser también requeridos para que proporcionen información de cumplimiento a sus. Como los fabricantes pueden usar los tipos de tableros descritos anteriormente, se les podría requerir que etiqueten sus productos como que están hechos con tableros derivado de la madera que cumplen la normativa.

### LA LEY DE NORMAS DE FORMALDEHÍDO PARA PRODUCTOS DERIVADOS DE LA MADERA.

La Ley de Normas de Formaldehído para Productos Compuestos de Madera, (Código de los EEUU, Título 15 – Comercio, Capítulo 53 – Control de sustancias tóxicas, subcapítulo VI, Normas para formaldehído en productos composite de la madera Sec. 2697, fue promulgada el 7 de julio de 2010 . Esta normativa establece estándares de emisión de formaldehído que son idénticos a los estándares CARB ATCM Fase 2 para madera contrachapada de frondosas con un núcleo compuesto o de chapa, MDF y tableros de partículas vendidos, suministrados, ofrecidos para la venta o fabricados en los Estados Unidos.

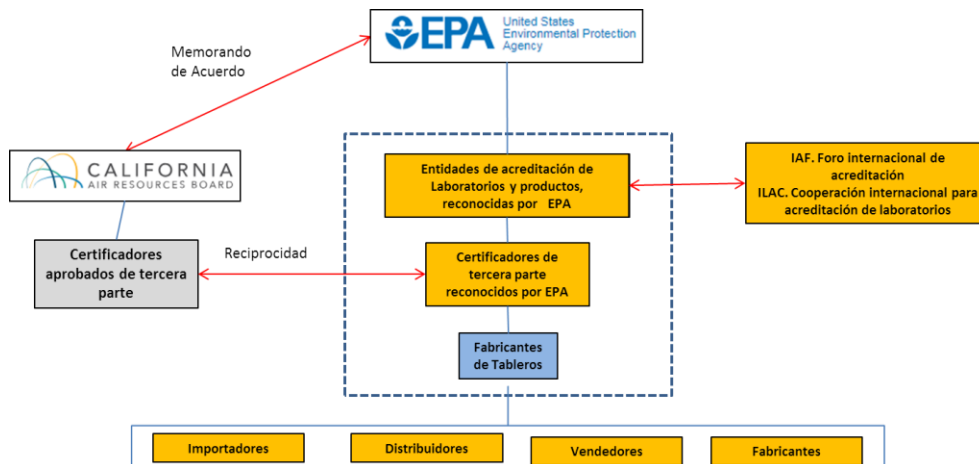
De conformidad con la sección 3(7) de la TSCA, la definición del término "fabricación" incluye la importación. El estatuto ordena a la EPA que emita los reglamentos finales de implementación para el 1 de enero de 2013. La ley cubre específicamente los productos de madera compuesta utilizados en las viviendas prefabricadas y ordena al HUD que actualice su reglamento para garantizar que refleje las normas de emisión de la ley. El Título VI de la TSCA no le da a la EPA la autoridad para aumentar o disminuir los estándares de emisión establecidos, y la EPA generalmente debe promulgar los reglamentos de implementación de una manera que asegure el cumplimiento de los estándares. El Congreso ordenó a la EPA que considerara una serie de elementos para su inclusión en los reglamentos de implementación, muchos de los cuales son aspectos del programa CARB.

Requerimiento	Fecha de cumplimiento
Productores de tableros derivados de la madera	
Los productos deben cumplir con los estándares de emisiones: Contrachapado de frondosas ( con núcleo de madera o derivado de madera) = 0.05 ppm Tablero de partículas = 0.09 ppm Tableros de Fibras de Densidad Media = 0.11 ppm Tableros Delgados de Fibras de Densidad Media = 0.13 ppm (40 CFR §770.10)	1 de Junio de 2018
Los productos deben ser certificados por una certificadora de tercera parte, de acuerdo al Título VI EPA TSCA, a menos que puedan acoger a una excepción limitada, en productos fabricados con resinas sin formaldehído añadido o con ultra baja emisión de formaldehído. (40	1 de Junio de 2018

REDFOR

CFR §§ 770.15, 770.17, 770.18)	
Los productos deben trimestralmente ensayarse y controlar la rutina de control de calidad bajo métodos especificados (40 CFR §770.20)	1 de Junio de 2018
Los productos regulados certificados como que cumplen con los estándares de emisión CARB ATCM Fase II pueden ser etiquetados como que cumplen la TSCA Title VI como la CARB ATCM Fase II (40 CFR §770.45)	Hasta 22 de marzo de 2019
Los productos regulados fabricados o importados a los Estados Unidos no pueden depender de la reciprocidad del CARB de 40 CFR 770.15(e) y deben estar certificados y etiquetados como TSCA Título VI conforme a una EPA TSCA Título VI TPC con todas las acreditaciones requeridas.	Desde 22 de marzo de 2019
Los registros, incluyendo las pruebas, la producción, el comprador, el transportista y la información del lote que no cumpla, deben conservarse durante 3 años. Los registros que demuestren la elegibilidad inicial para pruebas reducidas o una exención limitada de certificación de terceros para productos hechos con resinas sin formaldehído añadido o con ultra baja emisión de formaldehído basadas en deben conservarse durante el tiempo que se solicite la elegibilidad para la exención. (40 CFR. §770.40)	1 de Junio de 2018

Interrelación entre CARB ATCM y EPA



REDFOR

## LEGISLACIÓN CHINA

Las normas chinas pueden ser obligatorias o voluntarias. Las normas obligatorias tienen fuerza de ley, al igual que otros reglamentos técnicos en China. Se aplican mediante leyes y reglamentos administrativos y se refieren a la protección de la salud humana, los bienes personales y la seguridad. Todas las normas que quedan fuera de estas características se consideran normas voluntarias.



Hay cuatro niveles de normas chinas. Las más implementadas son las siguientes

- Normas Nacionales
- Normas Profesionales
- Normas Locales
- Normas empresariales

Estos niveles son jerárquicos, de modo que las Normas Locales reemplazan a las Normas Empresariales, las Normas Profesionales reemplazan a las Normas Locales, etc. Para cualquier producto o servicio, sólo se aplicará un tipo de norma china.

Las normas nacionales se denominan a menudo "normas GB". Son consistentes en toda China y están desarrolladas para cumplir con los requisitos técnicos. En 2006, había un total de 21.410 normas nacionales chinas de GB, de las cuales aproximadamente el 15% eran obligatorias y el 85% voluntarias. Los estándares nacionales chinos de GB pueden ser identificados como obligatorios o voluntarios por su código de prefijo, como se indica a continuación:

Código Contenido

GB Estándares Nacionales Obligatorios

GB/T Estándares Nacionales Voluntarios

GB/Z Documentos técnicos de la Guía Nacional

Los estándares nacionales chinos de GB son adopciones de ISO, IEC u otros desarrolladores de estándares internacionales. (Desde 2006, casi la mitad de todas las normas nacionales chinas eran adopciones de normas internacionales y "normas extranjeras avanzadas"). China también ha expresado el objetivo de aumentar significativamente el número de normas que son adopciones de normas internacionales o extranjeras avanzadas. La base de datos de las normas nacionales chinas del Reino Unido proporciona información sobre las normas que se han adoptado.

REDFOR

### Normas Profesionales

Los Estándares Profesionales son a menudo referidos como "Estándares de la Industria". Se desarrollan y aplican cuando no existe un estándar nacional de GB, pero cuando se necesita un requisito técnico unificado para un sector industrial específico en China. Los estándares profesionales están codificados por sector industrial. Los códigos de las normas obligatorias se muestran en el cuadro siguiente, y los códigos de las normas voluntarias se añaden "/T" después de los códigos obligatorios. Por ejemplo, el código para las normas agrícolas voluntarias es "NY/T".

### Normas Locales

Las normas locales se denominan a menudo "normas provinciales". Se desarrollan cuando no se dispone de normas nacionales ni de normas profesionales, pero se necesitan requisitos unificados de seguridad e higiene de los productos industriales dentro de un área local. Los estándares locales están delineados con "DB + \*" (obligatorio) o "DB + \*/T" (voluntario). Los códigos de las normas locales se muestran a continuación. El asterisco (\*) representa el código de la provincia, tal como se define en las normas ISO 3166-2:CN y GB 2260/T, por lo que una norma local voluntaria en la provincia de Sichuan sería DB + 51/T.

El 22 de julio de 2015, el gobierno chino notificó tres normas a la OMC<sup>8</sup>:

- CHN 1094: Límites al nivel de compuestos orgánicos volátiles y a la migración de metales pesados en los muebles de madera
  - CHN 1095: Muebles tapizados - Límites para compuestos orgánicos volátiles, aminas aromáticas descomponibles y retardantes de llama en colchones
  - CHN 1096: Muebles tapizados - Límites en los niveles de compuestos orgánicos volátiles y aminas aromáticas descomponibles en los sofás.

Las tres normas notificadas (G/TBT/N/CHN/1094: norma para los muebles de madera que sustituyen a la GB 18584-2001: "Decoración interior y materiales de restauración - Límite de sustancias nocivas en los muebles de madera", G/TBT/N/CHN/1095 para los colchones tapizados y G/TBT/N/CHN/1096 para los sofás tapizados.

---

<sup>8</sup> OMC: Organización mundial del Comercio

REDFOR

### **Tarea 1.2.- Estado del arte de sistemas de disminución de emisiones de formaldehído y formaldehído ambiental.**

Las técnicas de reducción de emisión de formaldehído se han tratado desde muchos sectores. Por ejemplo, en la publicación de la OMS de 2010 titulada “Directrices para la Calidad del Aire Interior: contaminantes seleccionados”, se citan las siguientes medidas para minimizar los efectos del riesgo relacionados con la exposición del formaldehído por inhalación:

- El uso de Materiales y productos con clasificación adecuada (de baja emisión)
- Prevenir exposición a humo de tabaco y otras emisiones de combustión
- Ventilación para reducir la exposición

En rasgos generales, para la obtención de productos de baja emisión de formaldehído, la tecnología industrial ha avanzado mucho desde la década de los 70 hacia la sustitución de urea-formaldehído. Los adhesivos usados en tableros y derivados de madera en mobiliario basados un urea-formaldehído han sido sustituidos por formulaciones en resinas que emiten menor cantidad de éste (debido a uniones más estables), para así poder tener un impacto directo en la calidad del aire interior de las viviendas.

En cuanto a los materiales de laminados de suelos, estos también llevan consigo tratamientos con resinas y adhesivos. El uso de técnicas con el objetivo de reducir la emisión del formaldehído ha mejorado la situación de dichos productos. Hoy en día, en ausencia de ozono, la emisión de formaldehído de laminados de suelos tipo parqué, textil y PVC, es de menor importancia.

En el caso de los materiales aislantes en paredes y suelos, se sustituyó también el adhesivo de unión por otras resinas con baja emisión de formaldehído. El uso de materiales aislantes con espumas de urea-formaldehído ha sido sustituido y, posiblemente ya no sea relevante. Por lo que, el uso de UFFI ya no se tienen en cuenta en la mayoría de estudios más recientes.

En el caso de las pinturas y recubrimientos en base acuosa, los productos con emisiones altas de formaldehído han sido reemplazados en el mercado europeo por otros de baja emisión de formaldehído. Asimismo, los productos potencialmente emisores de formaldehído como desinfectantes, cosméticos, ambientadores también están en el punto de mira, quedando sustancias como liberadores de formaldehído e isotiazolinas limitados a porcentajes muy bajos en contenido.

Las técnicas usadas para la eliminación del formaldehído son diversas y pueden incluir:

#### Fumigación con amonio

- Aumentar la ventilación natural, vitrinas de ventilación, instalación de sistemas de ventilación mecánica y climatización
- Sistema de depuración (absorbentes, unidad de aspiración del aire con filtros impregnados en permanganato de potasio)
- Reacciones catalíticas
- Uso de deshumidificadores/purificadores de aire en hogares
- Previo a su emisión: elección de productos según clasificación



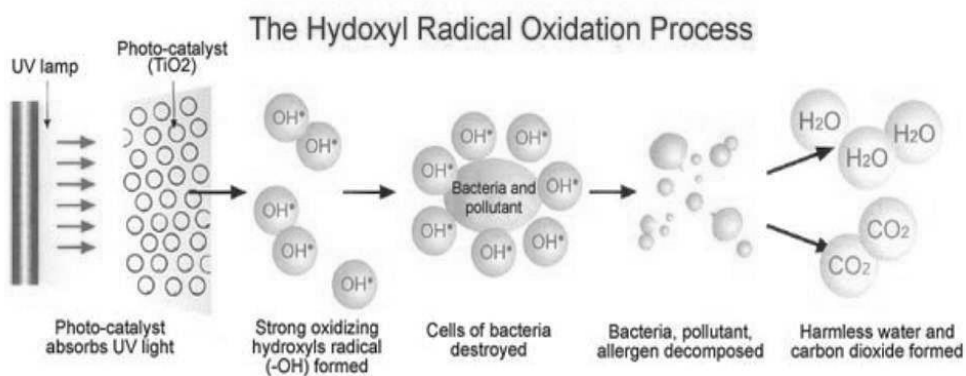
REDFOR

El tratamiento de superficies utilizando recubrimientos reactivos o resistentes a la difusión y fumigación con amonio son técnicas que, aunque eficaces de manera longeva, son demasiado drásticas en la mayoría de casos y aplicables mayormente solo en casos de muy altas concentraciones. En casas prefabricadas, el tratamiento con amonio, que potencia la hexametilentetramina, fue especialmente usada. Recientemente, se apuesta por otro tipo de técnicas menos agresivas.

Se ha visto una reducción de la emisión del formaldehído en los tableros derivados de madera con laminados de vinilo y tratados con melamina. En contrachapados, una de las técnicas propuestas es la de utilizar compuestos naturales como la urea, y vainillina. Otros estudios apuntan al uso de puzolanas, zeolitas y yeso. Estos materiales porosos, que pueden ser usados como cargas en recubrimientos, pueden retener el formaldehído que se ha liberado al aire. Pero, a su vez, también podrían liberarlo posteriormente, siendo un debate a considerar la re-emisión del contaminante.

Otra de las técnicas en la producción de productos acabados es la sustitución de adhesivos de urea-formaldehído por urea-fenol y otros. Los bioadhesivos producidos con lignina, taninos, proteínas de soja y almidón se han estudiado recientemente. Las resinas a base de soja o taninos-formaldehído ya son una realidad comercial, aunque de momento no es posible desarrollarlos a escalas tan elevadas como los demás adhesivos, debido a que aumentan los costes de producción y requiere de tecnología distinta a la ya existente.

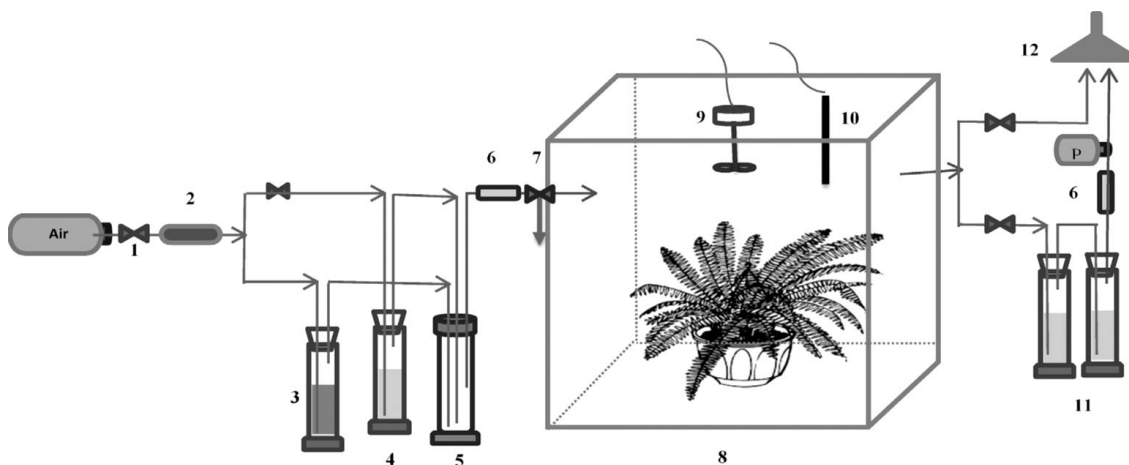
Los sistemas de oxidación fotocatalítica se están implementando recientemente para la degradación del formaldehído. En uno de los métodos, se utiliza pintura para paredes con titanio modificado, que puede responder fotocatalíticamente, bajo condiciones de aire interior, eliminando contaminantes. Aun así, la eficacia de este tratamiento aún no está comprobada, requiriendo profundizar en ello para su aplicación. El sistema más extendido, por tanto, es el uso de luz ultravioleta de alta intensidad utilizando  $TiO_2$  sólido como catalizador y fotoreactores de flujos altos. La degradación de contaminantes por oxidación fotocatalítica UV se ha descrito en gran cantidad de estudios. A bajas concentraciones de contaminantes, estos sistemas de fotocatalización permiten degradar el formaldehído libre por lo que son de gran interés para su aplicación como método de reducción de la emisión.



Por otra parte, aún queda mucho por averiguar en este ámbito ya que, según se consta, por ejemplo en, la descomposición incompleta de contaminantes del aire bajo actividad UV fotocatalítica puede dar lugar, a su vez, a la formación de COVs. Quiller *et al*, observaron que bajo la presencia de ozono, las superficies de  $TiO_2$  favorecen la oxidación del estireno para formar formaldehído. Es evidente, pues, la complejidad de las reacciones que pueden ocurrir en el aire interior.

## REDFOR

Partiendo de esta premisa, una técnica que también se ha estudiado es el uso de plantas naturales para purificar el aire en espacios confinados. La planta cinta o araña, los helechos y otras plantas de interior son conocidos por reducir el formaldehído en el aire interior. Pero no se ha concretado hasta qué punto pueden jugar un papel importante en la descontaminación de sustancias como el formaldehído y otros COVs. Algunos estudios muestran que la fitorremediación usando las hojas de la planta no sería suficiente para ver un decrecimiento de los contaminantes en el aire interior. En esto interviene la capacidad de cada sistema botánico en asimilar ciertos compuestos como, por ejemplo, formaldehído. Recientemente, se han evaluado plantas de típico uso en viviendas, en su conjunto, con tierra inclusive. Se ha visto una reducción del formaldehído y otros contaminantes en los ensayos en cámara introduciendo plantas en maceta, ya que no solo las hojas intervienen en el proceso sino que también las raíces, tierra y los microorganismos que se encuentran en ella podrían asimilar COVs. Por lo que resulta una técnica con mucho potencial en viviendas y oficinas, con baja emisión de COVs, para mejorar la calidad del aire interior.



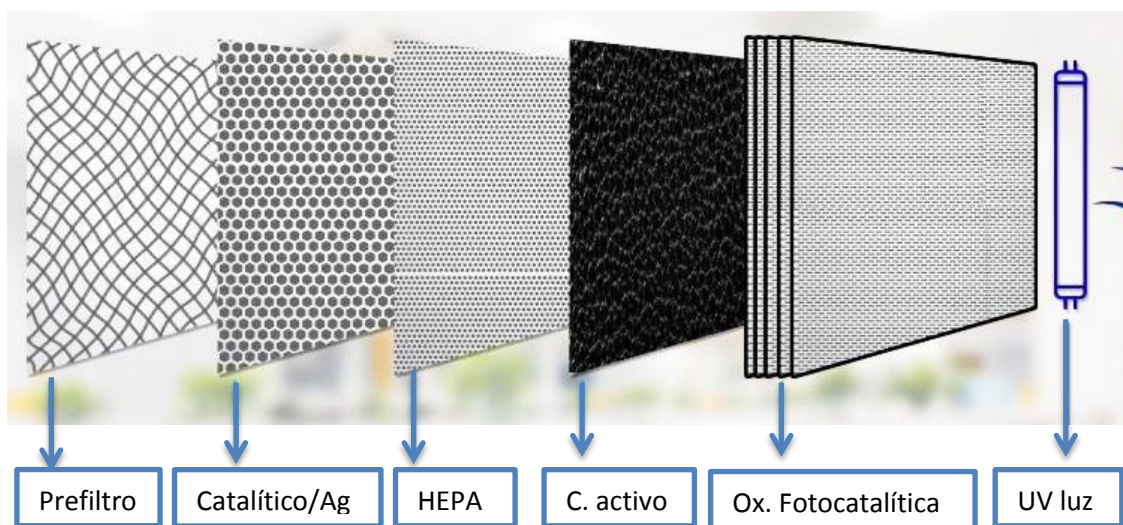
Existen muchas propuestas de la aplicación de compuestos con la capacidad de retener formaldehído en materiales acabados. Aunque la capacidad de, por ejemplo, fibra de lana para adsorber el formaldehído es indudable, el uso de estos y otros compuestos como filtros naturales queda por ser validado.

Otro método que, sin lugar a duda, es indispensable una vez la emisión de formaldehído ha ocurrido, es la ventilación adecuada en espacios confinados. Se han estudiado estas técnicas de ventilación ya que es posible que una ventilación con extracción mecánica favorezca la emisión de formaldehído. Por lo que se apuesta por un sistema de ventilación natural donde el aire no sea forzado a salir y que permita una adecuada entrada de suficiente aire limpio.

En los equipos disponibles comercialmente para eliminar formaldehído del aire interior en hogares y oficinas, se pueden encontrar diversos purificadores del aire y deshumidificadores con algunas de las técnicas mencionados así como con filtros y agentes oxidantes. Alguno de estos sistemas disponen de la tecnología para operar bajo el proceso de oxidación fotocatalítica (PCO de sus siglas en inglés PhotoCatalytic Oxidation), donde se combina el efecto de la luz UV y la presencia de oxígeno, agua y COVs en la superficie del catalizador, para la degradación del formaldehído, introduciendo radicales y dejándolos reaccionar para, por último, producir CO<sub>2</sub> y agua. El catalizador que ha sido utilizado durante décadas es el TiO<sub>2</sub>, fotocatalíticamente activo, debido a su bajo coste y comportamiento frente a luz UV conocido. En general, el óxido de titanio es fijado en algún sustrato como tubos huecos, silica gel, bolas y telas de fibras (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.). Otro método puede ser el

## REDFOR

uso del óxido de manganeso como filtro de oxidación térmica, utilizados como en los convertidores catalíticos, que puede tener mayor vida útil al usarse como filtro. Este filtro degrada de forma rápida al formaldehído (la degradación de otros COVs es mucho más lenta) y produce también CO<sub>2</sub> y agua. Un filtro, muy común en depuración de aire y control de la contaminación atmosférica, es el de carbón activo u otros adsorbedores como pueden ser la zeolita o tamices moleculares. Además los filtros pueden basarse en precipitadores electrostáticos que, a veces, se combinan con filtros de carbón para aumentar la eficacia de depuración. Se han publicado un volumen considerable de artículos en base a los equipos de purificación de aire con filtros HEPA (High efficiency particulate air), pero, en general, estos sistemas no son capaces de eliminar el formaldehído a niveles por debajo de los límites de la OMS para aire interior. En este artículo se comparan los equipos y sus distintas tecnologías, obteniéndose mejores resultados con la tecnología de oxidación fotocatalítica. Por lo que estos métodos son complementarios a los mencionados anteriormente.



### 1. TÉCNICAS DE REDUCCIÓN DE EMISIÓN EN INDUSTRIA DE TABLERO Y OTROS SECTORES

Las directrices en cuanto a reducción de la emisión de formaldehído se centran en limitar las fuentes de origen, prevenir la exposición a los humos de combustiones y aumentar la ventilación. En los ámbitos laborales, la prevención a la exposición al formaldehído es de especial importancia en la industria de la madera así como en sectores tales como los laboratorios de anatomía y anatomía patológica. Actualmente, las nuevas formulaciones de adhesivos y procesos de prensado, que reducen significativamente el contenido de formaldehído libre de sus tableros, son ya implementados en las industrias de la madera y derivados. Así mismo, como se ha visto en el anterior entregable 1.1, existen normativas y legislación específicas para la clasificación de los tableros en función de dicho parámetro así como para su medición y control de emisión, además de desarrollarse legislación tanto a nivel nacional, europeo como en los EE.UU, que limita el contenido y/o emisión de formaldehído y que cada vez son más restrictivas.

A continuación se muestran los principales factores que influyen durante la fabricación del tablero, en la posterior emisión de formaldehído del tablero:

- Proporción molar F/U
- Dosificación de la cola
- Presencia de cargas/dilución de la cola

## REDFOR

- Temperatura y tiempo de prensado
- Método del prensado
- Especie específica de madera
- Humedad de los tableros
- Concentración del catalizador
- Velocidad de enfriamiento
- Captadores o fijadores

Recientemente, el “Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT)” ha publicado unas medidas de control para el “FORMALDEHÍDO EN LA INDUSTRIA DE FABRICACIÓN DE TABLEROS”, donde se enuncia no exhaustivamente las medidas aplicables, de mayor a menor impacto en el producto acabado. En el proyecto social REF-WOOD (Reducción de la Exposición al Formaldehído en la industria de la MADERA), con apoyo financiero de la comisión europea, febrero 2010 de “EUROPEAN FEDERATION OF BUILDIND AND WOODWORKERS” Y “EUROPEAN CONFEDERATION OF WOODWORKING INDUSTRIES CEI-BOIS”, también se hacen referencia a estas técnicas.

- 1) Limitación y reducción en origen
- 2) Diseño y control relacionadas con los métodos de trabajo
- 3) Ventilación local y general, sistemas de extracción

De manera genérica se pueden emplear medidas de disminución de la velocidad de emisión:

- Eliminación de la fuente de contaminación en la medida de lo posible (resinas de muy baja emisión de formaldehído)
- Prevención de la emisión desde el inicio, en el trabajo: salpicaduras y contacto directo, EPIs y controles en espacios de trabajo
- Disminución específica de su contenido y/o emisión en aplicaciones dependiendo de industria que lo usa (tableros, resinas, productos intermedios, industrias del papel, farmacología, cosméticos, fotográfica, hospitalario, desinfectante)
- Recubrimientos superficiales (ejemplo sellado de tableros)
- Información disponible al consumidor, formación de personal laboral, regulación que limita la cantidad de emisión de COVs en productos acabados

## REDUCCIÓN EN FORMULACIÓN DE RESINAS Y TABLEROS DERIVADOS DE LA MADERA.

Las técnicas de reducción de las cantidades de agentes de emisión de formaldehído se establecen en las medidas de control para el “FORMALDEHÍDO EN LA INDUSTRIA DE FABRICACIÓN DE TABLEROS” del INSHT. Así pues, la resina de aplicación al tablero es la principal fuente de formaldehído a reducir en origen.

Para reducir la liberación del formaldehído en el sector de la madera y derivados debido a las exigencias cada vez más restrictivas se han puesto en marcha las siguientes medidas:

- Reducir el ratio molas de F/U o  $F/(NH_2)_2$  en las resinas amino-plásticas
- Introducir en la mezcla de la resina captadores de formaldehído
- Incluir los captadores de formaldehído en otras fases de producción de tablero, como podría ser la aplicación de la pieza húmeda o en seco

## REDFOR

- Adición de catalizadores, agentes de unión y reticulantes en la formulación de las resinas
- Tratamientos posteriores a la fabricación del tablero
- Laminación, chapado o recubrimiento del tablero con el objeto de mantener una barrera a la difusión
- Sistemas alternativos de encolados (fenol-formol, resinas a base de productos de biomasa o derivados como pueden ser los taninos, lignina o soja)

Para alcanzar los objetivos de reducir la liberación de formaldehído a tan bajos niveles, similares a los de la madera natural, se utilizar varios de los métodos mencionados. Esto es, estudiar la sinergia entre aditivos y captadores de formaldehído en la formulación, junto a un buen control y entendimiento de la reacción de las resinas y tratamientos post-encolados, además del uso de los bio-adhesivos en la medida de lo posible.

### SUSTITUCIÓN DE RESINAS UF

La resina debe de tener una emisión de formaldehído (libre) cada vez menor, estando el producto empleado en continua evolución. Según lo descrito en el proyecto REF-WOOD, la eliminación y **sustitución** del producto debe de ser aplicable y viable, por lo que la utilización de las resinas (de baja o nula emisión) es un punto a considerar. En algunos procesos es posible utilizar resinas con otros sistemas alternativos al formaldehído, aunque esta tecnología aún no está lo suficientemente desarrollada para ser asequible tanto económicamente como técnicamente, como pueden ser el uso de bio-adhesivos.

Por ello, lo más común es el empleo de las resinas alternativas que, aunque contienen formaldehído, la emisión de éste es mucho menor o bien usando UF en combinación con alguna aditivos captadores de formaldehído que reaccionan químicamente con el formaldehído fijándolo y evitando su emisión. Estas resinas pueden estar formadas por melamina a mayores concentraciones, como pueden ser melamina-formol (MF) o melamina-urea-formol (MUF), o a menores concentraciones urea- melamina- formol (UMF) y finalmente fenol-formol (PF). El uso de estas resinas ha mejorado la estabilidad hidrolítica y reducido la emisión del formaldehído pero no en niveles suficientes para las muy bajas emisiones que se exigen en ciertas clasificaciones. Por lo que se opta por combinar, asimismo, el uso de estas resinas con captadores de formaldehído.

En el campo de los bioadhesivos, existentes diversas alternativas, siendo las más comunes:

- Taninos
- Lignina
- Soja

### PROPORCIÓN MOLAR

La reducción de la **proporción molar** de UF para reducir el posible formaldehído libre sin reaccionar es una medida adoptada ya en la industria. Pero, esta reducción del ratio molar influye directamente en la viscosidad de la resina, así como provoca una disminución en la actividad y estabilidad de la resina UF, por lo que se ha de llegar a un compromiso. Lo mismo ocurre con la resina amino-plástica formada con melamina, dado que también se ha reducido el ratio molar de  $F/(NH_2)_2$ . Actualmente, en la producción de tableros y derivados, se cree haber llegado a ese límite, donde ya no es posible aumentar la adición de Urea sin perjudicar las propiedades mecánicas (Dongbin et al. 2006).

REDFOR

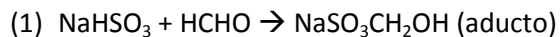
## CAPTADORES

Los captadores, que se adicionan en el proceso de encolado dependiendo de la cantidad de cola por tablero, comúnmente usados son el Metabisulfito sódico y bisulfito de amonio (Costa et al. 2013), urea, amonio y melamina.

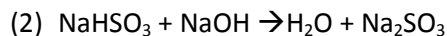
La reacción formaldehído-sulfito es uno de los ejemplos de las reacciones ácido a base donde existe un periodo en el cual el pH varía muy lentamente, seguido de una etapa de reacción donde el pH aumenta considerablemente y muy rápidamente. Cuando esta reacción se realiza en un ambiente cerrado el tiempo de duración es mayor con una concentración inicial menor de formaldehído y sulfito.

### Metabisulfito sódico

El captador metabisulfito de sodio, con formula  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , reacciona con agua formando la sal sódica de bisulfito (también llamado sulfito ácido de sodio) ambos dos siendo reconocidos conservantes alimenticios en Europa. Esta sal forma con el formaldehído un aducto de bisulfito como se muestra en la siguiente reacción, Costa et al 2013 (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**)



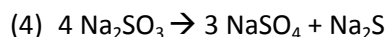
En cambio, cuando la sal es neutralizada con hidróxido sódico, se forma sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ).



Este compuesto es frecuentemente usado en la industria del papel como captador de oxígeno. Además se utiliza para cuantificar la cantidad de formaldehído por valoración con hidróxido de sodio (formando el aducto mencionado en la reacción 1)



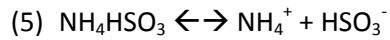
Al ser calentado, el sulfito de sodio se descompone a sulfato de sodio y sulfuro de sodio (Gerrans et al. 2004).



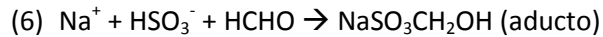
REDFOR

### Bisulfito de amonio

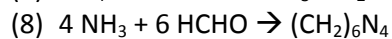
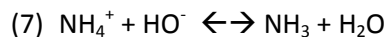
En disolución acuosa de sulfito de amonio, los iones de amonio y sulfito están en equilibrio



Pero los iones de sulfito reaccionarían con el formaldehído en presencia de cationes de sodio (los cuales están presentes en las resinas UF) para formar el aducto de la siguiente reacción:



La solución acuosa de amonio reacciona con el formaldehído, obteniéndose hexamina (hexamethylenetetramine)



En el artículo mencionado, se comparan los tres grandes captadores de formaldehído usados industrialmente, metabisulfito sódico, amonio de bisulfito y urea, este primero en distintas fases (sólido, acuoso y en disolución con NaOH). La aplicación del captador en forma líquida reduce la emisión del formaldehído pero afecta negativamente las propiedades físico-químicas del tablero. En cambio el metabisulfito de sodio aplicado en forma sólida aporta el mejor comportamiento.

En el “The French draft RMOA” (2016) propone al formaldehído como intermediario para la síntesis de HTMA. Por lo que, la discusión sobre si la hidrólisis de la hexamina contribuye a la liberación de formaldehído a largo plazo en la vida útil de los tableros de madera y derivados producidos con resinas UF sigue abierta. Se están estudiando, además, otros captadores alternativos o mezclas de distintas sustancias que permitan una disminución de la emisión.

### Combinación de urea con aminas

Otro de los captadores usados comúnmente en las industrias es la urea debido a su bajo coste. Pero es bien sabido que esto compromete el comportamiento físico-químico del tablero de MDF acabado. En los tableros de partículas no supone grandes decrementos en el tablero.

Al adicionar ciertos compuestos de amina (propilamina, metilamina, etilamina y ciclopentilamina), además de urea, a las resinas UF, se redujo considerablemente la emisión del formaldehído en los tableros de MDF. Los parámetros físicos de la pieza acabada no se vieron afectados a concentraciones muy bajas de adición de urea y porcentajes altos de las otras aminas.

### Otros sectores

En el ámbito textil también es fundamental el uso de captadores de formaldehído. La 2-imidazolidone (etilenurea) es utilizada en diversos sectores como captador de formaldehído. Aunque en estudios anteriores se clasificó esta sustancia como liberadora de formaldehído, en el informe de investigación de la ECHA 2017, lo englobaron finalmente como captador. Además, sustancias como el ácido gálico son utilizadas para reducir el formaldehído en los cueros y telas de mobiliario y accesorios en las que se utilizan resinas a base de formaldehído (MUF y otros).

REDFOR

## CATALIZADORES

Partiendo de la base de la reducción de la proporción molar de UF, uno de los campos que se investiga en las técnicas para reducir el formaldehído libre es el uso de **catalizadores**, para mejorar el curado y la reactividad de la resina ya que, para bajar el ratio, se adiciona mayor cantidad de urea en diversas etapas. En el estudio de Costa et al. 2012 (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) se utiliza el ácido ortofosfórico como catalizador pero sigue siendo insuficiente comparado frente al uso de captadores de formaldehído (en este caso, sulfito amónico) por lo que se tiende más a esta última técnica.

## MÉTODO DE PRODUCCIÓN PARA REDUCIR EMISIÓN

Además del sector del tablero, también se detallan las medidas de prevención a la exposición del formol en ámbitos sanitario (anatomía patológica). El INSHT publica en 2016 “situaciones de trabajo peligrosas - situaciones de exposición a agentes químicos: 010a. tallado de muestras en anatomía patológica: exposición a formaldehído”, donde también se recogen las medidas a adoptar. Las técnicas para su reducción incluyen, entre otros, los sistemas de extracción y ventilación. En la gestión y actuación rápida en caso de derrames accidentales, por ejemplo, en laboratorios e industrias que fabrican o utilizan formaldehído como intermediario, en los que éste pueda estar en estado líquido, es necesaria la neutralización del formaldehído y recogida con toallas de papel o paños impregnados con fijadores. Las sustancias neutralizantes/fijadoras incluyen el bisulfito sódico, permanganato potásico.

En el caso de tableros y contrachapados, se diseñan los sistemas en el proceso de producción teniendo en cuenta los focos de emisión de contaminantes, que en este caso, como se ha visto antes, es en el prensado. Además, es posible controlar la emisión mediante sistemas de extracción de contaminantes. En la fabricación de tableros aglomerados de partículas y de fibras, la dosificación de las colas juega un papel clave en la disminución de la cantidad de resina aplicada. En los sistemas cerrados, la resina es pulverizada a alta presión, aumentando la eficacia del proceso. El potencial de liberación del formaldehído durante la posterior etapa de prensado se ve directamente reducido. Asimismo, en el diseño del proceso, se intenta sectorizar y cerrar, en la medida de lo posible, las prensas de tablero para maximizar la eficacia de los sistemas de extracción, así como prevenir la exposición a las zonas de concentración más altas. Este proceso no puede estar completamente cerrado, “estanco”, ya que podría generarse atmósferas explosivas. Se incluye, por tanto, sistemas de detección y extinción de incendios.

Por lo general, el contenido de formaldehído en la resina es el principal factor de dependencia con la emisión de este. Cabría de esperar que, cuanto mayor sea el contenido del formaldehído en la resina, así como la resina en los tableros, mayor será la emisión del contaminante. En cambio, esto no es siempre así, siendo el estudio de la emisión del formaldehído relevante. Las emisiones en tableros de mayor grosor no tienen por qué ser más altas que los tableros más finos. Además, estos pueden contener, en la formulación de la resina u otras cargas, captadores y sustancias que eviten la emisión del formaldehído.

La consolidación de la resina ocurre en menor medida en las capas internas que en las externas, debido a que, estas últimas, están a menores temperaturas, mayor contenido en humedad y valores menores de pH, por lo que resulta más favorable que la reacción tienda a la producción del formaldehído por hidrólisis y consecuentemente aparezcan mayores



## REDFOR

concentraciones de formaldehído libre (emisión). *Kim et al.* observaron que la cantidad de formaldehído liberado en los cantos de tableros de partículas era mucho mayor que en la muestra de MDF, debido al aumento de la porosidad. Por lo que, como se ha detallado antes, el uso de resinas con un mayor contenido en formaldehído no siempre repercutirá en un aumento en su emisión. Una gran variedad de ensayos confirman que la emisión del formaldehído viene dado sobre todo por los cantos de las piezas, siendo, por lo general, hasta dos veces más que en la superficie. Por lo que el sellado de los cantos es, por tanto, una buena técnica para reducir la emisión de formaldehído. Existen muchos parámetros en el proceso de fabricación que influyen en la liberación del formaldehído, como los cambios físico-químicos que puede experimentar la pieza en el cortado, secado, prensado en caliente. En el prensado, un aumento en la temperatura o en el tiempo de duración del proceso provocaría mayor estabilidad y menor liberación del formaldehído, pero encarecería el proceso. Además, el contenido en humedad de la materia prima (la madera, en este caso) también influye en la emisión. Las condiciones ambientales/externas en el proceso pueden afectar a la emisión posterior del formaldehído. La temperatura ambiental, así como la humedad ambiental y la combinación de ambas pueden aumentar o disminuir la cantidad de formaldehído libre que se encuentran en las piezas prensadas.

Por último, el acabado y tratamiento superficial en la fabricación de tableros puede tener un efecto de reducción de la emisión del formaldehído, impidiendo su liberación. No solo el sellado de cantos puede favorecer la baja emisión del formaldehído requerido, sino que también lo son las técnicas de uso de chapas para cantos, revestimientos de melamina, recubrimientos y pinturas.

REDFOR

## **PAQUETE DE TRABAJO 2.- Evaluación y optimización de los límites de detección y cuantificación de los métodos empleados en la emisión de formaldehído.**

En este paquete de trabajo nos centramos en el funcionamiento de los procedimientos de análisis de formaldehído, tanto en emisión como en contenido. Los ensayos seleccionados para llevar a cabo estos estudios son los que se indican a continuación:

- ASTM E1333-14. *“Determining Formaldehyde Concentrations in Air and Emission Rates from Wood Products Using a Large Chamber”*.
- ASTM D6007-14. *“Determining Formaldehyde Concentrations in Air from Wood Products Using a Small-Scale Chamber”*.
- UNE EN ISO 12460-3. *“Tableros derivados de la madera. Determinación de la emisión de formaldehído. Parte 3: Emisión de formaldehído por el método de análisis de gas”*.
- UNE EN ISO 12460-5. *“Tableros derivados de la madera. Determinación de la emisión de formaldehído. Parte 5: Método de extracción (denominado del perforador)”*.
- JIS A 1460. *“Building boards. Determination of formaldehyde emission – Desiccator method”*.

### **Tarea 2.1.- Determinación del límite de detección y cuantificación de los métodos de análisis de emisión de formaldehído.**

Los parámetros de límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC) están relacionados, pero tienen definiciones distintas y no deben confundirse. Hay varios términos que se han utilizado para definir LD y LC. En general, el LD se toma como la concentración más baja de un analito en una muestra que puede detectarse, pero no necesariamente cuantificarse, en las condiciones establecidas del ensayo. El LC es la concentración más baja de un analito en una muestra que puede determinarse con una precisión y exactitud aceptables en las condiciones de ensayo establecidas.

El de Límite de detección, LD (también llamado valor mínimo detectable, o  $CC\beta$ ), se define como la concentración mínima del analito que puede ser detectado por el método usado con un grado específico de confianza. También se puede ver como la concentración real por la que se excede el límite de decisión (valor crítico), con suficiente grado de confianza.

Por otro lado, se habla de establecer el nivel mínimo donde, para la realización típica de la aplicación, la respuesta es aceptable. En este caso, el límite de cuantificación, LC, hace referencia a este concepto, muy recurrente en métodos de validación. Se define como la concentración mínima donde, el analito no solo es detectado con suficiente confianza, sino que también se superan criterios de evaluación de calidad y precisión. Se espera que el LD se mantenga por debajo de la sensibilidad funcional del ensayo. Por lo que, el rango del LC puede ser igual al LD o muy por encima de este, pero nunca de valor inferior al LD.

El LD es una estimación de la evaluación del sesgo e imprecisión del ensayo a una concentración muy baja. Si esto alcanza los criterios requeridos para el error total del analito, lo que se llama ensayo “fit for the purpose” adecuado al propósito, el  $LC = LD$ . Si los objetivos analíticos no son alcanzados, entonces el LC toma un valor ligeramente por encima del LD.

REDFOR

### Estimación del LD

Para métodos de validación, normalmente es suficiente con obtener un valor aproximado del LD, que implica que por debajo de éste, comienza a ser problemática la detección del analito. En este caso la aproximación de multiplicar por 3 la desviación estándar bastaría.

Cuando el trabajo está en soporte legal o con cumplimiento de especificaciones, se requiere de aproximaciones más exactas, en particular de tomar en cuenta los grados de libertad asociados.

### Estimación del LC

El límite de cuantificación es la cantidad de analito más baja que puede ser determinada con una prestación aceptable. Un prestación aceptable se considera de diferentes formas por diferentes pautas que incluyen precisión, precisión y veracidad, o medida de la incertidumbre[1]. En la práctica, sin embargo, el límite de cuantificación se calcula por la mayoría de convenios para ser la concentración de analito correspondiente de obtener la desviación estándar ( $s_0$ ) a bajos niveles multiplicada por un factor,  $kq$ . El valor por defecto de la IUPAC es 10[2] y si la desviación estándar es aproximadamente constante a bajas concentraciones el multiplicador corresponde a una desviación estándar relativa del 10 %. Los multiplicadores 5 y 6 se han usado algunas veces los cuales corresponden a valores de una desviación estándar relativa del 20%.

Existen diversas formas de calcular el límite de detección y de cuantificación. En la siguiente tabla se representan algunas de ellas:

REFERENCIA	LÍMITE DE DETECCIÓN	LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN
IUPAC THOMPSON	Donde $S_0$ es la desviación típica de la media de 6 determinaciones completas e independientes sobre una muestra natural con baja concentración de analito. $LD = 3 \cdot s_0$	También lo denomina límite de determinación. No considera adecuado establecerlo como un múltiplo fijo del límite de detección (típicamente 2). No se recomienda aquí el uso de este tipo de límite en la validación. Prefiere establecer una concentración a partir de la cual la incertidumbre es aceptada y convenida entre el laboratorio y el cliente
PS 15	donde $x$ es la media de una serie de determinaciones sobre un blanco de muestra y $S_0$ es la desviación típica de la media. $LD = x + 3 \cdot s_0$	$LD = x + 10 \cdot s_0$ Donde $s_0$ es la desviación típica de la media de 6 determinaciones completas e independientes sobre un blanco de muestra. O bien a partir del límite de detección: $LC = 3 \cdot LD$
NATA	$LD = \frac{3 \cdot s_b}{m}$ Donde $S_b$ es la desviación típica del valor de la ordenada de la recta obtenida por regresión lineal, y $m$ su pendiente.	Si $b > 0$ : $LC = \frac{10 \cdot s_0}{m}$ Donde $S_b$ es la desviación típica del valor de la ordenada de la recta obtenida por regresión lineal, y $m$ su pendiente. Si $b < 0$ $LC = \frac{-b + 10 \cdot s_0}{m}$

REDFOR

RD 140/2003	$LD = 5 \cdot S_0$ Donde $S_0$ es la desviación típica relativa de la media de una serie de determinaciones sobre un blanco de muestra. También es: $LD = 3 \cdot S_1$ donde $S_1$ es la desviación típica relativa dentro de un lote de una muestra natural que contenga baja concentración del parámetro	No define LC
-------------	---	--------------

En este estudio se ha calculado a partir de la fórmula de la guía Eurachem.

**EMISIÓN DE FORMALDEHÍDO SEGÚN NORMA EN ISO 12460-3**

Para la determinación de los límites de detección y cuantificación, en primer lugar debemos disponer de un número importante de ensayos blancos (ensayos en los que no se ha introducido ninguna muestra). Estos valores nos permitirán conocer nuestros límites. A continuación se muestran los blancos obtenidos para este ensayo.

	DÍA	$\frac{mg \text{ HCHO}}{h \cdot m^2}$	Puntuación Z
CÁMARA 1	1	0,083	0,71
	2	0,074	0,36
	3	0,041	-0,82
	4	0,083	0,71
	5	0,047	-0,63
CÁMARA 2	1	0,099	1,29
	3	0,027	-1,35
	4	0,093	1,08
	5	0,027	-1,35
CÁMARA 3	1	0,060	-0,13
	2	0,084	0,75
	3	0,010	-1,97
	4	0,091	1,01
CÁMARA 4	1	0,068	0,15
	2	0,084	0,74
	3	0,049	-0,54
		MEDIA	0,064
		DESV EST	0.027

En esta tabla se ha introducido el valor estadístico puntuación Z, que nos da una idea de la variabilidad de las desviaciones de los valores frente a la media.

El valor que llama más la atención es -1,969 que corresponde a los 0,010 mg/ m<sup>2</sup> · h. Este valor está por encima del valor z del límite de confianza del 95 % que es 1.96. Esto hace que este valor sea considerado estadísticamente diferente al resto de resultados, lo que puede provocar que los resultados se desvirtúen.

REDFOR

Por lo tanto se ha rechazado ese valor y se ha vuelto a hacer los valores de puntuación Z.

	Día	(mg HCHO/ m2h)	Puntuación Z	
CAMARA 1	1	0,083	0,65	
	2	0,0735	0,26	
	3	0,0414	-1,08	
	4	0,0831	0,66	
	5	0,0466	-0,86	
CAMARA 2	1	0,0988	1,31	
	2	0,0268	-1,69	
	3	0,0932	1,08	
	4	0,0268	-1,69	
CAMARA 3	1	0,0603	-0,29	
	2	0,0842	0,70	
	3	0,0912	0,99	
CAMARA 4	1	0,0678	0,02	
	2	0,0839	0,69	
	3	0,0491	-0,76	
			Promedio	Desv Estandar
			0,0673	0,0240

Con todos estos datos, ya se puede proceder tanto a calcular el límite de detección como el límite de cuantificación. Ningún valor de z score sobrepasa el intervalo valor

Lo primero fue calcular la corrección del blanco.

$$\sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{n_b}} = \sqrt{\frac{1+2}{2}} = \sqrt{\frac{3}{2}}$$

n: es el número de blancos que analizamos que de acuerdo a la normativa se hace por duplicado. Luego n=2.

n<sub>b</sub>: número de blancos que se realizan sin que haya pasado por todo el proceso y en este caso es 1.

Por lo tanto a la desviación estándar le hemos de multiplicar el factor de corrección, quedando la fórmula de la siguiente manera:

$$s'_0 = s_0 \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{n_b}} = 0,024 \cdot \sqrt{\frac{3}{2}} = 0,029.$$

Donde,

s'₀: desviación estándar para calcular el límite de detección y cuantificación.

S₀: desviación estándar de m valores, en este caso 15, cercanos a la concentración de 0.

REDFOR

Luego por tanto los límites de detección y cuantificación quedarían así:

$$LOD = 3 \cdot S'o = 3 \cdot 0,029 = 0,089 \frac{mg \text{ HCHO}}{m^2 \cdot h} \text{ [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.]}$$

$$LOQ = 10 \cdot S'o = 10 \cdot 0,029 = 0,289 \frac{mg \text{ HCHO}}{m^2 \cdot h} \text{ [¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.]}$$

### EMISIÓN DE FORMALDEHÍDO SEGÚN NORMA JIS A 1460

Del mismo modo que en punto anterior, procedemos a realizar los ensayos en blanco cuyos valores van a definir los límites para este procedimiento. Los resultados, incluyendo la puntuación Z, se muestran a continuación:

Nº RÉPLICA	BLANCOS (mg HCHO / L)	PUNTUACIÓN Z
1	0,005	-1,16
2	0,007	-0,88
3	0,017	0,48
4	0,003	-1,43
5	0,008	-0,75
6	0,006	-1,02
7	0,006	-1,02
8	0,006	-1,02
9	0,019	0,76
10	0,008	-0,75
11	0,017	0,48
12	0,011	-0,34
13	0,007	-0,88
14	0,001	-1,70
15	0,007	-0,88
16	0,023	1,26
17	0,018	0,59
18	0,022	1,19
19	0,015	0,27
20	0,022	1,15
21	0,018	1,44
22	0,022	0,87
23	0,015	1,26
24	0,022	0,59
25	0,024	1,19
26	0,020	0,27
	MEDIA	0,013
	DESV ESTANDAR	0,0073

REDFOR

El valor que llama más la atención, y que es posible de rechazar es -1,70 que corresponde a los 0,001 mg/ L, pero como no sobrepasa el valor de 1.96 no se puede rechazar.

A continuación se calcula el factor de corrección del blanco donde los blancos se comprueban por duplicado.

$$s'_0 = s_0 \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{n_b}} = 0,0073 \cdot \sqrt{\frac{3}{2}} = 0,0089.$$

Luego por tanto los límites de detección y cuantificación quedarían así:

$$LOD = 3 \cdot S'_0 = 3 \cdot 0,0089 = 0,027 \frac{mg \text{ HCHO}}{L}$$

$$LOQ = 10 \cdot S'_0 = 10 \cdot 0,0089 = 0,089 \frac{mg \text{ HCHO}}{L}$$

### EMISIÓN DE FORMALDEHÍDO SEGÚN NORMA ASTM D6007

Se procede del mismo modo que en los casos anteriores:

Nº MUESTRA	CONCENTRACIÓN (ppm)	Puntuación z	
1	0,003	-1,79	
2	0,026	2,44	
3	0,011	-0,32	
4	0,011	-0,32	
5	0,014	0,23	
6	0,017	0,79	
7	0,009	-0,69	
8	0,017	0,79	
9	0,011	-0,32	
10	0,009	-0,69	
11	0,017	0,79	
12	0,009	-0,69	
13	0,017	0,79	
14	0,011	-0,32	
15	0,009	-0,69	
		PROMEDIO	DESV EST
		0,0127	0,0054

REDFOR

Suprimiendo el valor de **0,026 ppm** y calculando de nuevo el valor de z score, vuelve a quedar fuera del intervalo otro valor, en este caso la concentración de **0,003 ppm** dando un valor de -2,11. Se suprime y al final queda la siguiente tabla:

Nº MUESTRA	CONCENTRACIÓN (ppm)	Puntuación z
1	0,011	-0,43
2	0,011	-0,43
3	0,014	0,45
4	0,017	1,32
5	0,009	-1,01
6	0,017	1,32
7	0,011	-0,43
8	0,009	-1,01
9	0,017	1,32
10	0,009	-1,01
11	0,017	1,32
12	0,011	-0,43
13	0,009	-1,01
PROMEDIO		DESDEV EST
0,0125		0,0034

A continuación se calcula el factor de corrección del blanco donde los blancos se comprueban por duplicado.

$$s'_o = s_o \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{n_b}} = 0,0034 \cdot \sqrt{\frac{3}{2}} = 0,0042.$$

Luego por tanto los límites de detección y cuantificación quedarían así:

$$LOD = 3 \cdot s'_o = 3 \cdot 0,0042 = 0,013 \frac{mg \text{ HCHO}}{L}$$

$$LOQ = 10 \cdot s'_o = 10 \cdot 0,0042 = 0,042 \frac{mg \text{ HCHO}}{L}$$

## 2. CONCLUSIONES

Con todos los datos se ha elaborado una tabla resumen de los diferentes límites de detección y de cuantificación obtenidos en los diferentes métodos:

	UNE-EN ISO 12460-3	JIS A 1460	ASTM D6007
LD	0,089 mg/ m <sup>2</sup> ·h	0,027 mg/l	0,013 ppm
LC	0,289 mg/ m <sup>2</sup> ·h	0,089 mg/l	0,042 ppm



## REDFOR

Con estos valores podemos sacar las siguientes conclusiones:

- En primer lugar, los valores obtenidos para las emisiones según la norma ASTM D6007 son demasiado elevados para los límites impuestos según las reglamentaciones EPA/CARB del gobiernos de EEUU. Según estas leyes, se debe ser capaz de dar valores de forma precisa por debajo de 0,04 ppm. En este caso, esto no se cumple ya que el límite de cuantificación es superior a este valor. Seguiremos trabajando sobre este ensayo para ver si podemos reducir estos límites.
- En el caso de la norma JIS A 1460, los límites de detección y cuantificación son adecuados para los límites indicados para la clasificación F\*\*\*\*, por lo que no conlleva ningún problema.
- En el caso de la emisión según la norma EN ISO 12460-3, los límites son valores bajos y rara vez se trata de cuantificar a esos niveles. El límite para clasificar E1 es de 3,5 mg/m<sup>2</sup>·h, por lo que hay un amplio margen entre el límite de cuantificación y el valor límite. Solo en casos especiales de tableros recubiertos o fabricados con colas de muy baja emisión de formaldehído o carente de él en su formulación se obtienen valores tan ínfimos.

### **Tarea 2.2.- Realización de correlaciones entre los diferentes métodos para encontrar equivalencias entre ellos.**

Como ya se ha comentado, existen diferentes procedimientos experimentales que detallan como conocer la emisión (o contenido) de formaldehído. Sin embargo, dada los diferentes procedimientos de análisis, los resultados obtenidos no son, en principio, comparables. A esto le añadimos que cada legislación marca sus límites en relación a una norma de ensayo.

Un ejemplo de esto queda patente en la emisión de formaldehído en tableros derivados de la madera. Mientras que en Europa se indica que para conseguir una categoría de emisión de formaldehído E1 se debe realizar el análisis según la norma EN 717-1, es EEUU para cumplir sus estándares la determinación de emisión de formaldehído se debe realizar según la norma ASTM E1333. Por su parte, en Japón emplean como norma de ensayo la JIS A 1460. Por ello, un fabricante debe realizar la emisión de formaldehído por tres ensayos diferentes para poder vender su producto cumpliendo estas tres legislaciones ya que, en principio no se puede comprobar que los valores de uno de los análisis sean equiparables al resto.

Aquí radica la importancia de encontrar algún tipo de correlación de los distintos métodos, de forma que realizando una única determinación de la emisión de formaldehído podamos conocer que un producto cumple con el resto de legislaciones por las cuales no se ha realizado su determinación, repercutiendo económicamente de forma notable sobre el fabricante.

En esta primera anualidad, nos hemos centrado en los ensayos que más realizan las empresas encargadas de la producción de tableros derivados de la madera. En primer lugar, el ensayo de contenido en formaldehído según la norma EN ISO 12460-5 es ampliamente empleado en la industria, ya que se usa de control de producción en fábrica, tanto en la fabricación de tableros de partículas como en tableros MDF. En el caso de los tableros contrachapados, el control de producción se realiza determinando la emisión de formaldehído según la norma EN ISO 12460-3. El tercer ensayo más estudiado durante esta anualidad ha sido la emisión según las normas ASTM E 1333 y ASTM D6007, debido a la importancia que en el mercado internacional tiene la

REDFOR

legislación estadounidense, conocidas como la CARB y la EPA (ver la descripción de la tarea 1.1). Sobre este último se centrarán nuestros estudios de correlaciones.

En la tabla que se muestra a continuación se muestran los resultados de los ensayos que se han realizado durante este periodo para el estudio de las correlaciones entre métodos:

Tipo de Tablero *	Espesor (mm)	Emisión de formaldehído			Contenido formaldehído	
		EN ISO 12460-3 (mg HCHO/m <sup>2</sup> ·h)	ASTM E1333 (ppm)	ASTM D6007 (ppm)	JIS A 1460 (mg/l)	EN ISO 12460-5 (mg HCHO/100g ts)
HWPW	10	1,5		0,03		
HWPW	18	2,0		0,04		
HWPW	10	1,0	0,02			
HWPW	14	0,59	0,03			
HWPW	18	1,1	0,02			
HWPW	9	1,4	0,02			
HWPW	9	1,7	0,03			
HWPW	18	1,7	0,03			
HWPW	9	0,86	0,03			
HWPW	18	2,0	0,04			
MDF	6			0,037		2,4
MDF	12			0,091		6,5
HWPW	3	0,18	0,029			
HWPW	15	0,15	0,015			
HWPW	30	0,41	0,039			
HWPW	18	0,16	0,02			
HWPW	12	0,14	0,029			
PB	15		0,06		0,6	3,1
PB	16		0,06		0,5	3,3
PB	19		0,041			3,4
PB	19		0,054			3,2
HWPW	2,4	0,96		0,04		
HWPW	2,4	1,04		0,039		
HWPW	2,4	0,46		0,038		
HWPW	3,3	0,28		0,031		
HWPW	3,4	0,12		0,01		
HWPW	9	1,2		0,05		
MDF	2,5		0,04			2,4
MDF	2,7		0,05			5,2
MDF	7		0,04			6,7
MDF	9		0,05			4,9
MDF	16		0,07			2,8
MDF	18		0,05			1,8
MDF	19		0,04			2,3

REDFOR

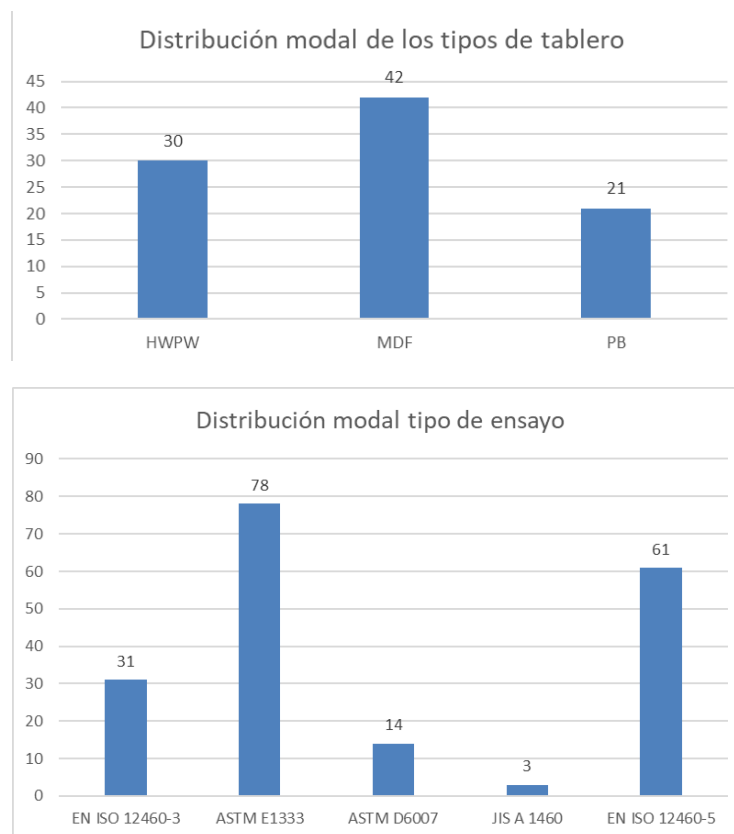
HWPW	10	0,26	0,03			
HWPW	15	0,3	0,039			
HWPW	1,5	0,14	0,02			
HWPW	4	0,21	0,022			
HWPW	30	0,41	0,048			
PB	12		0,04			3,3
PB	19		0,04			3,2
HWPW	5	0,1	0,023			
MDF	36		0,051			3,3
MDF	6		0,042			7,2
MDF	6		0,047			4,3
MDF	2,5		0,028			4,4
PB	25		0,04			2,6
MDF	30		0,056			3,8
PB	18		0,047			1,7
MDF	18		0,036			2,5
MDF	5		0,03			1,3
MDF	7					5,9
PB	18		0,04			2,9
MDF	10		0,05			3,2
MDF	10		0,04			3,7
PB	15		0,04			3,1
PB	16		0,05			4,9
HWPW	9	1,7		0,02		
MDF	19		0,04			4,8
MDF	19		0,07			5,4
MDF	19			0,061		6,8
MDF	19		0,04			6,3
MDF	19		0,04			3,0
MDF	2,5		0,05			2,2
MDF	2,2		0,06			6,9
PB	19		0,05			2,1
PB	16		0,07			3,1
MDF	16		0,045			2,5
MDF	18		0,069			3,8
MDF	16		0,037			2,0
MDF	8		0,034			3,5
MDF	8		0,04			2,7
HWPW	9	0,29	0,028			
HWPW	4	1,7	0,027			
PB	16		0,04			3,3
PB	19		0,05			5,1
MDF	14		0,06			0,2
MDF	7,8		0,04			3,6

REDFOR

PB	16		0,05		0,1	
MDF	3		0,039			2,4
PB	18		0,044			3,2
PB	16		0,073			3,7
MDF	16	2,7		0,06		
MDF	18		0,06			3,3
MDF	6		0,088			5,4
MDF	13		0,049			3,8
MDF	6		0,043			6,6
MDF	32		0,047			3,5
PB	18		0,062			2,8
PB	8		0,038			1,7
MDF	38		0,057			2,4
MDF	12			0,071		6,6
PB	25		0,046			3,0

\* HWPW: Tablero contrachapado; PB: Tablero de partículas; MDF: Tablero s fibras de densidad media.

Si nos fijamos en la distribución de estos ensayos se puede ver la cantidad de análisis que se han llevado a cabo dependiendo del tipo de tablero y del ensayo realizado:



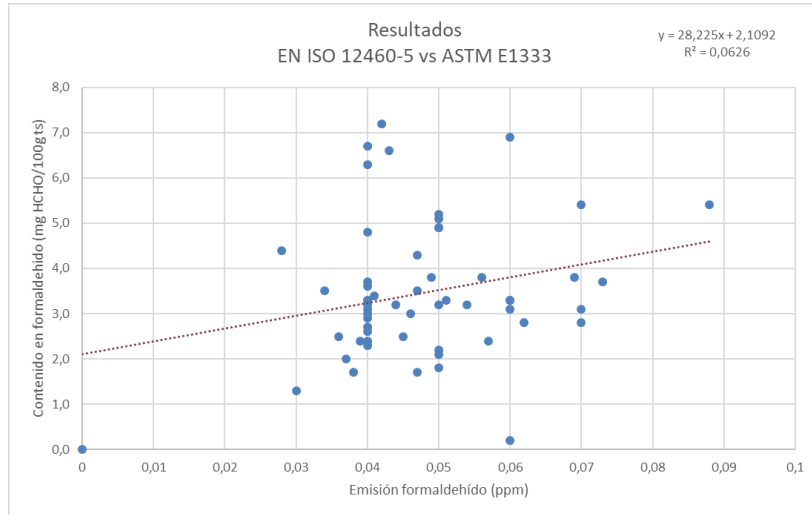
Con todos estos datos obtenidos experimentalmente, vamos a proceder a comprobar si los resultados entre los distintos métodos pueden ser correlacionados.

Hay que comentar que todos estos ensayos se han realizado a tableros de diferentes fabricantes, por lo que los procesos de fabricación pueden variar notablemente, tanto en la

REDFOR

resina empleada como en los tiempos de prensado, siendo estos dos factores clave a la hora de determinar la emisión de formaldehído.

### Correlación entre método EN ISO 12460-5 frente a ASTM E1333



En este tipo de ensayos, se introduce el punto (0,0) en los datos, con el fin de indicar de que cuando el tablero no contiene formaldehído, la emisión será nula.

Los datos representados aparecen como una nube de puntos donde no se refleja ninguna correlación aparente. Esto queda demostrado con el valor del coeficiente de correlación ( $R^2$ ). Valores cercanos a cero de este parámetro estadístico indican que se encuentra una dependencia entre ambos valores, es decir que independientemente del valor de contenido de formaldehído, la emisión de este compuesto puede ser elevada o baja.

Este resultado es previsible, ya que se están midiendo dos propiedades diferentes, ya que no todo el formaldehído que contiene un tablero tiene por qué emitirse. Como se ha comentado en la tarea 1.2, ante la problemática existente para los fabricantes de tableros a la hora de reducir las emisiones de formaldehído, muchos de ellos se decantan por añadir captadores a las formulaciones de las resinas que anclen el formaldehído al tablero evitando que este se emita a la atmósfera. El bisulfito de amonio y el metabisulfito sódico son dos de los más empleados.

Por otro lado, no olvidemos que estas muestras provienen de fabricantes diferentes. Cada productor de tableros aborda la reducción de emisiones de una forma diferente. No se comportan de la misma forma tableros conformados con una resina basada en urea-formaldehído que otro en los que en su fabricación se ha empleado acetato de polivinililo (cola blanca). Del mismo modo, algunos productores emplearán captadores o no dependiendo de la resina utilizada y cada uno empleará un captador diferente.

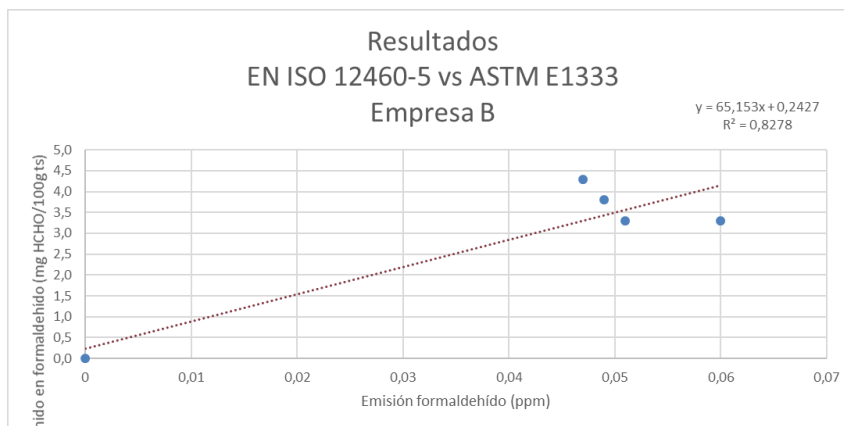
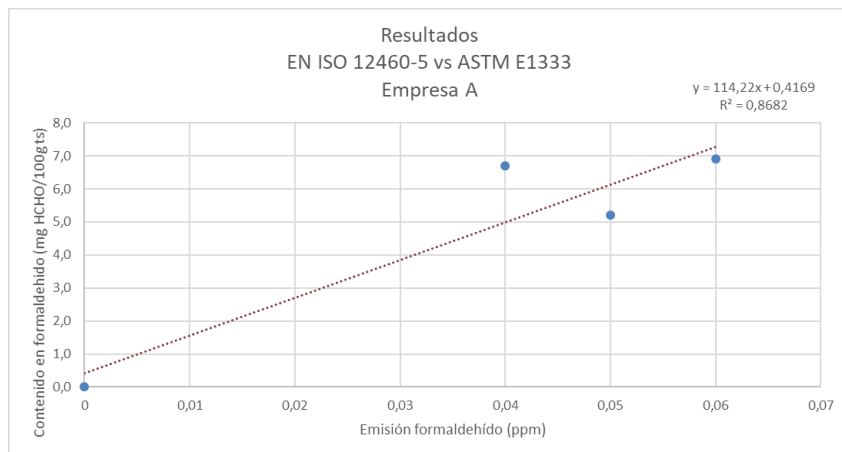
Además, no hay que olvidar que se están comparando diferentes tipos de tableros (de partículas y MDF), cuyo comportamiento ante las emisiones varía notablemente.

Es por ello, debido a la gran cantidad de variaciones que existen en los procesos productivos, que encontrar una buena correlación con todos los datos juntos es complicado. Así que, en una primera instancia, podemos decir que no existe una correlación entre los dos ensayos sin tener en cuenta todas estas variables.

REDFOR

En este punto nos planteamos reducir el número de variables para comprobar si más allá de los datos obtenidos, existe una correlación. Dado que los procesos productivos de las empresas son en gran medida secretos, la forma más fácil de reducir todas estas variables es estudiando los resultados obtenidos de tableros producidos por cada fábrica. Así, el proceso productivo dentro de un mismo producto en una fábrica se mantiene, por lo que las variables de captadores empleados, tiempos de prensado o cantidad y naturaleza de resina empleada se reducen al mínimo, de forma que nos podemos centrar más en los procesos de análisis.

A continuación, se muestran las correlaciones obtenidas entre los ensayos de emisión de formaldehído según ASTM E1333 frente a contenido en formaldehído según EN ISO 12460-5, con productos de diferentes fábricas:



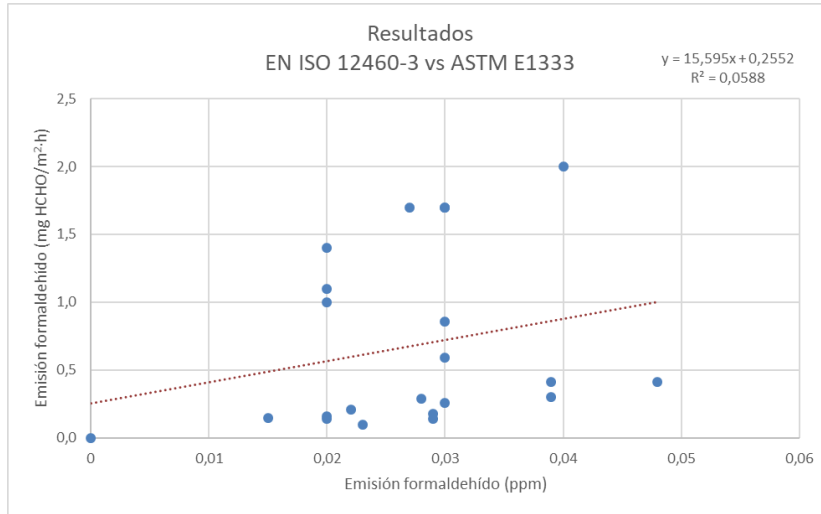
Aun sin ser grandes correlaciones, se puede ver cómo el resultado mejora considerablemente. Hay que tener en cuenta que la variación que se produce en la emisión de formaldehído es considerablemente inferior a la observada en el contenido, esto es así por la naturaleza de los ensayos.

Otro detalle a observar es que las pendientes de las correlaciones son diferentes, es decir, que cada correlación es exclusiva para cada fábrica. Es en esta diferencia donde se comprueba que las variables de producción afectan a las correlaciones.

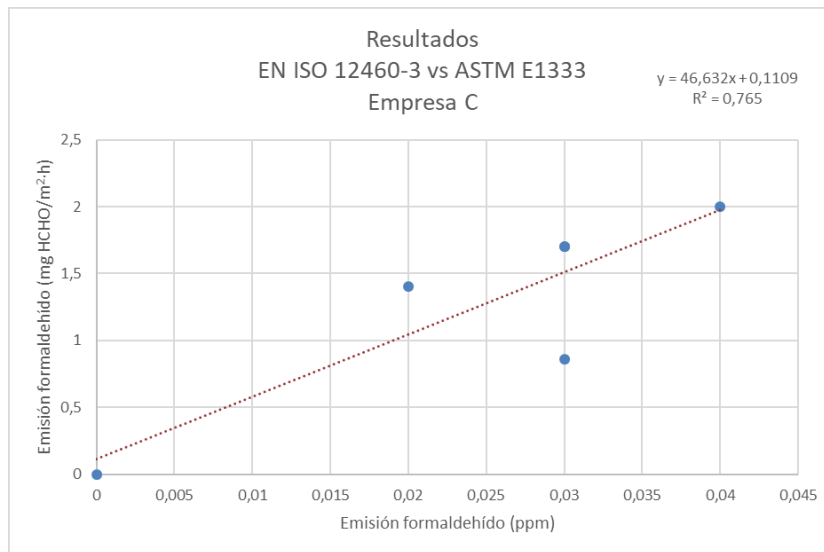
Como conclusión, podemos decir que existe una correlación entre ambos métodos, pero que debido a todos los factores que pueden influir en la producción de los tableros, estas correlaciones solo son válidas para cada fabricante de tableros y para cada uno de sus productos.

REDFOR

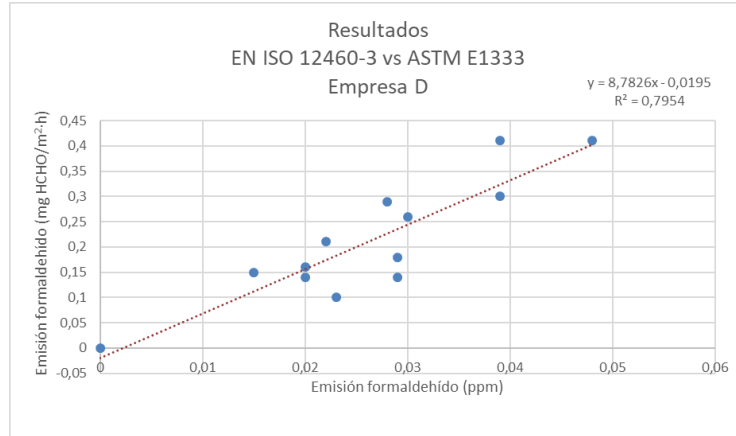
**Correlación entre método EN ISO 12460-3 frente a ASTM E1333**



En este caso ocurre exactamente lo mismo que para la correlación anterior. Todos los valores guardan una serie de variables de producción que distorsionan los resultados. Si nos fijamos en distintos productos de diferentes fabricantes obtenemos las siguientes gráficas, que muestran grandes mejoras, de las que podemos sacar las mismas conclusiones que en apartado anterior.



REDFOR



### Correlación entre método JIS A 1460 frente a ASTM E1333

Durante la presente anualidad no se ha abordado en profundidad el ensayo de emisión de formaldehído según la norma japonesa JIS A 1460, por lo que no se puede hacer un estudio de la correlación de este ensayo.

### Correlación entre método ASTM D6007 frente a ASTM E1333

Este caso es particular. Aunque son normas diferentes, el procedimiento experimental de ambos ensayos es prácticamente similar. La mayor diferencia entre ambos es el tamaño de la cámara donde se realiza el análisis; mientras que en la primera de ellas la norma exige que la cámara de ensayo tenga un volumen inferior a 22m<sup>3</sup>, la segunda requiere volúmenes de cámara superiores. Es por ello, que la correlación de estas normas debe ser la mejor de todas las observadas.

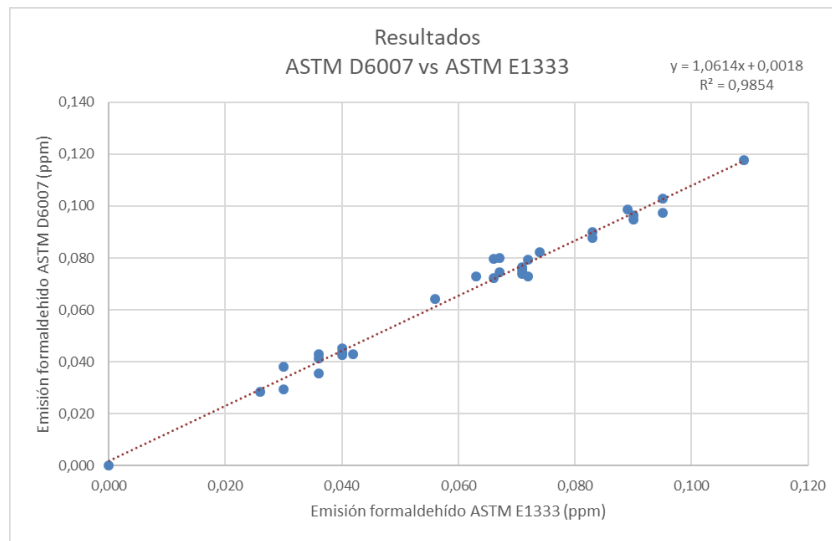
Para comprobar esto se han realizado los siguientes ensayos:

Emisión formaldehído (ppm)		Emisión formaldehído (ppm)	
ASTM E1333	ASTM D6007	ASTM E1333	ASTM D6007
0,030	0,029	0,071	0,075
0,036	0,036	0,072	0,079
0,040	0,043	0,083	0,090
0,066	0,080	0,09	0,097
0,067	0,080	0,095	0,098
0,071	0,076	0,026	0,028
0,072	0,073	0,04	0,044
0,083	0,088	0,036	0,041
0,09	0,095	0,042	0,043
0,095	0,103	0,056	0,064
0,03	0,038	0,063	0,073
0,036	0,043	0,071	0,074
0,04	0,045	0,074	0,082
0,066	0,072	0,089	0,099
0,067	0,075	0,109	0,118



REDFOR

A continuación, se muestran estos datos representados:



Tal y como era de esperar, la correlación entre ambos métodos es excelente, ya que el procedimiento de análisis es el prácticamente el mismo para ambos ensayos. Es por ello que el coeficiente de correlación ( $R^2$ ) es cercano a 1.

**Tarea 2.3.- Realización de intercomparaciones de los diferentes métodos para comprobar el correcto funcionamiento de los procesos.**

Uno de los grandes problemas de la determinación de formaldehído en tableros derivados de la madera radica en la falta de patrones analíticos, tanto de emisión como de contenido, que nos permitan saber si el resultado que se obtiene tras la determinación es el correcto.

Sin patrones, la segunda opción viable es la utilización de materiales de referencia con una concentración de formaldehído que pudiera ser analizada. Pero, la constante emisión de formaldehído a la atmósfera sumado a las distintas y heterogéneas matrices que posee un tablero derivado de la madera hace que tampoco existan.

Así que, la única opción viable para conocer el correcto desarrollo de los análisis, tanto de la maquinaria empleada como la instrucción de los técnicos, sea la realización de intercomparaciones.

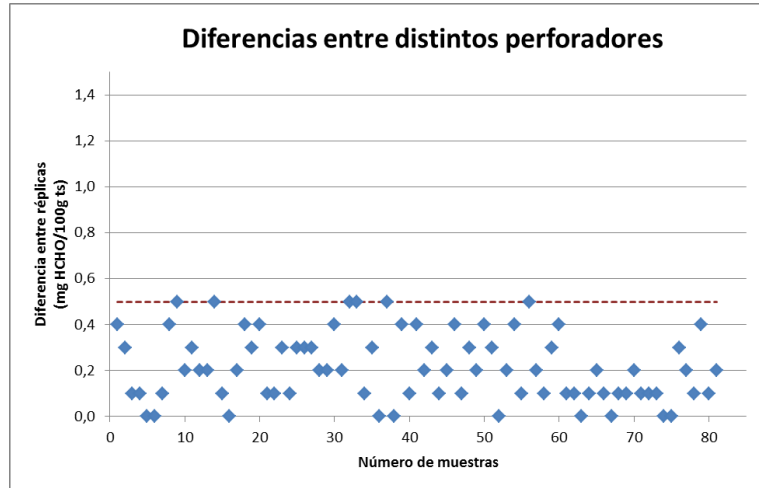
En la presente anualidad se han realizado varias repeticiones de algunos ensayos de determinación de formaldehído empleando diferentes cámaras de análisis (en el caso de ensayos de emisión) o perforadores (en el caso de determinaciones de contenido). A continuación se muestran los resultados obtenidos.

REDFOR

### Contenido en formaldehído según norma EN ISO 12460-5

Para comprobar el funcionamiento de los ensayos de contenido en formaldehído, se han realizado alrededor de 80 ensayos por duplicado empleando en ello distintos perforadores.

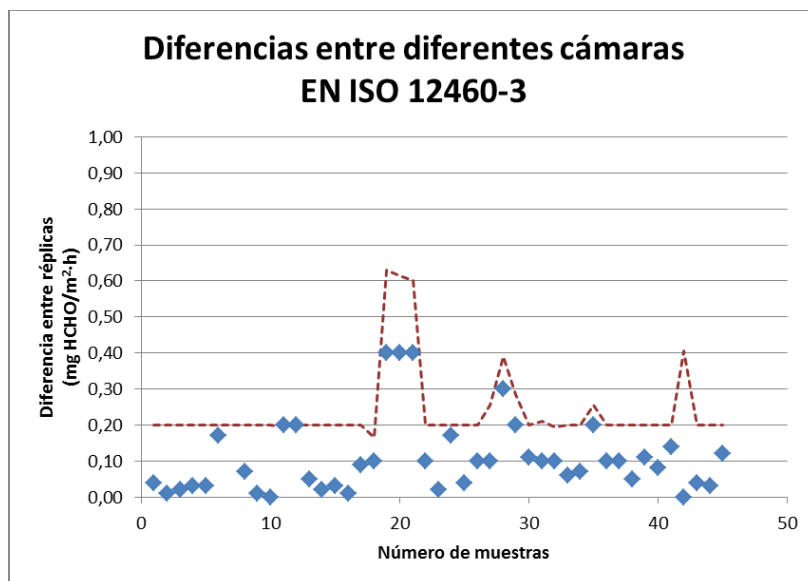
En la siguiente gráfica se muestran las diferencias encontradas entre las diferentes réplicas de los ensayos que se han realizado:



El valor indicado por la línea roja es de 0,5 mg HCHO/100g ts, límite indicado por la norma EN ISO 12460-5 como diferencia aceptable entre dos réplicas. Como se puede ver, ninguno de las pruebas realizadas ha superado el valor límite, trabajando incluso en diferentes perforadores.

### Emisión de formaldehído según norma EN ISO 12460-3

Empleando la misma forma de proceder que en el punto anterior, hemos comprobado el comportamiento de distintas muestras en diferentes cámaras de ensayos. Alrededor de 40 muestras se han analizado en diferentes cámaras de arrastre gaseoso, quedando las diferencias entre cada una de las réplicas de estos ensayos plasmadas en la siguiente gráfica:



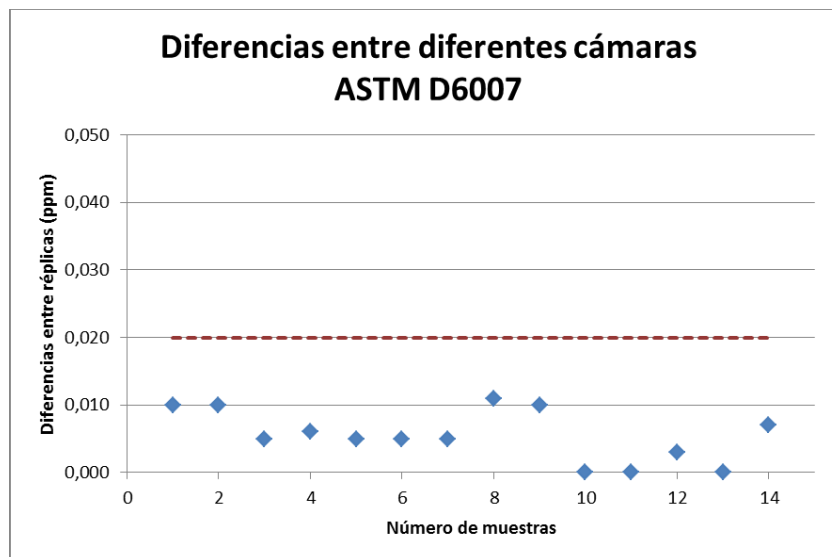
## REDFOR

Al igual que en el caso anterior, la línea roja indica la diferencia máxima permitida por la norma a la hora de realizar réplicas de ensayos. A diferencia del contenido de formaldehído, este límite varía dependiendo de la emisión de formaldehído obtenida, siendo de 0,2 mg HCHO/m<sup>2</sup>·h cuando el resultado es inferior a 1,0 mg HCHO/m<sup>2</sup>·h o del 15% del valor máximo obtenido cuando el resultado es igual o superior a 1,0 mg HCHO/m<sup>2</sup>·h.

Todos los resultados están por debajo de este límite, por lo que se intuye que las cámaras funcionan correctamente, ya que las réplicas se dan por buenas independientemente de la cámara de arrastre que se esté empleando.

### Emisión de formaldehído según norma ASTM D6007

De igual forma de proceder que en los puntos anteriores, se realizan hasta tres réplicas de cada muestra en diferentes cámaras de análisis. Los resultados se muestran en la siguiente gráfica:



En este caso, la variación límite para este ensayo está marcada en 0,02 ppm, quedando casi todos los resultados muy por debajo de este valor. Por tanto, podemos decir que el resultado es independiente a la cámara de análisis empleada.

Además de esto, durante la presenta anualidad se ha realizado una intercomparación a nivel internacional con diferentes centros acreditados para realizar este ensayo. Para ello, cada uno de los 44 participantes ha recibido una muestra de tablero derivado de la madera y ha realizado el análisis de emisión de formaldehído según esta norma. Aunque los ensayos se realizaron en el mes de Enero de 2019, aún estamos a la espera de que la entidad dedicada al tratamiento de los datos nos aporte los resultados de la intercomparación.

REDFOR

**PAQUETE DE TRABAJO 3.- Evaluación de la influencia en la emisión de formaldehído de las materias primas de tableros derivados de la madera.**

Como se ha podido ver hasta ahora, el estudio de este trabajo se centra en el estudio de las emisiones de formaldehído en tableros derivados de la madera. Hasta ahora se han analizado distintos tipos de tablero como pueden ser los tableros de partículas, los MDF y los tableros contrachapados.

Hasta ahora, dado los límites de formaldehído existente hasta hace unos años, la mayor proporción de la emisión de formaldehído de un tablero derivado de la madera se debían a la resina empleada en el proceso de producción, mayoritariamente resinas con base urea-formaldehído, frente a una pequeña parte que pudiera provenir del resto de materiales empleados en su fabricación, en este caso mayoritariamente madera.

En la actualidad, con la continua reducción en los límites permitidos de emisión de los tableros, el formaldehído proveniente de la madera virgen está tomando mayor importancia. Como ejemplo de esto podemos tomar la ley de EEUU (CARB y EPA). Mientras que en un tablero contrachapado el límite máximo permitido de emisión de formaldehído es de 0,05 ppm, un tableros NAF (non-added formaldehyde) producidos con resinas sin formaldehído debe tener una emisión inferior a 0,04 ppm.

**Tarea 3.1.- Determinación de la emisión de formaldehído de la madera virgen.**

Durante esta anualidad del proyecto, se han realizado análisis de emisión de formaldehído sobre algunas maderas vírgenes. Estas maderas se han seleccionado por ser algunas de las más utilizadas en la fabricación de tableros, como puede ser el chopo o el pino.

Las determinaciones se han llevado a cabo siguiendo las normas EN ISO 12460-3 y JIS A 1460. En un futuro se prevé que también se realicen ensayos siguiendo las normas ya estudiadas anteriormente, tanto de emisión de formaldehído como de contenido.

En la siguiente tabla se muestran las emisiones obtenidos según la norma de arrastre gaseoso:

**Ensayos de arrastre EN ISO 12460-3**

Tipo de madera	Réplica 1 (mg HCHO/m <sup>2</sup> ·h)	Réplica 2 (mg HCHO/m <sup>2</sup> ·h)	Valor promedio (mg HCHO/m <sup>2</sup> ·h)
<i>Pinus Pinaster</i>	0,0922	0,1082	0,1002
<i>Pinus Pinaster</i> "envejecido"	0,1406	0,0585	0,0996
<i>Pinus sylvestris</i>	0,0960	0,0730	0,0845
Pino termotratado	0,4278	0,2931	0,3605
Chopo	0,0663	0,1360	0,1012
Roble	0,1919	0,2060	0,1990

Los valores de emisión obtenidos son bajos, cercanos a cero. Si nos fijamos en el *pinus pinaster*, podemos ver que la emisión de formaldehído es cercana a cero, encontrándose cercano al límite de detección. Además, no se aprecia diferencia significativa entre el *pinus pinaster* recién cortado con otro con más antigüedad. El pino termotratado triplica los valores obtenidos en el resto de pinos, lo que hace pensar que en la degradación producida en el

## REDFOR

tratamiento de la madera se produce formaldehído lábil que es capaz de ser emitido. El chopo tiene valores similares al pino, mientras que en el roble se encuentran valores más elevados.

Volviendo atrás, a continuación se muestran algunas de las emisiones obtenidas en la tarea 2.2 según esta norma:

Tipo de tablero	EN ISO 12460-3 (mg HCHO/m <sup>2</sup> ·h)
Contrachapado	0,18
Contrachapado	0,15
Contrachapado	0,41
Contrachapado	0,16
Contrachapado	0,14
Contrachapado	0,26
Contrachapado	0,30
Contrachapado	0,14
Contrachapado	0,21
Contrachapado	0,41
Contrachapado	0,10
Contrachapado	0,29

Como se puede ver, existen casos de tableros contrachapados donde la emisión de formaldehído es similar a la de la madera virgen, no así en tableros de partículas o MDF. Esto nos muestra que hay determinados tableros donde la mayor parte de la emisión proviene de la madera empleada, siendo despreciable la contribución de la resina.

Esto indica que se han aproximado al nivel más bajo de emisión que pueden alcanzar partiendo de madera virgen como materia prima. Intentar conseguir valores por debajo de estos es, por un lado difícil de cuantificar (por lo menos mediante esta norma de ensayo) ya que está cercano al límite de cuantificación, y por otro intentar conseguir niveles de emisión de formaldehído por debajo de unos niveles de exposición teóricamente seguros como puede ser los marcados por un producto natural como es la madera virgen.

Por otro lado, también se han realizado una serie de ensayos de emisión de formaldehído sobre maderas vírgenes según la norma del desecador JIS A 1460. Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Tipo de madera	Emisión formaldehído JIS A 1460 (mg/l)
<i>Pinus Pinaster</i>	0,0
<i>Pinus sylvestris</i>	0,0
Pino termotratado	0,0
Haya	0,0

Mediante el proceso de análisis indicado por esta norma, no se aprecia emisión de formaldehído en las maderas vírgenes analizadas. Hay que tener en cuenta que existen

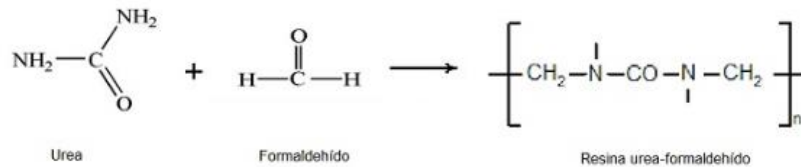
REDFOR

diferencias significativas entre ambos procedimientos. Mientras que en la norma JIS A 1460 el análisis se realiza a temperatura ambiente, en la norma EN ISO 12460-3 se fuerza a la muestra a emitir el formaldehído ya que se trabaja a una temperatura de 60°C, obteniéndose en general valores más elevados de emisión.

De todas formas, estos estudios están en un estado inicial. En las siguientes anualidades se procederá a analizar más maderas vírgenes según diferentes normas ya vistas en otros apartados de la presente memoria, tanto de emisión como de contenido, teniendo así una visión global de cómo afecta la materia prima a la emisión de formaldehído en tableros derivados de la madera.

**Tarea 3.2.- Determinación de la emisión de formaldehído en resinas empleadas en el proceso de fabricación.**

En la fabricación de los tableros derivados de la madera se pueden emplear diferentes resinas. Una de las más empleadas es la de urea formaldehído. Como su propio nombre indica, esta resina se forma por la polimerización de la urea a la que se le añade un exceso de formaldehído, tal y como se muestra en la siguiente figura:



Esta resina proporciona al tablero buenas propiedades físicas, que junto con ser una de las resinas más asequibles, explican su extenso uso. Pero debido a la adición del exceso de formaldehído en el proceso de polimerización, parte de este producto queda sin reacción, por lo que con el tiempo el formaldehído se va emitiendo la atmósfera.

Existen sustitutos a esta resina, como pueden ser las resinas fenólicas o las melanina-formaldehído, cuya emisión de formaldehído, incluso empleando este compuesto en su formación, son considerablemente más bajas, incluso nulas en algún caso. Sin embargo, su elevado precio hace que estos compuestos solo se utilicen cuando alguna otra propiedad física del tablero lo requiera, como puede ser la resistencia a la humedad, donde estas resinas se comportan de forma notablemente superior.

En este punto del proyecto nos vamos a centrar en la aportación de la resina a la emisión de formaldehído en el producto final. Hasta este momento, se ha analizado la emisión de formaldehído de distintas resinas. A continuación se muestra una pequeña descripción:

Resina empleada	Descripción
A	Resina de urea formaldehído, con un contenido de formaldehído libre elevado
B	Resina de urea formaldehído, con un contenido en formaldehído libre moderado
C	Resina A una vez curada
D	Resina de acetato de polivinilo (PVA), más conocida como cola blanca

## REDFOR

En el caso de las resinas de amidoformaldehído, como es el caso de las muestras A y B, se puede conocer el contenido en formaldehído libre que posee la resina antes de que esta cure. Para ello, lleva a cabo el procedimiento experimental indicado en la norma de ensayo UNE EN 1243 “Adhesivos. Determinación de formaldehído libre en los condensados de amino y amidoformaldehído”, indicándose el procedimiento operativo a continuación:

### DETERMINACIÓN DE FORMALDEHÍDO LIBRE MEDIANTE VALORACIÓN ÁCIDO-BASE

Se disuelven 5 g de la resina en 50 ml de una disolución dimetilsulfóxido/agua y se deja reposar la mezcla durante 20 minutos. A continuación se añaden rápidamente 30 ml de una disolución de sulfito sódico en ácido clorhídrico, se esperan 5 minutos para asegurar la completa reacción y a continuación se valora el exceso de ácido con una disolución de NaOH empleando timolftaleína como indicador. Todo este proceso se debe realizar en un baño de agua y hielo para evitar posibles reacciones secundarias.

Realizando este procedimiento sobre las resinas A y B, se obtienen los siguientes resultados:

Resina estudiada	Formaldehído libre (%)
<b>A</b>	1,09
<b>B</b>	0,69

Sobre la resina D compuesta por acetato de polivinilo no se realiza este análisis, ya que en su composición no se encuentra el formaldehído.

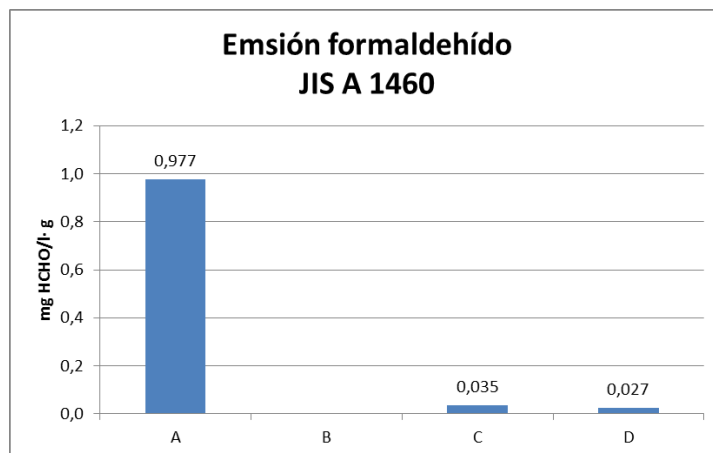
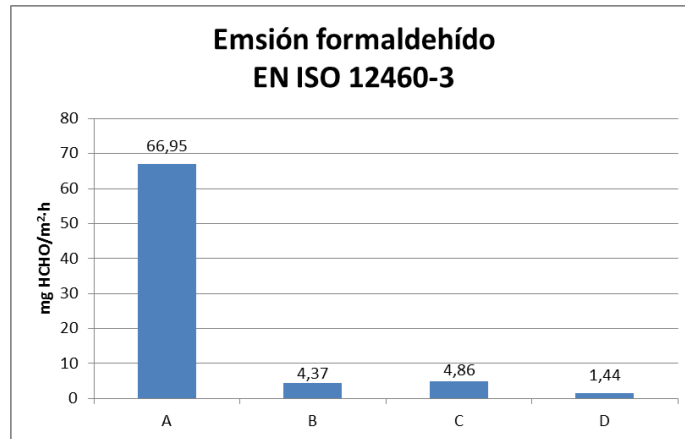
Sobre estas resinas se han realizado distintos análisis de emisión de formaldehído. En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos según las normas EN ISO 12460-3 y JIS A 1460.

Emisión formaldehído		
	EN ISO 12460-3 (mg HCHO/m <sup>2</sup> ·h)	JIS A 1460 (mg HCHO/l·g)
<b>A</b>	66,95	0,977
<b>B</b>	4,37	---
<b>C</b>	4,86	0,035
<b>D</b>	1,44	0,027

Para llevar a cabo esta determinación según la norma JIS A 1460 se ha tenido que realizar una modificación en el procedimiento experimental. Esta norma está diseñada para que las muestras sean tableros, donde se tiene en cuenta el área total de las probetas introducidas en el desecador. Esta área influye en el cálculo del resultado y en las unidades en las que se obtiene el resultado. En nuestro caso, al tratarse de una resina, no existe un área de exposición, por lo que no se puede aplicar la norma tal y como viene descrita. Por ello, en los desecadores introducimos una masa de la resina determinada, teniéndola en cuenta en el cálculo del valor final, es por ello que en lugar de obtener un resultado en mg HCHO/l como es lo normal en la norma JIS A 1460, el resultado se da en mg HCHO/l · g. Aunque este valor no se puede utilizar para clasificar la resina, nos da una idea de la diferencia relativa entre las distintas resinas.

En las siguientes gráficas se aprecia más la comparativa de los resultados entre las resinas:

REDFOR



Como se puede comprobar, la resina A posee una emisión de formaldehído muy superior al resto. Este resultado es coherente teniendo en cuenta que es una resina de urea-formaldehído y que contiene un elevado porcentaje de formaldehído libre en su formulación. Al curar la resina (resina C), el valor de emisión disminuye drásticamente, pasando de 67 mg HCHO/m<sup>2</sup>·h a 5 mg HCHO/m<sup>2</sup>·h.

En el caso de las resinas B y D los resultados son extraños. En el caso de la resina B, cuyo porcentaje de formaldehído libre es aproximadamente la mitad que en la resina A, el valor de emisión de formaldehído es drásticamente inferior, similar al de la resina curada C. Al desconocer la composición pormenorizada de esta resina, no podemos dar una explicación firme del porqué de este comportamiento, pero es posible que contenga algún tipo de captador que reduzca la emisión de este compuesto.

Por su parte, en la resina D es una cola blanca (acetato de polivinilo) también se aprecia emisión de formaldehído a pesar de que en su composición no aparece este compuesto. Este valor inesperado, a falta de confirmación puede deberse a algún tipo de interferente presente en el ensayo presente en la resina o algún tipo de contaminación ambiental de la muestra.

En cuanto a los ensayos realizados según la norma JIS A 1460, los resultados son similares en tanto en cuanto hablemos de los valores relativos de la emisión de formaldehído. Del mismo modo que en el caso anterior, el valor más elevado se da en la resina A que baja drásticamente una vez curada. Del mismo modo, con la resina D se obtiene el valor más bajo. Por otro lado, la resina B no ha podido ser estudiada según este método por falta de muestra.



REDFOR

#### **PAQUETE DE TRABAJO 4.- Medición de concentración de formaldehído atmosférico en diferentes ambientes.**

En la actualidad, las diferentes legislaciones tratan de reducir al mínimo la emisión de formaldehído en los productos destinados a ambientes interiores. Sin embargo, no hay que olvidar que el formaldehído no solo proviene de los productos manufacturados.

La principal fuente de generación del formaldehído es la combustión. Diariamente estamos expuestos a este compuesto debido a las industrias, incendios, automóviles, etc. Las frutas, la madera, el café, tienen formaldehído que es potencialmente emitido a la atmósfera.

Es por ello, que tratar de conseguir un ambiente de concentración de formaldehído nulo en el aire es una tarea imposible.

Es este punto del proyecto nos planteamos cual es la concentración mínima de formaldehído que nos podemos poner como meta en un ambiente de interior. La lógica nos hace pensar que sin un sistema específico de extracción de formaldehído, no se puede exigir una concentración en un ambiente de interior inferior a un ambiente externo.

Es por ello, que se este paquete de trabajo se tratará de conocer la concentración de formaldehído en diferentes ambientes para saber sobre qué niveles basales nos movemos.

##### **Tarea 4.1.- Definición del método de medición a seguir.**

En esta primera tarea trataremos de encontrar cuales son las condiciones idóneas para la recogida de formaldehído del ambiente. Este paquete de trabajo cuenta tan solo con un mes de desarrollo, por lo que actualmente está en un estadio inicial.

En este punto, estamos decidiendo cuales son las condiciones idóneas para realizar las medidas de campo. Los parámetros que tendremos que analizar en este punto son:

- Adsorbente para la recogida de muestra; en principio contamos con tres posibilidades: agua destilada, disolución de bisulfito sódico y dinitrofenilhidrazina (DNPH).
- Tiempo de recogida de muestra.
- Caudal de aire.

En principio, por el mejor adsorbente para este tipo de análisis es la DNPH, debido a que existen unos cartuchos comerciales perfectos para la toma de muestras fuera del laboratorio.

En cuanto a tiempo de recogida y el caudal de aire empleado, dependerá de la concentración de formaldehído de los diferentes ambientes. Es importante fijar bien estos valores antes de realizar las medidas, ya que puede ocurrir que la concentración sea tan elevada que se sature el adsorbente o que, por el contrario, la concentración sea tan baja que a la hora de analizar, la concentración esté por debajo del límite de detección del equipo de medida.

Como primera aproximación, y por similitud a los ensayos de emisión de formaldehído según las normas ASTM E1333 y ASTM D6007, las medidas se realizarán tomando un volumen de 60l de aire, con un tiempo de recogida de una hora y un caudal de 1l/min, aunque esto puede variar conforme avance el desarrollo de esta tarea.