

Određivanje količine formaldehida koji se naknadno oslobađa iz furnirskih ploča različitim metodama

DETERMINATION OF THE QUANTITY OF THE FORMALDEHYDE RELEASE OF PLYWOOD BY DIFFERENT METHODS

Doc. dr. **Franjo Penzar**
Vladimir Jambreković, dipl. inž.
Šumarski fakultet Zagreb

UDK 630*824.834;824.89;826

Prispjelo: 11. 06. 1993.
Prihvaćeno: 03. 11. 1993.

Izvorni znanstveni rad

Sažetak

U radu je prikazano određivanje količine naknadno oslobođenog formaldehida (HCHO) iz laboratorijski izrađenih furnirskih ploča od ljuštenih furnira bukovine (*Fagus sylvatica*), topolovine (*Populus nigra*) i bagremovine (*Robinia pseudoacacia*). Sadržaj formaldehida određen je perforatorskom i WKI-24 metodom prema jodometrijskoj titraciji te spektrofotometrijskoj acetil-acetonskoj metodi. Rezultati mjerenja uspoređeni su s rezultatima određenim metodom regresije i korelacije. Dobiveni su podaci zanimljivi za znanost i praksu i doprinose su razvoju ploča od manje vrijednih vrsta drva.

Ključne riječi: emisija formaldehida, furnirske ploče, perforatorska metoda, jodometrijska titracija, spektrofotometrijska analiza, difuzijska metoda.

Summary

This work discusses free formaldehyde (HCHO) emission and methods of determining the quantity of free formaldehyde from plywood of rotary peeled veneers.

The plywood samples were laboratory manufactured from rotary peeled veneer of beech (*Fagus sylvatica*), poplar (*Populus nigra*) and black locust wood (*Robinia pseudoacacia*).

Free formaldehyde was determined by perforation and diffusion WKI-24 methods using both iodometric titration and spectrophotometric analysis (with acetylacetone as a reagent). The effect of various methods on determining free formaldehyde and the relation between various test results were analysed. The results of perforation and those of diffusion WKI-24 method show linear relation.

Free formaldehyde emission from rotary peeled veneers is negligible.

The perforation method with spectrophotometric analysis has proved to be the most precise.

Key words: formaldehyde emission, plywood, perforation method, iodometric titration, spectrophotometric analysis, diffusion method.

1. UVOD

Furnirske ploče pripadaju slojevitim drvnim proizvodima. Izrađuju se od ljuštenih furnira međusobno slijepljenih pod pravim kutom s obzirom na pravac toka vlaknaca. S porastom slojeva rastu i izotropna svojstva ploča te se poboljšavaju njihova fizička i mehanička svojstva. Za lijepljenje furnira najčešće se upotrebljavaju karbamid-formaldehidne (KF) smole, iz kojih se tijekom izrade, kondicioniranja i upotrebe oslobađa formaldehid. Štetni utjecaj formaldehida na ljudski organizam već je poznat. Ograničenja emisijske vrijednosti na najviše 0.1 ppm potaknula su razvoj i primjenu KF-ljepila niskoga molarnog odnosa K:F.

U Zapadnoj su Europi furnirske ploče kao proizvod na bazi drva i lepila izložene postupnom ograničavanju emisije formaldehida na emisijsku koncentraciju do 0.1 ppm (0.12 mg/m³), što je prema važećim standardima maksimalno dopuštena koncentracija.

Razvoj sinteze aminoplasta omogućio je i razvoj novih smola za lijepljenje ploča od usitnjenog drva i furnirskih ploča, uz smanjenu emisiju formaldehida. Smole se mogu uspješno primjenjivati i u proizvodnji vatrootpornih ploča koje zadovoljavaju emisijski razred E 1. Radi smanjenja potencijalne zdravstvene opasnosti, proizvedene su smole zadržale nisku emisiju, jednostavnost upotrebe, brzinu vezanja, mogućnost lijepljenja pri nižim temperaturama (do

120°C), visoku čvrstoću zalijepljenog spoja, bezbojnost i nezapaljivost.

Emisija formaldehida iz ploča pripisuje se prisutnosti slobodnog formaldehida u smoli, koja je u stanju monomera što se nije kemijski vezao za vrijeme kondenzacije, a kasnije, u gotovim pločama, i utjecaju hidrolize. Ljepila s niskim sadržajem slobodnog formaldehida molarnog odnosa K:F (1:1.2) ne smanjuju reaktivnost ljepila (brzinu vezanja). Količina oslobođene kiseline koja služi kao katalizator umrežavanja ovisi o količini slobodnog formaldehida i otvrđivača dodanog ljepilu. S reaktivnošću ljepila povezano je vrijeme prešanja i temperaturni interval u kojemu se ploče lijepe. Smanjenjem puferskog kapaciteta ti su zahtjevi praktično potpuno ispunjeni.

Najprihvatljivije metode ispitivanja količine formaldehida su perforatorska i WKI-metoda, ali i one imaju nedostataka koji mogu utjecati na rezultate emisijske vrijednosti. To su:

- ovisnost o sadržaju vode u ploči
- osjetljivost na kvalitetu, "starost" i čistoću toluena
- niska osjetljivost u koncentracijskom području ispod 10 mg HCHO/100 g atro-ploče pri jodometrijskoj titraciji
- pri ekstrakciji toluenom iz drva se oslobađaju tvari koje jod oksidira.

2. CILJ ISTRAŽIVANJA

Cilj ispitivanja bio je različitim metodama analizirati slobodni formaldehid iz furnirskih ploča, utvrditi zakonitosti ovisnosti pojedinih metoda, odrediti koja je metoda najpreciznija i je li vrsta drva bitan činitelj emisije slobodnog formaldehida.

Ispitivanja su provedena s laboratorijski proizvedenim furnirskim pločama te je ispitivanju prethodilo utvrđivanje kvalitete ljepila i optimalnih tehnoloških parametara prema kojima su industrijski proizvedeni ljušteni furniri, a od njih izrađene laboratorijske furnirske ploče.

3. MATERIJALI I METODE

Za izradu laboratorijskih furnirskih ploča upotrijebljeni su ljušteni furniri bukovine, topolovine i bagremovine debljine 2.0 mm. Ljušteni su furniri proizvedeni od zdravih trupaca ravne žice, bez kvrga i drugih oštećenja. Prije izrade u furnire, bukovi su trupci 32 sata neizravno zagrijavani u vodenoj pari, a trupci bagremovine 48 sati. Srednja temperatura u trupcima (mjerena termometrom u tri kontrolne točke) prije ljuštenja iznosila je 64-66°C. Odabran je stupanj ugušćenja od 10% debljine furnira. Trupci topolovine ljušteni su pri 18°C, a odabran je stupanj ugušćenja od 15% debljine furnira.

Nakon ljuštenja furniri su sušeni do sadržaja vode 6-8% i 48 sati kondicionirani u laboratorijskim uvjetima (uz relativnu vlagu 65%, temperaturu 20°C). Prije upotrebe u ljuštenim je furnirima ispitana emisijska vri-

jednost formaldehida perforatorskom i difuzijskom (WKI-24) metodom, uz spektrofotometrijsku analizu.

Za istraživanje je upotrijebljeno modificirano KF-ljepilo s niskim sadržajem slobodnog formaldehida (0.08%). Sadržaj formaldehida u ljepilu određen je Joungevom metodom, a zahvat u strukturu KF-kondenzata učinjen je primjenom 13-C-NMR (nuklearne magnetske rezonancije) spektrometrom Jeol FT-100. Zbog smanjenog potencijala umrežavanja KF-ljepila pri neadekvatnim je primjenama moguće oslabljenje mehaničkih svojstava furnirskih ploča. Kao katalizator je poslužila vodena otopina amonij-peroksida u količini 3% na suhu tvar ljepila.

Fizičko-kemijska svojstva upotrijebljenog KF-ljepila jesu:

- sadržaj suhe tvari (pri 105°C)	68.50%
- viskozitet prema Höppleru	300 - 600 mPas
- viskozitet prema F 4 (pri 20°C)	67 s
- topivost u vodi	1 : 2.5
- koncentracija slobodnog formaldehida	0.08%
- gustoća (pri 20°C)	1.288 g/cm ³
- vrijeme želiranja (pri 100°C)	48 s
- metiloli	13.93%
- boja	prozirno do mliječnobijela

Suspenzija ljepila izrađena je miješanjem komponentata u miješalici prema navedenoj recepturi:

100 kg KF-ljepila
40 kg aktivnog punila (brašna tipa 850)
40 kg vode
<u>3 kg katalizatora (amonij-peroksid)</u>
183 kg emulzije

Emulzija ljepila nanosena je na površine furnira plastičnom nazubljenom lopaticom. Nanos ljepila bio je jednoličan, neprekinut i tanak, u količini 200-210 g/m², što je utvrđeno vaganjem furnira prije i poslije nanošenja emulzije.

Furnirske su ploče proizvedene kao troslojni uzorci debljine 6 mm, na laboratorijskoj hidrauličnoj preši. Specifični tlak prešanja iznosio je 1.8 MPa za bukovinu i bagremovinu, a 1.2 MPa za topolovinu. Temperatura etaže preše iznosila je 130°C, a interval prešanja 6 minuta. Od svake je vrste furnira proizvedena po jedna furnirska ploča veličine 80 x 60 cm.

Nakon kondicioniranja, hlađenja i formatiziranja ploča od svake je izrađeno po 100 epruveta dimenzija 25 x 25 x 6 mm za ispitivanje emisije formaldehida. Epruvete su čuvane na sobnoj temperaturi (20°C), hermetički zatvorene PVC-folijama.

Neposredno prije ispitivanja količine formaldehida gravimetrijskom je metodom određen sadržaj vode u epruvetama od istih ploča. Za ispitivanje sadržaja formaldehida perforatorskom metodom (prema DIN EN 120) pomoću jodometrijske titracije upotrijebljeno je po 30 epruveta. Sadržaj formalde-

hida prema spektrofotometrijskoj (acetil- acetonskoj) metodi određen je iz vodene otopine dobivene perforatorskom ekstrakcijom.

Količina formaldehida određena je difuzijskom (WKI-24) metodom na uzorcima bez zatvaranja rubova. Za ispitivanje je upotrijebljeno po šest uzoraka u tri standardizirane PVC boce.

Za ekstrakciju formaldehida perforatorskom metodom upotrijebljen je toluen čistoće p.a. (dva puta destilirani) i reagensi laboratorijske čistoće. Pripremu reagensa i postupak ekstrakcije trebalo je provesti besprijekorno i precizno jer 1 ml 0.01 mol/l otopine tiosulfata odgovara vrijednosti 0.5 mg HCHO, a 1 ml 0.01 mol/l otopine joda 0.15 mg HCHO.

Standardna je otopina 15 minuta termostatirana na temperaturi 40°C, a zatim ohlađena na sobnu temperaturu. Spektrometrom Spekol 10 određena je ekstinkcija u odnosu prema vrijednosti destilirane vode pri 412 nm. Acetil-aceton i amonij-ion s formaldehidom daju žuto obojenje, koje se može mjeriti spektralnim kolorimetrom.

4. REZULTATI ISPITIVANJA

U tablici 1. navedene su perforatorske vrijednosti ljuštenih furnira bukovine, topolovine i bagremovine.

EMISIJA FORMALDEHIDA LJUŠTENIH FURNIRA **Tablica 1.**

FORMALDEHYDE EMISSION FROM ROTARY PEELED VENEER **Table 1**

Vrsta drva Wood species	Emisijska vrijednost formaldehida (ppm) The value of free formaldehyde emission (ppm)	
	Perforatorska metoda Perforation method	Difuzijska (WKI) metoda Diffusion (WKI) method
Bukovina Beech	0.031	0.029
Topolovina Poplar	0.032	0.028
Bagremovina Black locust	0.030	0.027

U tablicu 2. uvršteni su rezultati ispitivanja količine formaldehida furnirskih ploča različitim metodama i statistički obrađeni. Za svaku su ploču napravljene po dvije analize emisije formaldehida. Vrijednosti perforatorske metode prikazane su za svaku analizu odvojeno, a za difuzijsku (WKI) metodu dane su kao aritmetičke sredine šest mjerenja uzoraka iste vrste ploče.

PERFORATORSKE I DIFUZIJSKE VRIJEDNOSTI **Tablica 2.**
THE PERFORATION AND DIFFUSION VALUE **Table 2**

Metoda i način određivanja Test method	Aritm. sredina Mean	Min. vrijed. Min.	Maks. vrijed. Max.	Stand. devij. Dev.	Koefic. varij. Var. Coef.
	mg HCHO/100 g atro				
Fagus sylvatica Beech					
P - j	7.28	7.15	7.42	0.190	2.620
P - S	5.05	4.98	5.13	0.106	2.098
W - J	8.61	8.28	8.95	0.473	5.499
W - S	6.47	6.22	6.72	0.353	6.464
Populus nigra Poplar					
P - J	7.60	7.05	8.15	0.777	10.234
P - S	4.99	4.82	5.17	0.247	4.956
W - J	8.68	8.12	9.04	0.650	7.580
W - S	7.60	7.13	8.08	0.678	8.931
Robinia pseudoacacia Black locust					
P - J	6.62	6.31	6.93	0.438	6.622
P - S	4.45	4.18	4.72	0.381	8.580
W - J	8.04	7.93	8.15	0.155	1.934
W - S	5.70	5.10	6.31	0.855	14.997

- P - J Perforator-jodometrija
Perforation-iodometric
P - S Perforator-spektrofotometrija
Perforation-spectrophotometric
W - J WKI-24-jodometrija
WKI-24-iodometric
W - S WKI-24-spektrofotometrija
WKI-24-spectrophotometric

5. DISKUSIJA

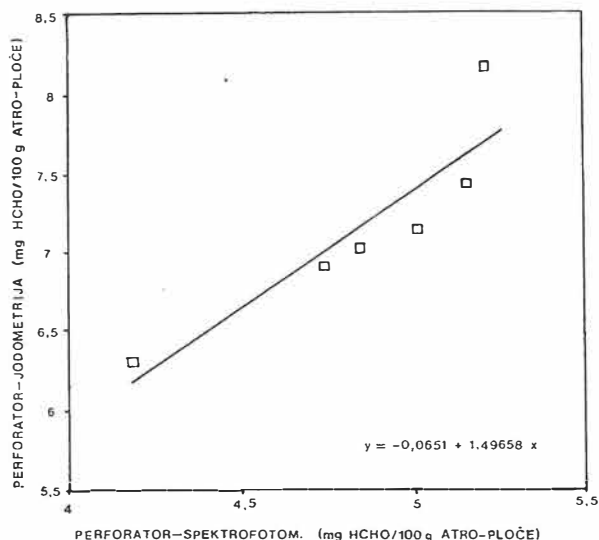
Na temelju rezultata iz tablice 1, dobivenih spektrofotometrijskom analizom, vidljivo je da su vrijednosti emisije formaldehida ljuštenih furnira za sve vrste drva vrlo niske te da ne mogu znatnije utjecati na emisiju formaldehida furnirskih ploča.

Emisijski je potencijal površine ploča i rubnih površina zbog strukture furnirskih ploča različit. Odnos između površine ploče i površine rubova pri dimenzijama epruveta kakve propisuje WKI-24 metoda nepovoljan je. Rubne površine iznose 32.5% ukupne površine epruvete, što nije u suglasnosti s veličinama u praksi.

Iz podataka u tablici 2. vidljivo je da furnirske ploče pripadaju emisijskoj klasi E 1. Njihova perforatorska vrijednost iznosi manje od 10 mg HCHO/100 g atro-ploče.

Ispitivanjem je utvrđena raspodjela emisije formaldehida između tri vrste furnirskih ploča i korelacija između perforatorske, difuzijske (WKI-24) i spektrofotometrijske metode te njihova preciznost.

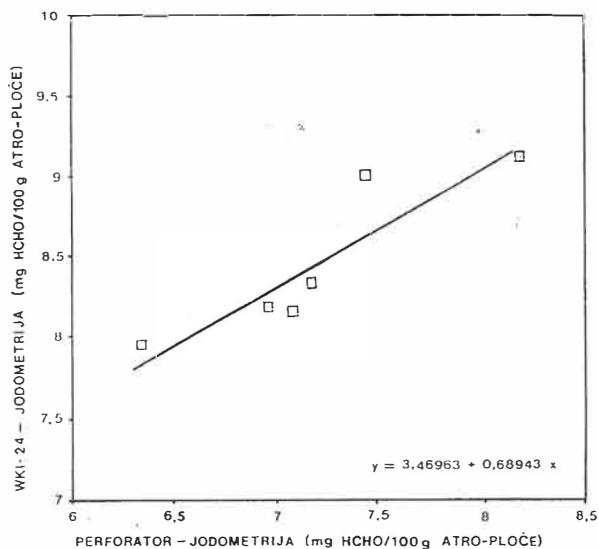
Korelacija između perforatorske jodometrijske i perforatorske spektrofotometrijske metode (sl. 1) linearna je, uz koeficijent korelacije je $r = 0.89943$.



Slika 1. Korelacija vrijednosti slobodnog formaldehida izmjerenih perforatorskom metodom sa spektrofotometrijskom analizom te perforatorskom metodom s jodometrijskom titracijom

Fig. 1 Correlation between perforation method using spectrophotometric analysis and perforation method using iodometric titration

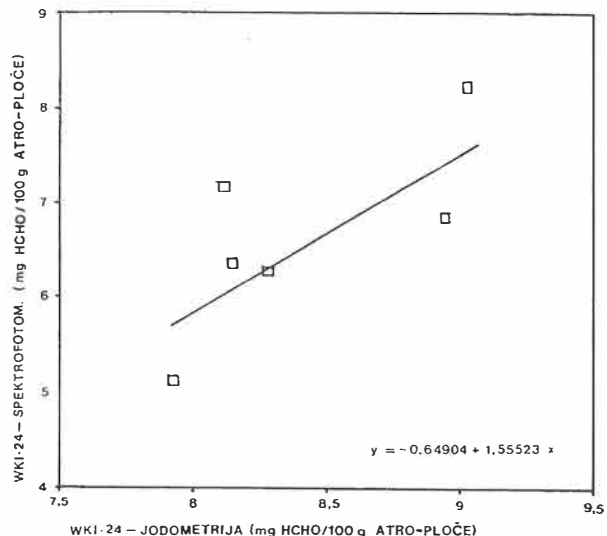
Korelacija između perforatorske jodometrijske i difuzijske WKI-24 metode pozitivna je i linearna (sl. 2), uz koeficijent korelacije $r = 0.89553$.



Slika 2. Korelacija vrijednosti slobodnog formaldehida određenih perforatorskom i difuzijskom metodom s jodometrijskom titracijom

Fig. 2 Correlation between perforation and WKI-24 method using iodometric titration

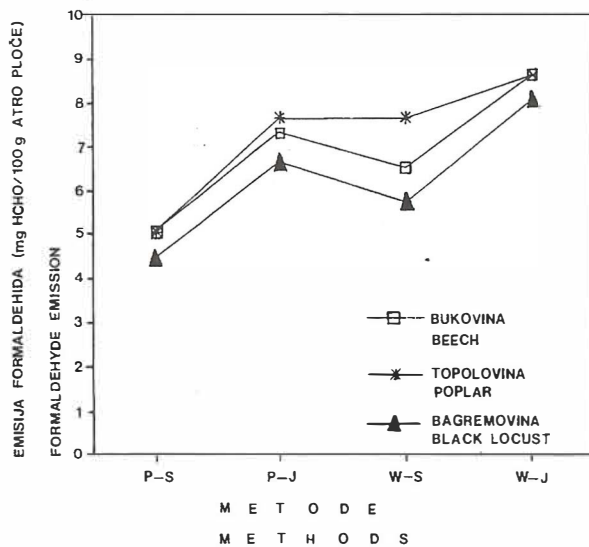
Korelacija između difuzijske WKI-24 jodometrijske i WKI-24 spektrofotometrijske acetilacetonske metode linearna je i negativna (sl. 3), a koeficijent korelacije iznosi $r = 0.72872$.



Slika 3. Korelacija vrijednosti slobodnog formaldehida određenih difuzijskom metodom s jodometrijskom titracijom i spektrofotometrijskom analizom

Fig. 3 Correlation between WKI-24 method using iodometric titration and spectrophotometric analysis

Iz dijagrama na slici 4. vidljivo je da nema bitnih razlika emisijskih vrijednosti formaldehida s obzirom na vrste drva, da su WKI-24 vrijednosti malo više od perforatorskih i da spektrofotometrijska analiza daje niže rezultate od jodometrijske titracije.

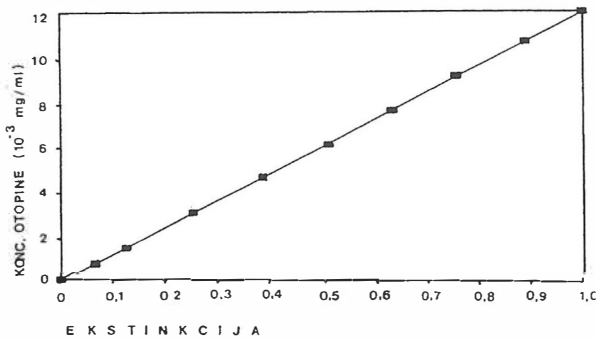


Slika 4. Iznosi emisije formaldehida prema različitim metodama (oznake metoda ispitivanja kao u tbl. 2)

Fig. 4 Formaldehyde emission results obtained by different methods (methods as denoted in Table 2)

Veće vrijednosti dobivene perforatorskom metodom i jodometrijskom titracijom mogu se objasniti činjenicom da se pri ekstrakciji toluenom iz drva oslobađaju tvari koje jod oksidira.

Slika 5. predočuje ovisnost koncentracije vodene otopine dobivene perforatorskom metodom i optičke gustoće (ekstinkcije) za valnu dužinu od 412 nm pri spektrofotometrijskoj analizi. Odnos koncentracije vodene otopine i ekstinkcije je linearan, bez rasipanja rezultata, a to je dokaz velike preciznosti spektrofotometrijske analize.



Slika 5. Odnos između koncentracije vodene otopine i ekstinkcije

Fig. 5 Relation between concentration of aqueous solution and extinction

5. ZAKLJUČAK

Na temelju ispitivanja može se zaključiti:

- vrsta drva nije bitna za emisiju formaldehida furnirskih ploča
- perforatorska metoda spektrofotometrijskog određivanja slobodnog formaldehida najpreciznija je i

najtočnija metoda određivanja sadržaja formaldehida nižega od 0.010%

- korelacija između perforatorske metode s jodometrijskom titracijom i perforatorske spektrofotometrijske metode linearna je i ima koeficijent korelacije $r = 0.89943$

- perforatorska metoda s jodometrijskom titracijom daje veće vrijednosti zbog nekih sastojaka drva koji se oslobađaju tijekom ekstrakcije toluenom i pri jodometrijskoj titraciji reagiraju slično formaldehidu

- difuzijska (WKI-24) metoda s jodometrijskom titracijom najnepreciznija je metoda

- korelacija difuzijske metode (jodometrijske) i difuzijske acetal-acetonske metode linearna je i negativna, uz koeficijent korelacije $r = 0.720$.

6. LITERATURA

- [1] Laila, B., Svađumović, I.: Emisijski formaldehid i vodootpornost u vezanim pločama. Drugo savjetovanje o ljepilima i lijepljenju drva (1989), 289-298, Tehnički centar za drvo, Tuheljske Toplice.
- [2] FESYP: Formaldehyd bei Spanplatten: Perforatormethode, Gasanalysenmethode. Bestimmung von Formaldehyd in der Luft: Photometrisches Verfahren, Jodometrisches Verfahren, FESYP. Giessen, Juli 1975.
- [3] Matanović, D., Penzar, F.: Istraživanje slobodnog formaldehida iz furnira različitim metodama. Drugo savjetovanje o ljepilima i lijepljenju drva (1989), 435-442, Tehnički centar za drvo, Tuheljske Toplice.
- [4] Bruči, V., Komac, M., Tatalović, M., Jahić, J.: Razvoj proizvoda s obzirom na količinu formaldehida koji se naknadno oslobađa. Drvna industrija, 38 (1987) 5-6, 103-109.
- [5] Roffael, E., Geubel, D., Mehlhorn, L.: Über die Bestimmung der Formaldehydabgabe von Spanplatten nach dem Perforator-Verfahren und der WKI-Methode. Holz-Zentralblatt, Stuttgart, 104 (1978), 24, 396-97.
- [6] ***: DIN EN 120/1992.