



Desenvolvimento de uma correlação entre o método do perforador e o método de análise de gás para determinação do teor/emissão de formaldeído

DIANA FILIPA ALMEIDA MARTINS

julho de 2021

Mestrado em Engenharia Química

Desenvolvimento de uma correlação entre o método do perforador e o método de análise de gás para determinação do teor/emissão de formaldeído

**Dissertação de Mestrado
de
Diana Martins**

**Realizado em
EuroResinas- Indústrias Químicas, S.A.**

EuroResinas

A COMPANY OF
SONAE ARAUCO >

**Orientadores:
Dr^a. Nádia Paiva
Dr^a. Madalena Freitas
Dr^a. Paula Cristina Silva
Julho, 2021**

Agradecimentos

Quero começar por agradecer aos meus pais toda a força que me deram ao longo destes cinco anos de faculdade. Aos meus irmãos, Ana e Rui (e Diogo), pelos bons conselhos e jantares para desanuviar. Aos meus avós, em particular à minha avó Augusta, por ter sido sempre a minha companhia favorita do lanche de sábado. Sei que estás orgulhosa de mim. À minha madrinha Fernanda por ser a minha melhor amiga em todos os momentos. Tenho a certeza que sem vocês não tinha atingido esta meta.

A todos os meus amigos incansáveis, que posso dizer que não consigo contar por uma só mão, companheiros, seja para noites de estudo seja para uns copos. Pelos jantares e pela partilha de experiências. Marcaram a minha vida académica da melhor forma e tornaram os momentos mais difíceis um pouquinho mais fáceis. Num obrigado não cabe o amor que tenho por vocês.

Às minhas colegas de casa, Andreia, Sofia e Inês (que só acampa de vez em quando por lá), que aturaram os meus desabafos dia sim, dia não.

Às minhas orientadoras, começando pela Dr^a. Nádia Paiva, por toda a ajuda durante estes dez meses de trabalho e estágio. Às minhas orientadoras do ISEP, Dr^a. Madalena Freitas e Dr^a. Paula Cristina Silva, pela ótima orientação e conselhos dados.

Aos meus colegas do CIDI e, principalmente, à minha amiga Beatriz Nogueira, que me aturou todos os dias incansavelmente. Um dia pago todos os cafés!

A todos, que de uma forma ou de outra, moldaram o meu ser e me ajudaram a ser quem sou hoje e a estar aqui: obrigada.

Resumo

Esta dissertação de mestrado teve como principal objetivo o desenvolvimento de uma correlação entre dois métodos distintos usados para determinar o formaldeído em painéis de madeira: o método do perforador, que avalia o formaldeído extraído com tolueno, e o método da análise de gás, método este que avalia o formaldeído emitido pelo painel em condições controladas de temperatura, caudal de ar, pressão e humidade.

Com este objetivo, foram analisadas várias amostras vindas das fábricas Sonae Arauco, tanto painéis de aglomerado (PB) como painéis de fibras de média densidade (MDF), de variadas espessuras, composições e classes. Obtiveram-se duas correlações, uma para painéis MDF com R^2 de 0,9249 e outra para painéis PB com R^2 de 0,7471.

Dos dezanove resultados obtidos para painéis PB, seis deles não se encontram dentro do intervalo de confiança. Quanto aos resultados dos painéis MDF, três dos doze resultados estão fora do intervalo de confiança.

Ambos os métodos estudados usam para a determinação do formaldeído em solução aquosa a reação de acetilacetona, pelo que foi feito um estudo do impacto das variáveis processuais relevantes, como a temperatura e o tempo de banho, o volume dos reagentes e a degradação fotocatalítica da diacetilidrolutidina (DDL).

Verificou-se que a temperatura e o tempo de banho, dentro das gamas estudadas, não têm qualquer impacto na concentração de formaldeído. Já os volumes da solução analisada, volume de solução de acetilacetona e de solução de acetato de amónio são determinantes nos resultados de concentração de formaldeído final.

Foi ainda estudada a produção de painéis de aglomerado de madeira para compreender em que extensão parâmetros como tempo, temperatura e pressão de prensagem, massa volumica do painel e quantidade de resina (Fx) nas camadas interna e externa (CI e CE, respetivamente) poderiam afetar a emissão/teor de formaldeído.

Neste sentido, foram realizados 18 ensaios, cada um com três réplicas.

Concluiu-se que todos estes parâmetros influenciam o resultado da emissão/teor de formaldeído pelos painéis, alguns em maior extensão que outros.

Palavras-chave: ISO 12460-5, ISO 12460-3, formaldeído, PB, MDF.

Abstract

This dissertation had as principal objective the development of a correlation between two different methods to evaluate the formaldehyde on wood panels: the Perforator Method which evaluates the extracted formaldehyde, with toluene, and the Gas Analysis Method which determines the released formaldehyde by wood panels in controlled conditions such as temperature, air flow, pressure and humidity.

With this objective, it were analyzed samples that came from the Sonae Arauco factories such as particleboard panels (PB) and medium density fiberboard panels (MDF), with a wide range of thicknesses, compositions and classes. It was obtained two correlations, one for MDF panels with an R^2 of 0,9249 and another one for PB panels with an R^2 of 0,7471.

From the nineteen results from PB panels, six of them weren't on the confidence interval. Regarding the MDF panels' results, three of the twelve results weren't found on the confidence interval.

Both methods that were studied use, for determination of the formaldehyde, the Acetylacetone Method. For that, it was studied the impact of some process variables suchlike temperature and bath time, reagents' volume and photocatalytic degradation of DDL.

It was concluded that the temperature and the bath time, within the range studied, didn't have a nig impact on the formaldehyde concentration. On the other hand, the volumes of the solution to be analyzed, acetylacetone solution and the ammonium solution had an impact on the final formaldehyde concentration.

Finally, it was studied the production of particleboard panels to comprehend the extension of some parameters for instance pressing time, temperature and pressure, panels' density and quantity of resin (Fx) in the intern and external layers (CI and CE, respectively). The purpose of this study was to understand how these parameters affect the emission/content of formaldehyde.

For this study, it was made eighteen trials, each one with three replicas.

It was concluded that all the studied parameters affect the emission/content of formaldehyde, some more than others.

Palavras-chave: ISO 12460-5, ISO 12460-3, formaldehyde, PB, MDF.

Índice

1.	Introdução	1
1.1.	Enquadramento da tese	1
1.2.	Sonae Arauco e EuroResinas	2
1.3.	Organização da tese	3
2.	Estado da arte	5
2.1.	Tipos de painéis de madeira	5
2.2.	Resinas.....	10
2.2.1.	Resinas Amino.....	10
2.2.2.	Resinas fenol-formaldeído (PF).....	13
2.3.	Formaldeído e as suas aplicações.....	13
2.3.1.	Metodologias para análise de formaldeído	16
2.3.2.	Evolução do conhecimento sobre formaldeído	20
2.4.	Limites legais e normas aplicadas.....	23
3.	Materiais e métodos	25
3.1.	Produção de painéis	25
3.1.1.	Encolagem das Partículas de Madeira	26
3.1.2.	Prensagem das Partículas de Madeira	28
3.2.	Caracterização físico-mecânica dos painéis.....	28
3.2.1.	Determinação da Resistência à Tração Perpendicular às Faces de um Painel de Madeira (IB)	28
3.2.2.	Massa volúmica (MV).....	30
3.2.3.	Arranque da Camada Superficial (ACS)	30
3.2.4.	Determinação do Inchamento em Espessura após Imersão em Água (IE)	31
3.2.5.	Absorção de água (ABS %)	31
3.2.6.	Determinação do Teor de Água	32
3.3.	Determinação de teor/emissão de formaldeído	33
3.3.1.	Teor de formaldeído pelo método do perforador	33
3.3.2.	Emissão de formaldeído pelo método de análise de gás.....	34
3.3.3.	Reação de Acetilacetona.....	35
4.	Resultados e discussão.....	39

4.1.	Análise da influência de alguns parâmetros no método de acetilacetona	39
4.2.	Impacto dos parâmetros de produção na emissão/teor de formaldeído	42
4.2.1.	Massa volúmica do painel	43
4.2.2.	Tempo de prensagem	45
4.2.3.	Temperatura de prensagem	46
4.2.4.	Pressão de prensagem	47
4.2.5.	Quantidade de resina nas camadas interior e exterior.....	48
4.3.	Desenvolvimento de uma correlação entre os métodos do perforador e análise de gás para determinação do teor/emissão do formaldeído.....	52
4.3.1.	Painéis PB com espessuras entre 8 mm e 30,2 mm, E1 e CARB II.....	52
4.3.2.	Painéis MDF com espessuras entre 3,3 mm e 22 mm, E1 e CARB II	53
5.	Conclusão	55
6.	Sugestão de trabalhos futuros	59
	Referências bibliográficas	61
	Anexos	65
A.	Método da Câmara	65
B.	Método do Exsicador	65
C.	Método do Frasco	66
D.	Método do Perforador	67
D.1.	Reagentes	68
D.2.	Procedimento	69
E.	Método da análise de gás	69
E.1.	Procedimento.....	71
F.	Resultados experimentais dos painéis para a correlação entre métodos.....	72
G.	Áreas dos painéis CIDI	76
H.	Requisitos para as propriedades mecânicas especificadas	78

Índice de Figuras

Figura 2.1 Painel de aglomerado (PB) [34].	5
Figura 2.2. Painéis de MDF [35].	6
Figura 2.3. Painéis OSB [36].	6
Figura 2.4 Processo de produção de painéis PB [7].	7
Figura 2.5 As diversas aplicações do formaldeído [15].	15
Figura 3.1 Painéis de aglomerado de madeira.	25
Figura 3.2 Aspeto das partículas de uma camada interna encoladas com resina.	26
Figura 3.3 Encoladora piloto utilizada no processo de fabrico dos painéis.	27
Figura 3.4 Prensagem dos painéis de aglomerado de madeira.	28
Figura 3.5 Ensaio de resistência à tração (IB).	29
Figura 3.6 Ensaio de arranque da camada superficial.	31
Figura 3.7 Instalação onde se efetuam ensaios do método do perforador.	33
Figura 3.8 Câmara utilizada no método de análise de gás.	34
Figura 4.1 Influência da quantidade de resina na camada interna na emissão de formaldeído.	51
Figura 4.2 Painéis PB com espessuras entre 8 e 30,2 mm, E1.	53
Figura 4.3 Correlação para painéis MDF com espessuras entre 3,3 e 22 mm, E1 e CARB II.	54
Figura A.1 Exemplo de câmara utilizada no método da câmara [32].	65
Figura B.1 Exemplo de exsicador utilizado no método do exsicador para análise de formaldeído [33].	66
Figura C.1 Esquema do método do frasco [37].	67
Figura D.1 Esquema da instalação do método do perforador.	68
Figura E.1 Esquema da instalação do método da análise de gás.	70

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 Propriedades do formaldeído [18]	13
Tabela 2.2 Normas associadas a cada método de análise de formaldeído [20].....	16
Tabela 2.3 Valor limite do perforador para placas da classe E1 [23].....	17
Tabela 2.4 Propriedades do tolueno [9].....	19
Tabela 2.5 Principais diferenças entre os métodos do perforador e da análise de gás [29]	21
Tabela 2.6 Limites equivalentes entre métodos de análise de formaldeído para painéis PB para JIS A 1460 [28].....	22
Tabela 2.7 Coeficiente de variação relativo a cada método [28].....	22
Tabela 2.8 Limites máximos de emissão de formaldeído [1,6,24] (adaptado).....	24
Tabela 4.1 Influência da temperatura e tempo de banho nos valores de concentração de formaldeído.....	40
Tabela 4.2 Influência do volume de solução a analisar nos valores de concentração de formaldeído.....	40
Tabela 4.3 Influência do volume de solução de acetilacetona na concentração de formaldeído.....	41
Tabela 4.4 Influência do volume de solução de acetato de amónio nos valores de concentração de formaldeído.....	41
Tabela 4.5 Influência da degradação fotocatalítica no valores de concentração de formaldeído.....	42
Tabela 4.6 Resultados de testes físico-mecânicos e conteúdo de formaldeído para os painéis preparados com diferentes massas volúmicas	44
Tabela 4.7 Resultados de testes físico-mecânicos e conteúdo de formaldeído para os diferentes tempos de prensagem estudados	45
Tabela 4.8 Resultados de testes físico-mecânicos e conteúdo de formaldeído para as diferentes temperaturas de prensagem.....	46
Tabela 4.9 Resultados de testes físico-mecânicos e conteúdo de formaldeído para as diferentes pressões de prensagem.....	47
Tabela 4.10 Resultados de testes físico-mecânicos e conteúdo de formaldeído para as diferentes quantidades de resina nas CE e CI.....	49
Tabela F.1 Códigos para identificação das amostras analisadas	72
Tabela F.2 Resultado experimental pelo método da análise de gás para painéis MDF .	72

Tabela F.3 Resultados experimentais pelo método do perforador em painéis MDF	74
Tabela F.4 Resultados experimentais pelo método de análise de gás em painéis PB	74
Tabela F.5 Resultados experimentais pelo método do perforador em painéis PB	76
Tabela G.1 Áreas superficiais de cada painel.....	77
Tabela H.1 Placas para aplicações interiores (incluindo mobiliário) utilizadas em ambiente seco (Tipo P2)	79

Abreviaturas

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

CARB - *Californian Air Resources Board*

EN - *European Standard*

IARC - *International Agency for Research on Cancer*

ISO - *International Organization for Standardization*

LVL - *Madeira Microlamelada Colada, Laminated Veneer Lumber*

MDF - *Medium Density Fiberboard*

MF - *Melamina-formaldeído*

MUF - *Melamina-ureia-formaldeído*

MUPF - *Melamina-ureia-fenol-formaldeído*

NP - *Norma Portuguesa*

OMS - *Organização Mundial de Saúde*

OSB - *Oriented Strand Board*

PB - *Particleboard*

PW - *Plywood*

RH - *Humidade Relativa*

SWP - *Placas de Madeira Maciça, solid wood panel*

UF - *Ureia-formaldeído*

1. Introdução

1.1. Enquadramento da tese

A EuroResinas, agora pertencente ao grupo Sonae Arauco, dedica-se à produção e comercialização de resinas sintéticas, formaldeído e papel impregnado. Estas resinas termoendurecíveis são utilizadas na indústria que produz painéis de derivados de madeira, entre outras aplicações possíveis [1].

O formaldeído é um composto orgânico volátil (COV) que, tanto durante a produção dos derivados de madeira como na utilização dos produtos finais em espaços fechados, causa algumas preocupações, isto porque o formaldeído é um composto químico altamente reativo à temperatura ambiente como também foi classificado pela *International Agency for Research on Cancer*, IARC, como cancerígeno [2].

O método do perforador é o de eleição pela indústria para medição do conteúdo de formaldeído presente nas placas de derivados de madeira, sendo que a norma pela qual se guia é a ISO 12460-5. A metodologia mencionada consiste na extração de formaldeído com a ajuda do tolueno como solvente. Os ensaios deste método demoram cerca de 120 minutos após a ebulição do tolueno começar [3].

Existem outros métodos importantes para a análise do formaldeído, tais como:

- Método da câmara de 1 m³ (ISO 12460-1);
- Método da análise de gás (ISO 12460-3);
- Método do exsicador (JIS A1460 ou EN 717-3).

O intuito destas metodologias é simular o meio em que os produtos se encontram em condições normais. Porém, o maior problema associado a estas metodologias é que são demoradas: o método da análise de gás demora cerca de quatro horas e o método da câmara de 1 m³ demora vinte e oito dias.

O motivo principal pela qual a Sonae Arauco se encontra a realizar este estudo, no qual se pretende encontrar uma correlação entre o método do perforador e o método da análise de gás, é porque a Alemanha, desde janeiro de 2020, alterou as regras para a importação de painéis de derivados de madeira. Para que os produtos da Sonae Arauco sejam aceites na Alemanha, estes têm de ser certificados pela norma DIN EN 16516, que é semelhante à norma portuguesa EN 717-1 (Método da Câmara). O método da câmara demora 28 dias,

o que se torna um problema para a capacidade de resposta das empresas, face ao pouco tempo que o método do perforador demorava.

Para contornar isto, recorre-se ao método da análise de gás (duração de quatro horas), pois segue o mesmo princípio que o método da câmara, onde o painel sofre condições aceleradas do meio. Para além disso, se o método adotado for o método de análise de gás em vez do método do perforador, o operador deixa de ter a necessidade de estar em contacto com um composto perigoso usado como solvente no processo do método do perforador, o tolueno, sendo, portanto, a mudança de método de análise de formaldeído uma medida importante e necessária.

Por outro lado, o método do perforador é melhor na questão do tempo, isto porque demora um total de 120 minutos após o tolueno entrar em ebulição, mais cerca de 30 minutos para a coluna arrefecer, enquanto o método da análise de gás demora quatro horas.

1.2. Sonae Arauco e EuroResinas

O início da Sonae Indústria remete-se ao ano de 1959 na Maia, onde tem atualmente a sua sede, com o objetivo de produzir termolaminados decorativos de alta pressão. Do Norte de Portugal chegou a todo o mundo, desenvolvendo produtos para as indústrias de mobiliário, construção e decoração que melhoram a qualidade de vida das pessoas. Utilizando a madeira como a matéria-prima de tudo aquilo que produz, a Sonae Indústria assumiu, desde a sua origem, o compromisso de utilizar os recursos naturais de uma forma sustentável e de reduzir ao máximo o impacto ambiental das suas atividades [4].

Em 1971 começou a expansão e diversificação da Sonae Indústria quando esta assumiu o controlo da Novopan, uma fábrica de aglomerados de madeira, localizada no Porto. Paralelamente foi instalada a primeira linha de revestimento melamínico em Portugal, também conhecido como fórmica ou laminado decorativo, e iniciou-se a produção de componentes para as indústrias de mobiliário e decoração de interiores [4].

No ano de 1989 a Sonae Indústria era já líder no setor de aglomerado de madeira em Portugal quando iniciou o seu processo de internacionalização e expansão, através da aquisição de uma empresa de aglomerado de partículas no Reino Unido [4].

Em 2016 a Sonae fundiu-se numa parceria com a Arauco, um dos maiores gestores de recursos florestais em todo o mundo, dando origem à Sonae Arauco. Para além desta aliança estratégica, a Sonae Indústria detém hoje a maior unidade industrial de painéis de

aglomerados de partículas da América do Norte, bem como unidades industriais de laminados de alta pressão e componentes para móveis, em Portugal e na Alemanha [4].

A Arauco, criada em 1970 com a ambição de produzir e gerir recursos florestais renováveis, é hoje uma referência internacional em termos de superfície florestal e instalações industriais, eficiência, padrões de produção, inovação, responsabilidade ambiental e compromisso social [4].

A EuroResinas- Indústrias Químicas, S.A., faz atualmente parte do grupo Sonae Arauco. Esta empresa nasceu no ano de 1994 com sede na Maia e instalou-se em Sines com uma unidade industrial no ano de 2001, tendo-se dedicado desde sempre ao fabrico e comercialização de resinas sintéticas de formaldeído, como também à produção de papel impregnado com resina melamínica (papel decorativo) e resina fenólica (papel kraft), usados na produção dos laminados [5].

O estágio foi realizado no laboratório de Investigação e Desenvolvimento localizado no Parque de Ciência e Tecnologia da Universidade do Porto (UPTEC II) [5].

1.3. Organização da tese

Esta dissertação encontra-se dividida em seis capítulos.

No segundo capítulo encontra-se o estado de arte, onde são abordados vários estudos sobre o tema até à data. Este capítulo debruça-se então sobre temas como os painéis que são produzidos pela Sonae Arauco, bem como sobre as resinas produzidas e desenvolvidas pela EuroResinas. É também abordado o tema do formaldeído, como também as metodologias conhecidas e quais as adotadas pela empresa para analisar o seu conteúdo emitido/teor pelos/dos painéis.

No terceiro capítulo, materiais e métodos, é explicada como é realizada a produção de painéis no CIDI e os ensaios para caracterização físico-mecânica, bem como uma descrição mais pormenorizada dos procedimentos de ambos os métodos estudados para o desenvolvimento da correlação: o método do perforador e o método da análise de gás,

No quarto capítulo são apresentados os resultados desta dissertação e respetiva discussão. No quinto capítulo são apresentadas as conclusões acerca do tema e objetivos desta dissertação.

No sexto e último capítulo é feita uma avaliação geral do projeto, dificuldades encontradas e propostas de trabalho futuro

2. Estado da arte

Neste capítulo é apresentado o processo desde a produção de painéis até à análise da quantidade de formaldeído, bem como as propriedades físico-mecânicas dos mesmos. São também explicadas as diferenças entre os vários tipos de painéis de madeira e os tipos de resina que podem ser utilizadas. Será ainda apresentado uma secção descritiva do formaldeído e os métodos mais utilizados para avaliação da sua presença nos painéis.

Por último, serão analisadas a legislação e os limites legais de formaldeído consoante o país e o método de análise ao qual se recorre.

2.1. Tipos de painéis de madeira

A produção de painéis de madeira começou no século XX e, agora, depois de grandes evoluções e de diversas tecnologias serem aplicadas a esta indústria, existem alguns tipos que são mais utilizados. São eles o PB (*Particleboard*), MDF (*Medium Density Fiberboard*), OSB (*Oriented Strand Board*) e PW (*Plywood*). A seleção do tipo de painel é feita tendo em conta vários fatores, tais como [6].:

- O meio para onde vai (interior ou exterior);
- A humidade do local (seco ou húmido);
- Se é para um fim estrutural ou não.

Os painéis PB, MDF e OSB são visualmente distinguíveis, tal como é perceptível nas Figuras 2.1, 2.2 e 2.3.



Figura 2.1 Painel de aglomerado (PB) [34].



Figura 2.2. Painéis de MDF [35].



Figura 2.3. Painéis OSB [36].

Para além do aspeto visual que os distingue, há particularidades que tornam estes painéis distintos e apropriados para diferentes fins.

Aglomerado de partículas de madeira (PB)

A classificação de painéis PB rege-se pela norma NP EN 312: 2009.

PB é o termo usado para a referência a painéis feitos a partir de partículas de madeira. A produção de PB consiste em prensar as partículas de madeira e aglutinar com uma resina sintética a elevadas temperaturas e pressões [6].

Há várias fases do processo de fabrico de uma PB, descritas na Figura 2.4. [6,7].

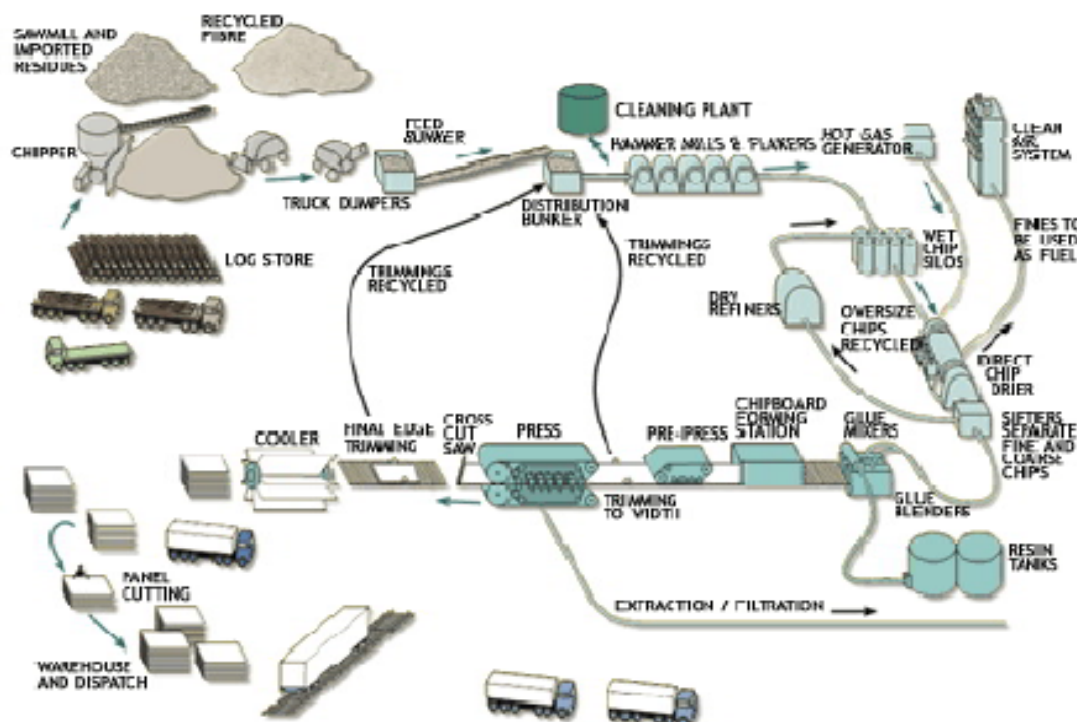


Figura 2.4 Processo de produção de painéis PB [7].

De uma forma simplificada, quando a madeira chega às instalações, começa por ser descascada. De seguida, é triturada e seca.

Depois de secas, as partículas de madeira passam por uma triagem onde são separadas consoante o seu tamanho.

As partículas de madeira, já mais homogeneamente separadas, serão então misturadas com o sistema adesivo, dando-se a encolagem.

Após a encolagem das camadas interna e externa do painel, é feita a prensagem do painel, formado por três camadas (duas externas e uma interna), passando por uma máquina de corte, de maneira a deixar o painel com as dimensões desejadas.

Como a prensagem é feita a elevadas temperaturas, depois do corte, o painel fica a arrefecer até à temperatura ambiente e só depois desta etapa é que é armazenado ou expedido.

A descrição da produção de painéis está mais pormenorizada no capítulo 3.1.

Os painéis de derivados de partículas podem ser classificadas desde P1 a P7, de acordo com a aplicação final sob diferentes condições de humidade [6,8]:

- P1- placas de uso geral utilizadas em ambiente seco;

- P2- placas para aplicações interiores (incluindo mobiliário) utilizadas em ambiente seco;
- P3- placas para fins não estruturais utilizadas em ambiente húmido;
- P4- placas para fins estruturais utilizadas em ambientes secos;
- P5- placas para fins estruturais utilizadas em ambiente húmido;
- P6- placas para fins estruturais especiais utilizadas em ambiente seco;
- P7- placas para fins estruturais especiais utilizadas em ambiente húmido.

No mercado, o PB pode ser encontrado em placas cruas ou revestidas. Dentro dos revestimentos encontram-se os laminados de baixa pressão (CPL), de alta pressão (HPL), folha de madeira, *finish foil* e *digital printing* [6,8].

Painel de fibras de média densidade (MDF)

Este tipo de placa é a melhor substituição encontrada até agora para as placas de madeira maciça e é produzido pela aglutinação de fibras de madeira, com resinas sintéticas e outros aditivos.

Inicialmente, a madeira é desfibrada e sofre cozedura a vapor e pressão. Depois, é aglutinada com resinas e passa por um processo de calor e prensagem para ajudar na aglomeração das fibras [9].

Tal como os painéis PB, o MDF também se divide em categorias [10]:

- MDF- placas de uso geral em ambiente seco;
- MDF:H- placas de uso geral em ambiente húmido;
- MDF:LA- placas para usos estruturais em ambiente seco;
- MDF:HLS- placas para usos estruturais em ambiente húmido;
- L-MDF- placas leves em ambiente seco;
- L.MDF.H- placas leves em ambiente húmido;
- UL1-MDF- placas ultraleves nível 1 em ambiente seco;
- UL2-MDF- placas ultraleves nível 2 em ambiente seco;
- MDF.RWH- placas para “*underlays*” de tetos e paredes.

Este tipo de painel apresenta uma resistência elevada e uma boa estabilidade face a variações de humidade. É usado maioritariamente em aplicações de mobiliário ou pavimentos [9], mas também em balcões, portas, paredes, cadeiras, mobiliário de casa de banho, instrumentos musicais, casas pré-fabricadas e brinquedos [6].

Conforme o fim a que se destina, as placas de MDF possuem características diferentes e podem variar desde 3 mm de espessura até 60 mm [9].

No mercado, as placas MDF são apresentadas em três tipos diferentes:

- Placas cruas: quem compra estas placas poderá escolher fazer acabamentos como pintura, revestimento em PVC ou estampagem [9];
- Placas de MDF revestidas com laminado de baixa pressão (papel melamínico) [9];
- Placas revestidas com *finish foil*: estas placas estão preparadas para a adição duma película de papel fotográfico [9].

A resina que é mais utilizada na produção dos painéis MDF é a UF (ureia-formaldeído), apesar de que quando são necessárias características muito específicas recorre-se às resinas MUF (melamina-ureia-formaldeído), PF (fenol-formaldeído) e pMDI (isocianatos) [6].

O elevado consumo das placas MDF deve-se ao seu baixo custo de produção e a algumas características deste produto como a resistência mecânica.

A produção dos painéis MDF segue a norma EN 622-5 [6].

Aglomerado de partículas de madeira longas e orientadas (OSB)

A produção de painéis OSB rege-se pela norma NP EN 300: 2006 e são divididos em quatro categorias distintas [11]:

- OSB/1- placas de uso geral, não estrutural, e placas para uso interior em ambiente seco;
- OSB/2- placas para uso estrutural em ambiente seco;
- OSB/3- placas para uso estrutural em ambiente húmido;
- OSB/4- placas densas para uso estrutural em ambiente húmido.

Os painéis de OSB, *Oriented Strand Board* são maioritariamente utilizadas na construção civil [12].

Este tipo de painéis apresenta uma resistência mecânica elevada que se deve à presença de três camadas de lâminas de madeira longas, orientadas perpendicularmente umas em relação às outras [12].

Trata-se de um produto bastante peculiar, pois é hidrófugo (resistência à humidade), graças ao tipo de resina que é aplicada, e tem imensas aplicações possíveis na construção. É ainda utilizado na pavimentação, tanto em locais de extrema humidade como em lugares secos [12].

Os OSB podem apresentar uma textura normal de madeira, fácil de envernizar, ótimas característica para a indústria do mobiliário [12].

2.2. Resinas

Nos painéis de derivados de madeira produzidos pela Sonae Arauco, são utilizados vários tipos de resinas, podendo estas ser resinas amino, resinas fenol-formaldeído ou isocianatos [6].

Dentro das resinas amino existem três tipos de resinas que se destacam: ureia-formaldeído (UF), melamina-formaldeído (MF) e melamina-ureia-formaldeído (MUF) [13].

2.2.1. Resinas Amino

As resinas amino foram descobertas apenas em 1908, tendo sido patenteadas em 1925, em Inglaterra [13].

Atualmente, são produzidas 10^6 t/ano de resinas UF (ureia-formaldeído) mundialmente [13]. Este valor representa cerca de 80 % do total de resinas amino produzidas a nível mundial [6]. Os restantes 20 % são ocupados pelas resinas MUF (melamina-ureia-formaldeído), MF (melamina-formaldeído) e uma ínfima percentagem é pertencente às resinas sintetizadas a partir de outros aldeídos ou compostos amino [14].

Dentro das resinas amino, que englobam resinas como as melamina-formaldeído e outras, a resina UF é a mais usada na produção de placas de madeira e de móveis graças à sua elevada reatividade, levando a uma rápida cura, à sua compatibilidade com água e aditivos, e, claro, o seu baixo custo [15].

Resinas ureia-formaldeído

As resinas UF têm várias aplicações industriais. São utilizadas na indústria de painéis de fibra de média densidade (MDF) (27 %), painéis de aglomerados (61 %), laminados (7 %), direcionados para a indústria mobiliária, e contraplacado (5 %) [13].

A utilização elevada das resinas UF deve-se às inúmeras vantagens destas, tais como o seu baixo custo, baixas temperaturas de cura, solubilidade em água, resistência a microrganismos, dureza, boas propriedades térmicas e transparência após cura [6,13]. Contudo, as resinas UF têm também algumas desvantagens associadas. Comparando com as resinas MF ou até mesmo as PF, as UF são resinas com pouca resistência a condições

de humidade, principalmente quando combinada com calor. Estas condições adversas à estabilidade da resina levam à quebra de ligações e à libertação de formaldeído. Isto implica que as resinas UF sejam usadas maioritariamente em painéis para aplicações no interior em ambiente seco. Este é um dos objetivos do desenvolvimento das indústrias da área: reduzir o formaldeído emitido por este tipo de resinas [6,13].

A produção das resinas UF e MUF divide-se em três etapas: metilolação ou adição alcalina, condensação ácida e adição de ureia final [14].

Na primeira etapa, a ureia vai reagir com formaldeído através dos seus grupos amina, podendo formar três compostos, mono-, di- e trimetilolureias. A reação entre estes dois compostos dá-se em duas etapas: a metilolação básica e a condensação ácida [14].

A metilolação envolve a adição de ureia ao formaldeído, na gama de temperaturas entre 60 e 80 °C, a um pH que pode variar entre 7 e 7,5. É importante referir que esta é uma reação reversível, característica destas resinas, e que é responsável pela baixa resistência à hidrólise pelo ataque de moléculas de água, como também pela consequente emissão de formaldeído [14].

A segunda etapa consiste na condensação das metilolureias (formadas na primeira etapa), ou seja, ureia e formaldeído livres no sistema reagem formando polímero ureia-formaldeído. . Esta etapa realiza-se num meio com pH entre 4 e 5, a uma temperatura que pode variar entre 80 e 90 °C. A reação dá-se até se atingir a viscosidade pretendida, terminando com a adição de uma base para ajustar a um pH básico [14].

Por último, é adicionada uma quantidade de ureia final com o intuito de diminuir a razão molar F/U para valores compreendidos entre 1,00 e 1,15 e, consequentemente, o teor de formaldeído livre da resina [13,14].

Tal como dito anteriormente, um dos objetivos principais da indústria é reduzir o impacto da libertação de formaldeído das resinas UF. Para isso, existem alguns métodos que podem ser adotados para diminuir a emissão de formaldeído, mas até certo ponto, pois não se pretende comprometer o desempenho da resina. São eles [13]:

- Adicionar mistura de materiais captadores de formaldeído à resina;
- Adicionar, separadamente, captadores de formaldeído à resina;
- Alterar a formulação da resina UF.

Resinas melamina-formaldeído

As resinas MF são maioritariamente utilizadas para a impregnação de papel decorativo e pouco utilizadas na produção de painéis.

Na síntese da resina MF, a adição de formaldeído aos grupos amina da melamina é mais rápida e mais completa do que a adição de formaldeído à ureia, isto é, a metilolação da melamina é completa e a da ureia não é [13].

Outro aspeto que se deve salientar é que a etapa da condensação da melamina ocorre em condições tanto ácidas, como neutras ou mesmo alcalinas [13].

Os painéis produzidos com resinas MF são suscetíveis a libertar menos formaldeído do que os painéis produzidos com resinas UF porque a ligação melamina-formaldeído é mais resistente à hidrólise do que a ligação ureia-formaldeído [13].

O ponto mais fraco das resinas melamina-formaldeído (MF) é o facto de estas serem muito dispendiosas essencialmente devido ao atual preço da melamina [13].

Resinas melamina-ureia-formaldeído

As resinas melamina-ureia-formaldeído (MUF), em termos de preço, são mais caras que as UF, mas mais baratas que as MF [1].

Este tipo de resinas nasceu para colmatar a necessidade de uma resina não tão dispendiosa quanto a MF, mas com a capacidade de ser resistente à humidade que advém da adição de melamina [1].

Existem resinas UF que são fortificadas com melamina até 5 %. (mUF) e acima desse valor, a designação da resina passa a ser MUF [14].

Há várias propriedades importantes nas resinas MUF que as distinguem das UF, tais como tempo de armazenamento (as MUF apresentam maior estabilidade), resistência à humidade e o período de cura. Consoante a aplicação final, estas propriedades são mudadas para que a resina tenha o melhor desempenho possível [14,16].

Para a síntese de uma resina MUF, são tidos em conta alguns fatores que as tornam diferentes entre si, tais como o tempo de reação de cada fase, o controlo de pH e temperatura durante todo o processo, razão molar $F/(U+M)$, entre outros. Para obter a performance desejada de uma resina é preciso conjugar estes fatores e saber como estes afetam o desempenho da mesma, tornando o processo bastante complexo [14,16].

2.2.2. Resinas fenol-formaldeído (PF)

A impregnação das resinas fenol-formaldeído começou a ser estudada no início da segunda metade do século XX [1] e foi a primeira resina polimérica a ser desenvolvida comercialmente [17].

Os fenóis condensam inicialmente com o formaldeído na presença de ácidos ou bases, formando metilfenóis e dimetilfenóis [18].

As resinas PF apresentam uma ótima estabilidade térmica, resistência ao fogo, resistência à humidade e tem a característica de emitir pouco formaldeído. Graças a estas vantagens, estas são utilizadas para diversos fins. São aplicadas em compósitos de madeira (20 %), decorativos e laminados (10 %), fibras de vidro e isolamento de lã de rocha (30 %), entre outras aplicações [19].

2.3. Formaldeído e as suas aplicações

A substância conhecida como formaldeído, de fórmula molecular $H_2-C=O$, foi descoberta em 1855 por um cientista russo, Alexander Michailowitsch Butlerow. Só em 1867 é que o químico alemão August Wilhelm von Hofmann conseguiu sintetizar formaldeído através da desidratação de metanol. Logo depois, a versatilidade das aplicações do formaldeído para a indústria foram conhecidas, e, para além disto, foi dos primeiros compostos a ser indexado pela *Chemical Abstracts Service* (CAS) [15].

É um gás incolor inflamável altamente reativo à temperatura ambiente [20]. As propriedades da substância pura encontram-se na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Propriedades do formaldeído [18]

Propriedades	
Massa molar (g/mol)	30,03
Número CAS	50-00-0
Densidade relativa do vapor	1,03 - 1,07 (ar=1)
Ponto de fusão (°C)	-92
Ponto de ebulição (°C)	-19,1
Miscibilidade	Em acetona, benzeno e éter dietílico
Coefficiente de partição octanol/água (log K_{ow})	0,35
Pressão de vapor (Pa (a 25 °C))	$5,19 \times 10^5$

O formaldeído é um poluente comum de espaços interiores como casas, pavilhões e escritórios, sendo classificado como “carcinogénico para humanos”, segundo a IARC [21].

Num meio que não esteja poluído, o formaldeído apresenta normalmente uma concentração abaixo de $1 \mu\text{g m}^{-3}$. Em ambientes mais urbanos, as concentrações encontram-se entre 1 e $20 \mu\text{g m}^{-3}$, sendo que em zonas de trânsito e circulação de viaturas pode atingir os $100 \mu\text{g m}^{-3}$. Isto deve-se à presença de formaldeído nos compostos expelidos pelos escapes dos transportes [21].

A suposição de que o formaldeído poderia ser cancerígeno começou no ano de 1980 depois de serem realizados testes em ratos que foram expostos a formaldeído por longos períodos de tempo, acabando por apresentar a doença [15].

Ao longo dos anos, a libertação de formaldeído por produtos de construção tem vindo a diminuir, mas, pelo contrário, a concentração deste composto em zonas urbanas tem aumentado [15].

O formaldeído é produzido, maioritariamente, pela oxidação de metanol na presença de um catalisador. Este composto é solúvel em água, etanol, éter etílico e acetona. Anualmente, a produção mundial de formaldeído atinge os 20 milhões de toneladas [15]. Num artigo redigido por Tang Salthammer, foi estimado que cerca de 65 % do formaldeído produzido mundialmente é utilizado para a produção de resinas [15]. Os restantes 35 % são direccionados para a produção de 1,4-butanodiol, polióis, agentes quelantes, fertilizantes de libertação lenta, entre outros [22].

Na Figura 2.5 apresenta-se um esquema que explica a distribuição do uso de formaldeído nas indústrias, sendo um resumo das aplicações estudadas pelos vários autores [15].

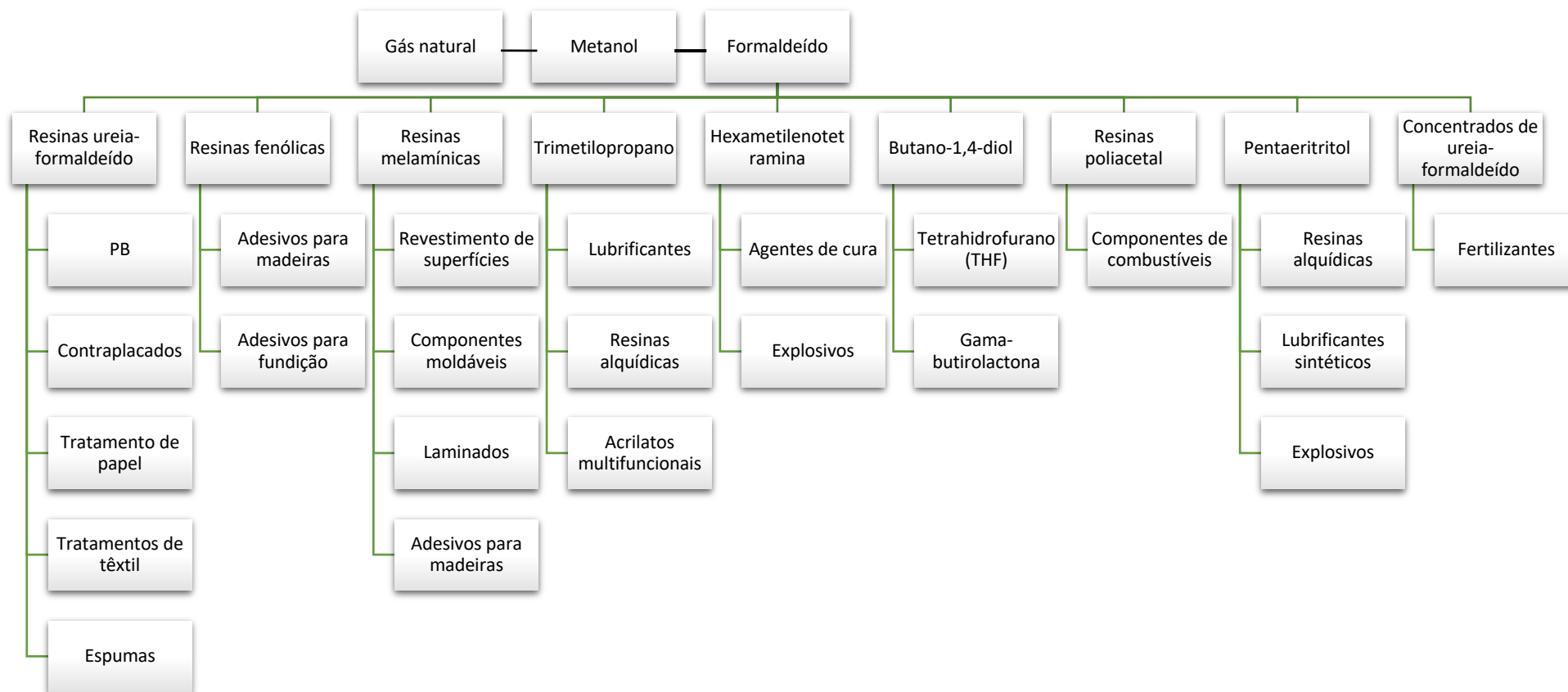


Figura 2.5 As diversas aplicações do formaldeído [15].

2.3.1. Metodologias para análise de formaldeído

Existem atualmente vários estudos e artigos que analisam os melhores e mais rigorosos métodos de medição de teor e emissão de formaldeído de placas de madeira.

A literatura descreve vários métodos para medição da emissão de formaldeído a partir de placas de madeira em laboratório. Nos últimos anos, vários métodos novos foram propostos para serem usados nas indústrias durante a produção, sendo que estes métodos são também usados em laboratório [23].

Na Europa existem três métodos padrão que se destacam dos cinco usados para a determinação de formaldeído, são eles [23]:

- Extração de formaldeído pelo método do perforador (ISO 12460-5);
- Emissão de formaldeído pelo método da análise de gás (ISO 12460-3);
- Emissão de formaldeído pelo método da câmara de 1 m³ (ISO 12460-1, ISO 12460-2).

O método do perforador foi, sem dúvida, o que mais foi aceite, isto porque tanto pode ser para análise qualitativa a nível industrial como também para classificação das placas de acordo com o DIBt-100 (*Deutsches Institut für Bautechnik*) de 1994 [23].

Na Tabela 2.2 estão relacionados os métodos de análise com as respetivas normas adotadas.

No Anexos A a E encontram-se mais detalhadamente descritos os métodos presentes na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Normas associadas a cada método de análise de formaldeído [20]

Método de análise	Norma
Perforador	ISO 12460-5
Análise de Gás	ISO 12460-3
Exsicador	ASTM D 5582, JIS A 1460, ISO 12460-4, JAS MAFF 235, JAS 233, AS/NZS 4266-16
Câmara	ASTM E 1333, ASTM D 6007, EN 717-1, JIS A 1901, JIS 1911, ISO 12460-1, ISO 12460-2
Frasco	EN 717-3, Método AWPA

Na Europa, o método laboratorial mais usado na indústria de painéis de madeira é o método do perforador. O valor de formaldeído medido por este método depende da

humidade da placa, isto porque quanto mais humidade esta tiver, mais formaldeído esta consegue arrastar quando se encontra em ambientes favoráveis à sua mudança de estado de líquido para gasoso [23].

Segundo o DIBt-100, os valores de emissão obtidos pelo método do perforador têm de ser corrigidos pelo valor de 6,5 %, usando uma equação proposta por Jann e Deppe (1990). Este fator de correção proposto por Jann e Deppe baseou-se na crença de que os valores emitidos pelas placas de partículas ou de fibras mudam na mesma extensão, independentemente do aumento ou diminuição do valor de humidade dentro de um intervalo de 3,00 e 10,0 % [23], isto é, seja o teor de água 3,50 ou 9,00 %, o fator de correção será o mesmo.

O método do perforador é usado em painéis PB, MDF ou OSB. Este método consiste em mergulhar os provetes em tolueno e levar a solução a 110 °C (ponto de ebulição do tolueno). O formaldeído extraído fica retido na água destilada da coluna que será analisada fotometricamente depois da solução ser preparada pela reação de acetilacetona. Para os valores compreendidos entre 3,00 % e 10,0 %, a correção do teor de água é feita para o valor de 6,50%, usando uma equação proposta por Jann e Deppe (1990) [23]:

$$F = -0,133 \times u + 1,86 \quad (2.1)$$

Sendo:

F o fator de correção do perforador

u a humidade [%]

Os limites de valor para o perforador na Alemanha quanto a placas de fibras como a MDF, PB e a OSB apresentam-se na Tabela 2.3 , de acordo com a norma alemã (*DIBt-Richtlinie 100*) [23].

Enquanto a norma europeia tem um limite de 8,0 mg/100 g para PB, MDF e OSB, esse limite varia consoante a placa em questão na norma alemã.

Tabela 2.3 Valor limite do perforador para placas da classe E1 [23]

Valor da câmara (ppm)	Valor correspondente no perforador (mg/100g)
0,1	PB: 6,5
	MDF: 7,0
	OSB: 6,5

A análise da variação dos valores de perforador de uma placa de partículas ou fibras envelhecidas após climatização a diferentes teores de humidade (30, 65 e 85 %) levou às seguintes conclusões: se no armazenamento das placas estas estiverem expostas a elevados teores de humidade, levará a que as próprias placas apresentem um valor mais elevado de humidade, e, consequentemente, os valores de formaldeído obtidos pelo método do perforador serão mais elevados. No entanto, os valores de perforador corrigidos decrescem na mesma direção [23].

Em suma, concluiu-se que placas com maior percentagem de humidade apresentam também maior emissão de formaldeído na câmara, independentemente da espessura da placa analisada, isto porque a humidade que abandona o painel arrasta consigo o formaldeído. É importante salientar que a diferença de emissões pode atingir os 0,03 ppm [23].

Método do Perforador

O método do perforador, também conhecido por método de extração, é o método mais usado na Europa para a determinação do teor de formaldeído em placas de derivados de madeira [3].

Para fazer a avaliação do formaldeído numa placa de derivados de madeira não laminados e não revestidas, é seguida a Norma Europeia ISO 12460-5:2015 [3,24].

O “valor de perforador” determinado pelo método é considerado como sendo o “teor de formaldeído” da placa ensaiada [3].

Este método baseia-se em colocar os provetes, num solvente, que é o tolueno, em ebulição num balão de fundo redondo colocado numa manta de aquecimento. A extração tem a duração de 120 minutos, sendo que estes 120 minutos são contabilizados depois do tolueno entrar em ebulição (normalmente 15 minutos). Deixa-se arrefecer a coluna e transfere-se o conteúdo para um balão volumétrico. Por fim, o teor de formaldeído é determinado por espectrofotometria pelo método de acetilacetona [3,24].

O tolueno, também conhecido como metilbenzeno, apresenta a fórmula química $C_6H_5CH_3$ e é um hidrocarboneto aromático, incolor, inflamável e de odor muito característico.

É extremamente perigosa a sua inalação e ingestão. Não é considerado uma substância cancerígena, mas sim neurotóxico, pela IARC [25], pois leva à dependência, ou seja, trata-se de um depressor do sistema nervoso central (SNC) [25].

Na Tabela 2.4. apresentam-se as principais características deste composto químico.

Tabela 2.4 Propriedades do tolueno [9]

Peso molecular (g/mol)	92,15
Ponto de ebulição (°C)	110,6
Pressão de vapor (a 20 °C) (mmHg)	22

Os solventes, do ponto de vista toxicológico, são substâncias orgânicas lipossolúveis que atravessam a barreira hematoencefálica com facilidade, produzindo uma alteração no estado de consciência. A principal via de entrada deste químico no ser humano é o sistema respiratório, pois tendo os vapores atingido os pulmões, é facilmente dissolvido na corrente sanguínea [26].

O tolueno está presente principalmente nas colas, gasolinas, solventes, produtos de limpeza e resinas. Pessoas que estejam sujeitas à exposição prolongada do tolueno tendem a desenvolver dependência e alguns problemas de saúde [26].

Método da Análise de Gás

O método de análise de gás (ISO 12460-3) descreve a metodologia seguida para a determinação da emissão acelerada de formaldeído a partir de placas de derivados de madeira. Pode também ser adaptado a outros materiais, como orlas, revestimento de pavimentos, espumas, folhas de papel decorativo, aglomerado de partículas revestido a papel melamínico, entre outros [27].

Neste método, um provete com as dimensões $400 \times 50 \times$ espessura, em milímetros, com os bordos selados com folha de alumínio, é colocado numa câmara fechada com temperatura $(60 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$, humidade relativa inferior a 3 %, um fluxo de ar de 1 L/min e uma sobrepressão entre 1000 e 1200 Pa [1,24].

O formaldeído libertado dissolve-se no ar da câmara que passa em frascos de lavagem com água destilada que se encontram à saída da câmara. A recolha é feita de hora a hora, até atingir as quatro horas de ensaio. No fim do ensaio, a emissão de formaldeído é calculada a partir da concentração de formaldeído, do tempo de amostragem e da área exposta do provete, expressa em $[\text{mg}/\text{m}^2\text{h}]$ [1,24].

Este método é vantajoso quanto à facilidade de operação e rapidez do ensaio, mas, em contrapartida, é necessário um elevado investimento em equipamento [1,24].

Reação de acetilacetona

Esta etapa é comum aos dois métodos estudados ao longo deste estágio (método do perforador e método da análise de gás).

O teor de formaldeído do extrato aquoso é determinado por espectrofotometria utilizando o método de acetilacetona [3]. A determinação baseia-se na reação de Hantzsch.

Arthur Rudolf Hantzsch (1857-1935) realizou, em 1882, a condensação de dois equivalentes molares de acetoacetato de etilo, um equivalente molar de acetaldeído e amónia obtendo uma 1,4-diidropiridina. Frequentemente estas diidropiridinas oxidam-se espontaneamente em contato com o oxigénio molecular atmosférico resultando nas correspondentes piridinas [3].

Nesta situação específica, o formaldeído em solução aquosa reage com os iões acetato de amónio e a acetilacetona para dar origem à diacetilhidrolutidina (DDL). A DDL tem uma absorvância máxima a 412 nm. A reação é muito específica do formaldeído [3].

2.3.2. Evolução do conhecimento sobre formaldeído

No passado, a emissão de formaldeído e os produtos de derivados de madeira estavam relacionados. Esta imagem negativa advém da elevada emissão dos painéis de derivados de madeira produzidos com uma resina UF (ureia-formaldeído), muito usada em construção civil nos anos 60 e 70 em casas pré-fabricadas. A emissão de formaldeído a partir dos painéis foi detetada pois várias pessoas queixaram-se de maus cheiros e problemas de saúde [15]. Na Alemanha, o primeiro artigo que analisou este problema concluiu que, ao longo dos anos, a emissão de formaldeído vai diminuindo, isto porque o painel vai libertando formaldeído ao longo do tempo graças às condições a que se encontra, como temperaturas elevadas, humidade e fluxos de ar, até ao momento em que a humidade presente no painel deixa de ser suficiente para conseguir arrastar consigo o formaldeído. Para além disso, a partir de 1970, as emissões passaram a ser mais controladas graças a uma intervenção governamental que criou regulamentações [15].

Em comparação com as resinas ureia-formaldeído (UF), as resinas fenol-formaldeído (PF) demonstraram emitir uma menor quantidade de formaldeído livre. Isto deve-se ao

facto da reticulação polimérica nas resinas PF ser mais estável, levando-a a ser mais resistente à água e mais aderente à madeira [15]. A reticulação polimérica é um processo onde ligações covalentes interligam cadeias poliméricas entre si, produzindo polímeros de elevada massa molar.

Segundo um outro estudo, onde são comparados os diferentes métodos que avaliam a emissão de formaldeído mais usados na Europa as diferenças entre resultados dos vários métodos pode ser explicada, principalmente, pelas diferentes condições a que os painéis são submetidos em cada um deles [28].

Na Tabela 2.5. estão descritas as principais diferenças entre os métodos do perforador e o da análise de gás [29].

Tabela 2.5 Principais diferenças entre os métodos do perforador e da análise de gás [29]

	Perforador	Análise de Gás
Instrumentos	Extração com tolueno	Câmara 90-100 mm de diâmetro 4000 ± 200 mL de volume
Teor de humidade	Necessário para cálculo da emissão	Não necessário
Solução Standard	15 mg/L formaldeído	3 mg/L formaldeído
Análise	Célula de 10 mm	Célula de 50 mm

Fatores como a idade da selagem das bordas, condições a que a placa esteve sujeita antes da análise e ainda a temperatura a que o método se desenrola são alguns dos principais fatores que influenciam os resultados [28].

Após vários estudos, conseguiu-se encontrar correlações de valores limite entre métodos de análise de formaldeído, presentes na Tabela 2.6. [28].

Tabela 2.6 Limites equivalentes entre métodos de análise de formaldeído para painéis PB para JIS A 1460 [28]

Método	Resultado correspondente ao limite F****	Limite equivalente na literatura
Câmara (Europeu) (mg/m³)	0,037	0,040
Perforador (mg/100 g)	2,8	2,8

É de ter em conta que as variações em testes inter-laboratoriais são muitos maiores do que testes intra-laboratoriais, tal como é perceptível na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 Coeficiente de variação relativo a cada método [28]

	Coeficiente de variação (%)	
	Inter-laboratoriais	Intra-laboratoriais
Método do excicador	15,0	5,20
Método da câmara	16,0	6,00
Método da análise de gás	25,0	3,50

Deve ter-se em conta que estes valores atribuídos para as variações inter- e intra-laboratoriais variam consoante a literatura consultada.

Em 2000, foi realizado um estudo sobre o efeito da temperatura na emissão de formaldeído e outros compostos orgânicos voláteis, COV's, a partir de painéis de laminados, mais especificamente os chamados *laminat flooring* [30].

As temperaturas estudadas foram 23, 29 e 50 °C para dois tipos diferentes de *laminat flooring*: o tipo A, painéis de aglomerado, e o tipo B, as chamadas placas de fibras de elevada densidade (HDF). Às temperaturas de 23 e 29 °C, nenhuma das placas apresentou emissão de formaldeído e apresentaram baixa emissão de COV's. À temperatura de 50 °C, o PB apresentou elevada emissão de formaldeído e de COV's, que foi decrescendo com o tempo. Já o HDF teve emissões muito menores tanto de formaldeído como de COV's [30].

Neste estudo, Myers mostrou que o aumento da emissão de formaldeído foi exponencial em placas de aglomerados (PB) entre as temperaturas de 23 e 40 °C, concluindo-se que o aumento de temperatura faz a emissão de formaldeído aumentar.

A emissão de COV's depende do ponto de ebulição e da polaridade de certos compostos presentes na madeira. O aumento da emissão destes compostos com o aumento de temperatura é comum, mas não regra, apesar de que a emissão diminui com o tempo [30]. Em suma, a conclusão que se retira é que há *laminare flooring* que pode contaminar o ar em espaços interiores se forem expostos a elevadas temperaturas. Apesar do intervalo de temperaturas que normalmente as casas apresentam ser entre 17 e 28 °C, o chão aquecido cria condições excepcionais e que podem atingir temperaturas entre 50 e 60 °C. Quando a temperatura aumenta, processos que podem ocorrer como a difusão, desabsorção, evaporação entre outros, contribuem para uma maior emissão dos COV's e de formaldeído [30].

2.4. Limites legais e normas aplicadas

Devido aos riscos associados ao formaldeído e à exposição ao mesmo, várias organizações e países estabeleceram limites de emissão deste mesmo.

Na produção europeia os limites são apresentados pela NP EN 13986:2004+A1 2018, classificando a emissão de formaldeído em duas classes: E1 e E2 [1,31].

Os produtos exportados ou produzidos no Japão possuem limites ainda mais restritos, segundo as normas JIS A 5908 e JIS A 5905, que apresenta classes diferentes: F**, F*** e F****. A classe F**** é equivalente à classe E1 (da norma europeia) [1,31].

Para produtos exportados ou produzidos nos Estados Unidos da América os limites de emissão de formaldeído são definidos pelas normas ANSI A208.1et 2, e pelo *California Air Resources Board* (CARB). Segundo a ASTM E1333, a Fase 1 do CARB é semelhante à Classe E1 e a F**, enquanto o limite da Fase 2 é semelhante à F***. Para além de ter que seguir as normas mencionadas, os painéis de derivados de madeira e produtos de acabamento para venda e/ou utilização na Califórnia têm de ser certificados por um laboratório de certificação aprovado pelo CARB ou então aprovados como *Ultra Low Emissions Formaldehyde* (ULEF) ou *no-added formaldehyde* (NAF) [1,31].

Na Tabela 2.7. encontram-se os limites máximos de emissão de formaldeído consoante a norma e a região.

Tabela 2.8 Limites máximos de emissão de formaldeído [1,6,24] (adaptado).

Região	Normas	Método de ensaio	Classe	Tipo de Placas	Valor limite
Europa	EN 13986	EN 717-1	E2	PB, OSB e MDF (não revestidos)	$> 0,124 \text{ mg/m}^3 \text{ ar}$
		EN ISO 12460-5			$8 < \text{mg}/100 \text{ g placa seca anidra} \leq 30$
		EN 717-1		PW, SWP e LVL (não revestidos) PW, PB, OSB, MDF, LVL	$> 0,124 \text{ mg/m}^3 \text{ ar}$
		EN ISO 12460-3			$3,5 < \text{mg/m}^2 \cdot \text{h} \leq 8$
		EN 717-1	E1	PB, OSB e MDF (não revestidos)	$\leq 0,124 \text{ mg/m}^3 \text{ ar}$
		EN ISO 12460-5			$\leq 8 \text{ mg}/100 \text{ g placa seca anidra}$
		EN 717-1		PW, SWO e LVL (não revestidos) PW, PB, OSB, MDF, LVL	$\leq 0,124 \text{ mg/m}^3 \text{ ar}$
		EN ISO 12460-3			$\leq 3,5 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$
Japão	JIS A 5908 et 5905	JIS A 1460	F**		$\leq 1,5 \text{ mg/L}$
			F****		$\leq 0,5 \text{ mg/L}$
			F*****		$\leq 0,3 \text{ mg/L}$
EUA	ANSI A208.1 et 2	ASTM E1333		PB, MDF	$\leq 0,3 \text{ ppm}$
				PW	$\leq 0,2 \text{ ppm}$
	CARB	ASTM E1333	Fase 1	PB	0,18 ppm
				MDF	0,21 ppm
			Fase 2	PB	0,09 ppm
				MDF	0,11 ppm

3. Materiais e métodos

3.1. Produção de painéis

Com o intuito de analisar os parâmetros que influenciam a quantidade de formaldeído no painel, foram realizados dezoito ensaios, cada um com três repetições. Estes painéis foram produzidos com o sistema de resinas *Standard* da EuroResinas.

Os parâmetros estudados foram a massa volúmica, tempo, temperatura e pressão de prensagem.



Figura 3.1 Painéis de aglomerado de madeira.

Os painéis de derivados de madeira são constituídos por três camadas. A camada interna é constituída por partículas de madeira de maiores dimensões, enquanto a camada externa (superior e inferior) é constituída por partículas mais finas e homogêneas.

Os painéis são produzidos com a dimensão de 220 mm x 220 mm e uma espessura nominal definida de 16 mm, de acordo com as especificações pretendidas

A produção de painéis divide-se, essencialmente, em seis etapas: preparação da matéria-prima, encolagem, formação do painel, prensagem, lixagem e armazenamento/exportação.

A matéria-prima é proveniente de uma das fábricas da Sonae Arauco, onde é reduzida a partículas de madeira reciclada e posteriormente seca.

Antes de iniciar a pesagem de partículas de madeira para as camadas interna e externa é medida a humidade das partículas através de uma balança de infravermelhos. A humidade tem de ser inferior a 2 %.

3.1.1. Encolagem das Partículas de Madeira

Para a realização desta etapa, é preparado o sistema adesivo de acordo com a camada que se quer produzir. O sistema adesivo adicionado na encoladora é constituído por resina, água, catalisador e parafina. A quantidade de resina depende da quantidade de madeira. A quantidade de catalisador e de parafina depende, por sua vez, da quantidade de resina. Após isto, são então pesadas as quantidades necessárias para a produção dos painéis que serão depois levadas para a encoladora.

O aspeto das partículas antes de serem misturadas com a resina na encoladora é o mesmo que se vê na Figura 3.2.



Figura 3.2 Aspeto das partículas de uma camada interna encoladas com resina.

O equipamento onde é feita a encolagem denomina-se encoladora. As partículas de madeira são colocadas dentro do equipamento e o sistema adesivo junta-se uniformemente com a ajuda de ar comprimido que fará a resina cair sobre a madeira na forma de uma nuvem.



Figura 3.3 Encoladora piloto utilizada no processo de fabrico dos painéis.

A resina a aplicar nestes painéis é escolhida consoante o objetivo final, ou seja, para interiores é usada a resina UF (ureia-formaldeído) enquanto que as resinas PF (fenol-formaldeído) e MUF (melamina-ureia-formaldeído) são usadas quando os painéis precisam de ter resistência a elevadas condições de humidade [6].

A produção destes painéis rege-se pela norma EN 312:2010 [1] e podem adquirir certas características, como a resistência ao fogo, com a conjugação da resinas e aditivos adequados.

Após a encolagem, as partículas de madeira são colocadas numa forma com as dimensões de 200 mm x 220 mm x 80 mm.

3.1.2. Prensagem das Partículas de Madeira

A prensagem dos painéis de aglomerado de partículas foi realizada numa prensa de pratos quentes.



Figura 3.4 Prensagem dos painéis de aglomerado de madeira.

Os tempos de prensagem, temperatura dos pratos e a pressão de prensagem são controlados por computador e podem ser alterados no início de cada prensagem.

3.2. Caracterização físico-mecânica dos painéis

Os testes físico-mecânicos são feitos com o intuito de verificar se os painéis estão dentro dos parâmetros da norma NP EN 312:2009.

As tolerâncias para cada tipo de painel PB (P1 a P7) estão descritas no Anexo H.

Os painéis produzidos no CIDI são do tipo P2- placas para aplicações interiores (incluindo mobiliário) utilizadas em ambiente seco.

3.2.1. Determinação da Resistência à Tração Perpendicular às Faces de um Painel de Madeira (IB)

A resistência à tração perpendicular às faces de um painel de aglomerado de partículas de madeira é determinada de acordo com a norma NP EN 319:2002.

O ensaio de resistência à tração perpendicular às faces da placa é realizado numa máquina de ensaios, onde é colocado o provete de 50 mm x 50 mm, submetendo-o a uma força de

tração aplicada a velocidade constante até à rotura. A resistência à tração é determinada pela relação entre a carga máxima e a superfície do provete.

$$f_t = \frac{F_{m\acute{a}x}}{a \times b} \quad (3.1)$$

Onde:

f_t é a resistência à tração perpendicular às faces de cada provete [N/mm²]

$F_{m\acute{a}x}$ é a carga de rotura [N]

a é o comprimento [mm]

b é a largura do provete [mm]

Previamente, são colados dois retângulos metálicos nas superfícies do provete de maneira que as “garras” da máquina exerçam uma força perpendicular às faces do provete.

A velocidade com que é feito o ensaio é escolhida no computador.

Todos os ensaios foram realizados à velocidade de tração de 1,000 mm/min.

Na Figura 3.5. representa-se o ensaio de tração.



Figura 3.5 Ensaio de resistência à tração (IB).

3.2.2. Massa volúmica (MV)

A massa volúmica dos provetes de cada ensaio foi determinada pelo método descrito na norma NP EN 323:2002.

Os painéis são produzidos com uma massa volúmica pré-definida, mas há sempre perdas e algumas inconsistências na sua produção. Por estas razões, são sempre medidas as massas volúmicas de cada ensaio para que os resultados sejam o mais rigorosos possível. São medidas na máquina de ensaios o comprimento e largura de cada provete, bem como a sua massa. A massa volúmica é calculada através da razão da massa pelo volume de cada provete, em kg/m³.

Os provetes devem ter uma forma quadrada de 50 mm x 50 mm.

A massa volúmica, ρ [kg/m³], é calculada pela equação 3.2.

$$\rho = \frac{m}{b_1 \times b_2 \times t} \quad (3.2)$$

m é massa do provete [kg]

b₁ e b₂ são dimensões do provete [m]

t é a espessura do provete [m]

3.2.3. Arranque da Camada Superficial (ACS)

O arranque da camada superficial de cada ensaio foi determinado pelo método descrito na norma EN 311:2004.

Este ensaio é também realizado na mesma máquina de ensaios.

É colado ao provete uma estrutura para ser encaixada na garra da máquina de ensaios, como se vê na Figura 3.6.

Na Figura 3.6. representa-se o ensaio de arranque da camada superficial.



Figura 3.6 Ensaio de arranque da camada superficial.

3.2.4. Determinação do Inchamento em Espessura após Imersão em Água (IE)

O inchamento em espessura após imersão em água é obtido pelo método descrito na norma NP EN 317:2002.

O inchamento da espessura é um ensaio que consiste em medir a espessura do provete, de 50 mm x 50 mm, antes e após uma imersão de 24 horas de duração, em água, percebendo quanta água o provete absorveu e fez o mesmo inchar.

$$G_t = \frac{t_2 - t_1}{t_1} \times 100 \quad (3.3)$$

Onde:

G_t é o inchamento em espessura do provete [%]

t_1 é a espessura do provete antes da imersão [mm]

t_2 é a espessura do provete depois da imersão [mm]

As medições da espessura são realizadas na mesma máquina de ensaios.

3.2.5. Absorção de água (ABS %)

A absorção de água é calculada pelo programa da máquina de ensaios e mede a quantidade, em percentagem, de água que o provete absorveu em 24 horas de banho.

3.2.6. Determinação do Teor de Água

O procedimento para a determinação do teor de água dos provetes numa placa de aglomerados de madeira está descrito na norma NP EN 319:2002.

O teor de água é calculado a partir da razão entre a perda de massa de um provete, que é colocado na estufa à temperatura constante de $(103 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e a massa inicial do provete. A massa mínima inicial do provete deverá ser de 20 g, não sendo importante a sua forma ou dimensão.

O teor de água, H [%], é calculado pela equação 3.4.

$$H = \frac{m_i - m_f}{m_f} \times 100 \quad (3.4)$$

Onde:

m_i é a massa inicial [g]

m_f é a massa final [g]

3.3. Determinação de teor/emissão de formaldeído

3.3.1. Teor de formaldeído pelo método do perforador

O método do perforador consiste na extração do formaldeído de provetes pela ebulição de tolueno, sendo que o formaldeído fica dissolvido na água destilada presente na coluna.

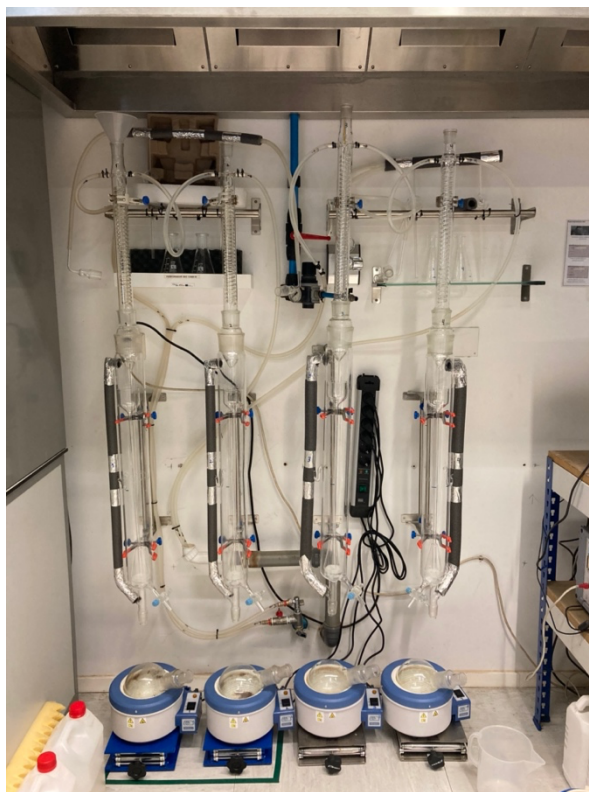


Figura 3.7 Instalação onde se efetuam ensaios do método do perforador.

Reagentes

Os reagentes usados nesta análise ao formaldeído são os seguintes [3]:

- Tolueno, sem água e sem impurezas que possam interferir com o ensaio;
- Solução de acetilacetona;
- Solução de acetato de amónio;

Procedimento

Como mencionado já neste Capítulo 3, o método do perforador consiste na extração do formaldeído por ebulição de tolueno num balão de fundo redondo, onde se encontram os provetes a analisar.

O procedimento encontra-se mais detalhadamente descrito no Anexo D.

Para começar, é necessária a determinação do teor de água [3].

A amostra, após ser retirada da estufa, deve arrefecer num exsiccador antes de ser medida a massa [3].

A extração tem uma duração de 120 minutos, sendo que estes começam a contar depois da ebulição do tolueno, que por norma demora 15 minutos. Após isto, a solução da coluna deve ser recolhida e é então realizada a determinação do formaldeído através da reação de acetilacetona [3].

3.3.2. Emissão de formaldeído pelo método de análise de gás

A câmara onde são realizadas as análises do gás para quantificação do formaldeído é a presente na Figura 3.8.



Figura 3.8 Câmara utilizada no método de análise de gás.

Procedimento

O procedimento do método de análise de gás encontra-se descrito detalhadamente no Anexo E.

Os provetes têm que ser revestidos com folha de alumínio nos bordos para que na câmara só seja emitido formaldeído pelas superfícies superior e inferior do painel, de maneira a simular o ambiente típico onde estas amostras se encontram (tampos de mesas, bancadas, portas, etc) [27].

De seguida, o provete de área conhecida é colocado no interior da câmara e dá-se início ao programa da câmara de gás que demorará 4 horas a concluir a recolha.

Assim que o programa termine, é recolhida e devidamente preparada a solução respetiva a cada hora que será, posteriormente, analisada pela reação de acetilacetona [27].

3.3.3. Reação de Acetilacetona

Esta etapa é comum a ambos os métodos estudados (perforador e análise de gás).

Para realizar esta parte do procedimento são necessários alguns reagentes. São eles:

- Solução de acetilacetona [4 mL/L]
- Solução de acetato de amónio [200 g/L];

Devem agitar-se todas as soluções antes de começar o procedimento analítico.

Retiram-se 10 mL da solução que foi retirada do perforador, com a ajuda de uma pipeta volumétrica. A solução é transferida para um balão volumétrico de 50 mL. Juntam-se 10 mL da solução de acetilacetona e outros 10 mL da solução de acetato de amónio. Deve agitar-se o balão e colocá-lo num banho a 60 °C durante 10 minutos. Após isto, colocar o balão numa tina com água fria e protegido da luz solar até o balão ficar à temperatura ambiente [3].

Determinar a absorvância desta solução a um comprimento de onda de 412 nm em relação à água destilada, utilizando um espectrofotómetro [3].

Determinar em paralelo um valor em branco com água destilada e tomá-lo em consideração aquando do cálculo do valor do perforador [3].

3.3.3.1. Análise dos resultados

Determinação do teor de água

O cálculo do teor de água, H, em % (base seca), para uma placa de derivados de madeira é dado pela equação 3.4, apresentada anteriormente [3]:

Determinação do valor de perforador

O teor de formaldeído, denominado de “valor do perforador”, é calculado, em mg de formaldeído por 100 g de placa seca anidra, segundo a fórmula [3]:

$$\text{Valor do perforador} = \frac{(A_s - A_b) \times f \times (100 + H) \times V}{m_H} \text{ mg/100 g} \quad (3.5)$$

Onde:

A_s é a absorvância da solução de extração analisada

A_b é a absorvância de uma solução com água destilada ou desmineralizada

f é o declive da curva de calibração, em miligrama por mililitro [mg/mL]

H é o teor de água de uma placa de derivados de madeira, sob a forma de fração mássica, em percentagem [%]

m_H é a massa dos provetes, em grama [g]

V é o volume do balão volumétrico (2 L)

Considera-se que o “valor do perforador” de uma placa de madeira é o valor médio dos resultados de duas extrações [3].

Os valores do perforador para aglomerados de partículas, OSB e MDF, devem ser aplicados aos painéis de derivados de madeira condicionados até um teor de água de 6,5%. No caso de aglomerados de partículas, OSB e MDF com diferentes teores de água, o valor do perforador deve ser multiplicado por um fator, F [3].

No caso dos aglomerados de partículas de madeira longas e orientadas (OSB) com diferentes teores de água (no intervalo $3\% \leq H \leq 10\%$), o valor do perforador deve ser multiplicado por um fator, F , que pode ser calculado a partir da equação 3.6. [3]:

$$F = -0,133H + 1,86 \quad (3.6)$$

No caso de aglomerado de fibras de madeira obtido por via seca (MDF) com diferentes teores de água, o valor do perforador deve ser multiplicado pelo fator F , calculado pelas equações [3]:

Para placas com teores de água no intervalo $4\% \leq H \leq 9\%$ [3]:

$$F = -0,133H + 1,86 \quad (3.7)$$

Para placas com teores de água no intervalo $H < 4\%$ e $H > 9\%$ [3]:

$$F = 0,636 + 3,12e^{(-0,346H)} \quad (3.8)$$

Determinação da emissão de formaldeído (método da análise de gás)

Para se calcular o G_i , é necessário o valor f , correspondente ao declive da curva de calibração para a solução-padrão de formaldeído. No CIDI, essa calibração é feita com a regularidade de 6 meses.

O G_i , teor de formaldeído da solução para cada hora de amostragem, em $\text{mg}/\text{m}^2\text{h}$, é calculado através da Equação 3.9:

$$G_i = \frac{(A_s - A_b) \times f \times V_b}{A_{\text{provete}}} \quad (3.9)$$

Onde:

i é a primeira, segunda, terceira e quarta hora

A_s é a absorvância da solução

A_b é a absorvância do branco

f é o declive da curva de calibração para a solução-padrão de formaldeído [mg/mL]

V_b é o volume do balão (250 mL) [mL]

A_{provete} é a área do provete ensaiado [m^2]

O G_m , também em [$\text{mg m}^{-2}\text{h}^{-1}$], é calculado pela Equação 3.10:

$$G_m = \frac{G_1 + G_2 + G_3 + G_4}{4} \quad (3.10)$$

G_m é o valor médio da análise de gás de um provete [$\text{mg m}^{-2}\text{h}^{-1}$]

$G_{1,2,3,4}$ é o valor de análise de gás referente a cada hora [$\text{mg m}^{-2}\text{h}^{-1}$]

4. Resultados e discussão

Os resultados dividem-se em três subcapítulos diferentes.

No primeiro, 4.1. estão presentes os resultados da análise da influência de alguns parâmetros na reação de acetilacetona, tais como a temperatura e tempo de banho, volume de reagentes e ainda a exposição à luz solar, isto é, degradação fotocatalítica do formaldeído.

O subcapítulo no capítulo 4.2. estão os resultados dos testes físico-mecânicos feitos aos painéis produzidos no CIDI, ou seja, ensaios da resistência à tração perpendicular às faces da placa de madeira (IB), massa volúmica (MV), arranque da camada superficial (ACS), inchamento da espessura (IE). Apresentam-se ainda os resultados das análises realizadas pelos dois métodos estudados (método do perforador e método da análise de gás).

Por último, no subcapítulo 4.3. refere-se ao desenvolvimento de uma correlação entre os dois métodos estudados para a determinação do formaldeído extraído/emitido para painéis PB e MDF.

4.1. Análise da influência de alguns parâmetros no método de acetilacetona

Para entender em que extensão as fases comuns aos métodos do perforador e da análise de gás afetam o valor final de formaldeído, foram estudadas a influência do tempo e temperatura do banho, a quantidade de reagentes e a degradação fotocatalítica da DDL. Todos estes parâmetros são da reação de acetilacetona.

Os resultados de absorvância são a média de três repetições realizadas.

O primeiro parâmetro estudado foi a temperatura do banho, ou seja, foram mantidas todas as outras variáveis: 10 mL de amostra em análise, 10 mL de solução de acetilacetona, 10 mL de solução de acetato de amónio e os 10 minutos no banho. Avaliou-se a influência das temperaturas do banho a 55, 60 e 65 °C.

Quando estes ensaios foram realizados, o declive da reta de calibração do espectrofotómetro era de 13,30 mg/mL e a absorvância do branco era de 0,055.

A concentração dos ensaios por condição é calculada pela Equação 4.1:

$$\text{Concentração formaldeído} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = f \times 10^3 (A_s - A_b) \quad (4.1)$$

Sendo:

f o declive da reta de calibração do espectrofotómetro [mg/mL]

A_s a absorvância da solução a analisar

A_b a absorvância do branco

Tabela 4.1 Influência da temperatura e tempo de banho nos valores de concentração de formaldeído

	Ensaio					
Tempo de reação (min)	10	10	10	5	10	15
Temperatura de banho (°C)	55	60	65	65	65	65
Absorvância	0,385	0,385	0,385	0,382	0,390	0,385
Concentração de Formaldeído (mg/L)	4,39	4,39	4,39	4,35	4,45	4,49

Observando os resultados das absorvâncias para as diferentes temperaturas testadas, conclui-se que são iguais. O mesmo se reflete na concentração de formaldeído de cada ensaio. Isto comprova que a alteração da temperatura do banho dentro do intervalo de 55 °C a 65 °C em nada afeta o valor final de absorvância da amostra nem da sua concentração. O tempo de banho é um parâmetro que em pouco influencia o resultado final da concentração de formaldeído.

Para conseguir melhores conclusões acerca do tempo de banho, deveriam ser feitos mais ensaios com diferentes tempos de banho, acima de 15 minutos e também abaixo de 5 minutos.

Tabela 4.2 Influência do volume de solução a analisar nos valores de concentração de formaldeído

	Ensaio		
Condições	1	2	3
Solução a analisar (mL)	8	10	12
Volume total de solução (mL)	28	30	32
Absorvância	0,329	0,390	0,490
Concentração de Formaldeído (mg/L)	3,64	4,45	5,79

Este ensaio demonstrou que quanto maior for o volume de solução a analisar, maior será a absorvância lida no comprimento de onda 412 nm. Isto era expectável, pois é nesta solução que está dissolvido o formaldeído, logo quanto mais formaldeído houver na toma, mais extensa será a reação que forma diacetilidrolutidina (DDL), proporcionando uma absorvância mais alta. Esta reação é muito específica do formaldeído.

Na Tabela 4.3 encontram-se os resultados obtidos quando o parâmetro alterado foi o volume de solução de acetilacetona.

Tabela 4.3 Influência do volume de solução de acetilacetona na concentração de formaldeído

	Ensaio		
Condições	1	2	3
Acetilacetona (mL)	8	10	12
Volume total de solução (mL)	28	30	32
Absorvância	0,410	0,390	0,366
Concentração de Formaldeído (mg/L)	4,72	4,45	4,14

Quanto maior o volume de acetilacetona presente, menor será a absorvância lida, e, consequentemente, menor a concentração de formaldeído. A explicação para esta diminuição de concentração é devido ao aumento de volume total de ensaio para ensaio, ou seja, a solução fica mais diluída, diminuindo assim a concentração de formaldeído.

Na Tabela 4.4 encontram-se os resultados referentes à alteração do volume de solução de acetato de amónio.

Tabela 4.4 Influência do volume de solução de acetato de amónio nos valores de concentração de formaldeído

	Ensaio		
Condições	1	2	3
Solução de acetato de amónio (mL)	8	10	12
Volume total de solução (mL)	28	30	32
Absorvância	0,403	0,390	0,363
Concentração de Formaldeído (mg/L)	4,63	4,45	4,10

Tal como aconteceu com o volume de solução de acetilacetona, a concentração de formaldeído foi diminuindo com o aumento da toma da solução de acetato de amónio. Isto deve-se ao aumento de volume total (28 mL, 30 mL e 32 mL, respetivamente), pois quanto mais solução de acetato de amónio é adicionado, mais diluída fica a solução. Observando os resultados que foram obtidos, não se consegue concluir que haja uma tendência.

Para o ensaio onde é estudada a influência da luz, foram preparadas novas soluções a partir da solução a analisar.

É estudada a influência da luz nestas soluções porque existe degradação fotocatalítica da DDL, ou seja, a luz interage com a DDL em solução, degradando-a, e, quando a solução for analisada por espectrofotometria, a absorvância lida não será a real.

Tabela 4.5 Influência da degradação fotocatalítica no valores de concentração de formaldeído

	Exposto à luz		Não exposto à luz	
Condições	11/11/2020	12/11/2020	11/11/2020	12/11/2020
Absorvância	0,257	0,222	0,272	0,264
Concentração de Formaldeído (mg/L)	2,69	2,22	2,89	2,78

Analisando os resultados, conclui-se que a exposição à luz é um fator a ter em conta na análise, isto porque se efetivamente a solução for exposta à luz por um dado período de tempo, a concentração vai ser diferente. Se a solução for guardada num local escuro, a variação de concentração de formaldeído, 24 horas depois, não é significativa.

4.2. Impacto dos parâmetros de produção na emissão/teor de formaldeído

No processo de produção de painéis, há diversos fatores que irão afetar o formaldeído livre, e, consequentemente, o teor/emissão do mesmo pelo painel.

Para se entender como é que alguns desses fatores afetam a emissão/extração do formaldeído, foram estudados os impactos da alteração de parâmetros como o tempo, temperatura e pressão de prensagem do painel, a quantidade de resina que é usada na preparação das camadas interna e externa e ainda a massa volúmica do painel.

Para a produção dos painéis foi utilizada o sistema de resinas El da EuroResinas.

As partículas de madeira são constituídas por cerca de 70 % de madeira verde e os restantes 30 % de reciclados (partículas de madeira previamente utilizadas e destroçadas). Para cada ensaio, foram realizadas três réplicas. Os resultados presentes nas Tabelas 4.7 a 4.11 são a média dessas três réplicas.

Todos os painéis têm uma espessura entre 13 e 20 mm.

O Ensaio 1 é apresentado em todas as tabelas por ser o ensaio *standard*, ou seja, massa volúmica target de 650 kg/m³, tempo de prensagem de 88 segundos a 190 °C.

4.2.1. Massa volúmica do painel

Para este estudo foram realizados quatro ensaios, com massas volúmicas *target* de 650, 675, 700 e 725 kg/m³.

Todos os valores de formaldeído pelo método do perforador apresentados nas Tabelas 4.6 a 4.10 correspondem ao valor corrigido de formaldeído pelas Equações 3.6 a 3.8 presentes no subcapítulo 3.3.3.

Os resultados dos testes físico-mecânicos também se apresentam na Tabela 4.7.

Tanto o tempo como a temperatura de prensagem foram mantidas constantes nestes quatro ensaios. Foram, respetivamente, 88 segundos e 190 °C.

Tabela 4.6 Resultados de testes físico-mecânicos e conteúdo de formaldeído para os painéis preparados com diferentes massas volúmicas

	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4
Massa volúmica target (kg/m³)	650	675	700	725
Massa volúmica obtida (kg/m³)	653	642	672	699
Resistência interna (N/m²)	0,53 ± 0,05	0,54 ± 0,06	0,51 ± 0,05	0,61 ± 0,07
Arranque superficial (N/m²)	0,62 ± 0,04	0,69 ± 0,02	0,58 ± 0,06	0,66 ± 0,06
Inchamento em espessura 24h (%)	23,23 ± 1,00	25,60 ± 0,50	26,03 ± 1,40	26,93 ± 0,20
Teor de Água (%)	6,90	6,90	6,90	6,80
Teor de Formaldeído (mg/100 g)	7,00	6,40	6,50	6,50
Emissão de Formaldeído (mg m⁻² h⁻¹)	5,50	4,90	3,50	3,70

Analisando os resultados, existem várias conclusões que se podem obter.

Primeiramente, nas massas volúmicas, apenas o Ensaio 1 conseguiu, não só atingir a massa volúmica *target*, como ultrapassá-la em 3 kg/m³. O mesmo não aconteceu com os restantes três ensaios, pois nenhum conseguiu atingir a massa volúmica *target*, sendo que o Ensaio 2 obteve uma massa volúmica mais baixa do que a do Ensaio 1.

Esperava-se que, com o aumento da massa volúmica, a emissão de formaldeído descesse porque o painel será mais comprimido. Isto não é perceptível nos resultados, mas pode dever-se a desvios nas massas volúmicas.

Para painéis PB do tipo P2, a norma EN 319 define que a resistência interna (que na norma lê-se resistência à tração perpendicular às faces da placa) tem de ser superior a 0,35 N/m². Neste aspeto, todos os ensaios foram aprovados.

Quanto à resistência à tração superficial da placa, regido pela norma EN 311, deve ser no mínimo de 0,80 N/m², nenhum painel conseguiu atingir este valor, e, portanto, neste ensaio físico-mecânico não seriam aprovados.

Tendo em conta os respetivos desvios-padrão, os Ensaios 1, 2 e 3 obtiveram uma resistência interna igual. Apenas o Ensaio 4 obteve uma resistência diferente e mais elevada, o que se pode dever à massa volúmica.

Os ensaios de arranque superficial, em todos os quatro da Tabela 4.6, considerando o desvio-padrão, são idênticos, não tendo a massa volúmica afetado significativamente o resultado.

Já no inchamento em espessura, os valores com desvio-padrão são, ainda assim, diferentes, podendo-se concluir que a massa volúmica é um fator que afeta este ensaio físico-mecânico.

4.2.2. Tempo de prensagem

Os ensaios 1, 5 e 6 foram testados a diferentes tempos de prensagem, respetivamente 88, 80 e 96 segundos. A temperatura de prensagem foi mantida a 190 °C e massa volúmica target de 650 kg/m³

Os resultados dos ensaios físico-mecânicos e do conteúdo de formaldeído estão presentes na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 Resultados de testes físico-mecânicos e conteúdo de formaldeído para os diferentes tempos de prensagem estudados

	Ensaio 5	Ensaio 1	Ensaio 6
Tempo de prensagem (s)	80	88	96
Massa volúmica obtida (kg/m³)	637	653	651
Resistência interna (N/m²)	0,57±0,03	0,53±0,05	0,58±0,04
Arranque superficial (N/m²)	0,76±0,07	0,62±0,04	0,47±0,12
Inchamento em espessura 24h (%)	22,03±1,50	23,23±1,00	23,03±0,30
Teor de Água (%)	8,00	6,90	7,00
Formaldeído por método do perforador (mg/100g)	6,00	7,00	6,80
Formaldeído por método da análise de gás (mg m⁻² h⁻¹)	5,30	5,50	5,10

Ao dar mais tempo ao ciclo de prensagem, o esperado é que a emissão/teor de formaldeído seja menor. Isto deve-se ao facto de que com mais tempo de prensagem, mais humidade é retirada do painel e, por isso, menos humidade tiveram os painéis quando foram submetidos aos ensaios de formaldeído, e, conseqüentemente, menos formaldeído será arrastado.

Pela leitura dos resultados na Tabela 4.7, tal não se verifica, mas é preciso ter em conta que a massa volúmica target era de 650 kg/m³ e que houve variações nos três ensaios e que estes não possuem todos a mesma massa volúmica. Isto pode refletir-se nos resultados

finais de formaldeído porque a quantidade de madeira e sistema adesivo presente em cada amostra analisada não é a mesma.

Quanto aos testes físico-mecânicos, todos os ensaios foram aprovados no teste da resistência interna, mas nenhum conseguiu atingir os $0,80 \text{ N/m}^2$ no teste de arranque superficial, e, portanto, não passaram neste teste, à exceção do Ensaio 5 que, tendo em conta o desvio-padrão, está acima de $0,80 \text{ N/m}^2$.

Analisando os resultados do ensaio da resistência interna verifica-se que o tempo de prensagem não é um fator que afete o ensaio, pois, tendo em conta os desvios-padrão, são todos dentro do mesmo intervalo.

Por último, os ensaios físico-mecânicos do inchamento em espessura apresentaram valores dentro do mesmo intervalo de resultados (tendo em conta o desvio-padrão de cada um).

4.2.3. Temperatura de prensagem

As temperaturas de prensagem analisadas foram três, sendo elas 180, 190 e 200 °C.

Os resultados estão presentes na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 Resultados de testes físico-mecânicos e conteúdo de formaldeído para as diferentes temperaturas de prensagem

	Ensaio 7	Ensaio 1	Ensaio 8
Temperatura de prensagem (°C)	180	190	200
Massa volúmica obtida (kg/m^3)	635	653	637
Resistência interna (N/m^2)	$0,56 \pm 0,04$	$0,53 \pm 0,05$	$0,47 \pm 0,06$
Arranque superficial (N/m^2)	$0,66 \pm 0,00$	$0,62 \pm 0,04$	$0,70 \pm 0,09$
Inchamento em espessura 24h (%)	$21,03 \pm 2,20$	$23,23 \pm 1,00$	$20,56 \pm 0,90$
Teor de Água (%)	7,40	6,90	4,50
Formaldeído por método do perforador ($\text{mg}/100 \text{ g}$)	9,10	7,00	8,30
Formaldeído por método da análise de gás ($\text{mg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	5,30	5,50	5,10

Ao analisar os resultados obtidos nos Ensaios 1, 7 e 8, conclui-se que a temperatura a que é feita a prensagem do painel é um fator importante a ter em conta no processo quando o objetivo é avaliar o formaldeído, não tanto pelo formaldeído emitido ($5,30$, $5,50$ $5,10 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{h}$ respetivamente), mas sim pela diferença observada nos valores do perforador ($9,10$, $7,00$ e $8,30 \text{ mg}/100 \text{ g}$, respetivamente).

O esperado era que quanto maior a temperatura de prensagem, maior o formaldeído libertado, e, como consequência, menor o formaldeído a ser emitido na análise de gás.

Mais uma vez, a resistência interna foi um dos ensaios físico-mecânicos que não foi afetado pela temperatura de prensagem, pois os Ensaios 1, 7 e 8 obtiveram valores semelhantes. A conclusão é a mesma para o arranque superficial.

Os resultados dos Ensaios 1, 7 e 8, quanto ao inchamento em espessura de 24 h, é possível concluir que à medida que a temperatura aumenta, menor é o inchamento em espessura.

4.2.4. Pressão de prensagem

Foram estudadas três pressões de prensagem diferentes de forma a entender como é que este fator afeta o conteúdo de formaldeído dos painéis.

As pressões foram 40, 45 e 50 bar para os ensaios 9, 1 e 10, respetivamente.

Tabela 4.9 Resultados de testes físico-mecânicos e conteúdo de formaldeído para as diferentes pressões de prensagem

	Ensaio 9	Ensaio 1	Ensaio 10
Pressão de prensagem (bar)	40	45	50
Massa volúmica obtida (kg/m³)	645	653	650
Resistência interna (N/m²)	0,57±0,03	0,53±0,05	0,51±0,01
Arranque superficial (N/m²)	0,70±0,06	0,62±0,04	0,66±0,01
Inchamento em espessura 24h (%)	21,83±1,20	23,23±1,00	23,00±0,90
Teor de Água (%)	7,20	6,90	7,20
Formaldeído por método do perforador (mg/100 g)	6,60	7,00	6,80
Formaldeído por método da análise de gás (mg m⁻² h⁻¹)	5,00	5,50	4,70

A pressão de prensagem é também um fator importante que influencia o valor de formaldeído extraído/emitido, mas menos importante nos resultados dos testes físico-mecânicos da resistência interna, arranque superficial e de inchamento de espessura em 24 horas.

Todos os ensaios obtiveram uma resistência interna superior a 0,35 N/m², mas nenhum atingiu o valor de 0,80 N/m² para o arranque da camada superficial.

O esperado seria que com o aumento de pressão de prensagem menos formaldeído seria emitido/extraído, isto porque o painel estando mais compacto, mais difícil é de a humidade sair e retirar consigo o formaldeído. Isto acontece apenas com o formaldeído

emitido e não com o formaldeído extraído dos ensaios. O que pode estar a influenciar estes valores é a massa volúmica. Tendo em conta que no Ensaio 9 a massa volúmica foi de 645 kg/m^3 e a pressão de 40 bar e que no Ensaio 10 tem-se uma massa volúmica superior, de 650 kg/m^3 a pressão de 50 bar, o Ensaio 10 terá uma menor emissão porque como a pressão de prensagem foi superior, mais humidade foi retirada na fase da prensagem.

No Ensaio 1 tem-se um teor de formaldeído superior aos dos Ensaios 10 e 9 porque apresenta massa volúmica maior.

4.2.5. Quantidade de resina nas camadas interior e exterior

Foi também estudada a influência da quantidade de resina (F_x) nas camadas interior (CI) e exterior (CE), mantendo-se a temperatura de prensagem a 190°C , tempo de prensagem 88 segundos e pressão de prensagem 45 bar.

Tal como dito anteriormente, a resina utilizada em todos os ensaios foi o sistema de resinas *standard* da EuroResinas para a produção de painéis PB.

Tabela 4.10 Resultados de testes físico-mecânicos e conteúdo de formaldeído para as diferentes quantidades de resina nas CE e CI

	Ensaio 11	Ensaio 1	Ensaio 12	Ensaio 13	Ensaio 14	Ensaio 15	Ensaio 16	Ensaio 17	Ensaio 18
Fx CE	8,50	8,50	8,50	8,00	8,00	8,00	9,00	9,00	9,00
Fx CI	5,50	6,00	6,50	5,50	6,00	6,50	5,50	6,00	6,50
RM F/U equivalente	1,063	1,068	1,072	1,071	1,066	1,076	1,069	1,065	1,060
Massa volúmica obtida (kg/m³)	576	653	626	636	612	653	643	660	625
Resistência interna (N/m²)	0,03±0,01	0,53±0,05	0,41±0,08	0,26±0,00	0,39±0,03	0,46±0,06	0,44±0,03	0,32±0,01	0,37±0,02
Arranque superficial (N/m²)	0,31±0,02	0,62±0,04	0,61±0,01	0,71±0,05	0,80±0,03	0,75±0,02	0,86±0,03	0,64±0,06	0,65±0,05
Inchamento em espessura 24h (%)	32,17±0,30	23,23±1,00	27,37±0,80	34,07±1,00	33,20±0,50	29,03±0,70	32,57±1,60	36,30±1,90	27,57±1,10
Teor de Água (%)	7,00	6,90	6,70	7,50	7,40	7,80	7,00	7,40	7,80
Formaldeído por método do perforador (mg/100 g)	6,00	7,00	6,10	5,80	6,90	6,60	5,90	5,60	6,60
Formaldeído por método da análise de gás (mg m⁻² h⁻¹)	5,00	5,50	5,20	5,70	5,20	6,20	4,90	5,20	6,10

Analisando os resultados presentes na Tabela 4.10, é difícil encontrar uma tendência entre o teor/emissão de formaldeído e as diferentes quantidades de resina nas camadas interna e externa.

O esperado é que quanto maior a razão molar (RM) F/U equivalente maior será o formaldeído quer seja por emissão, quer por teor.

A camada externa é mais compacta do que a camada interna, e, por isso, teoricamente a emissão será menor, mas como a camada interna está protegida pela fita de alumínio, de maneira a simular o seu ambiente normal, a emissão será majoritariamente da camada externa.

Para uma melhor percepção de tendências nos resultados apresentados na Tabela 4.10, os dados foram agrupados e encontraram-se duas tendências representadas na Figura 4.1.

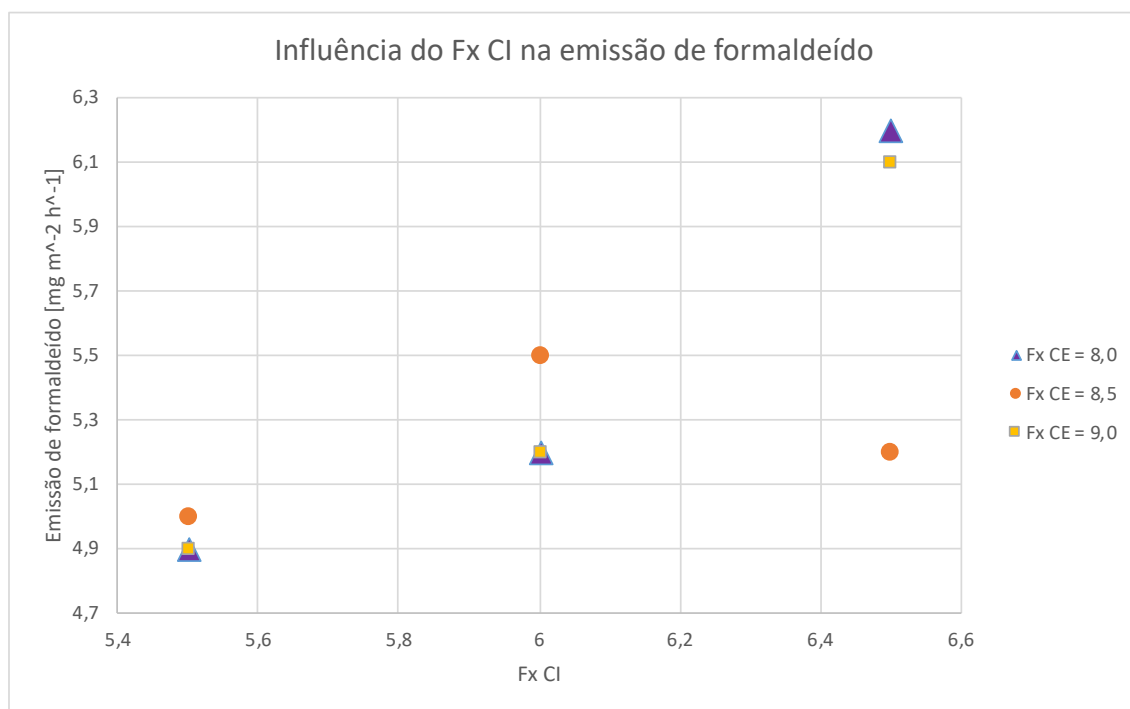


Figura 4.1 Influência da quantidade de resina na camada interna na emissão de formaldeído.

Na Figura 4.1. pode observar-se a mesma tendência para os ensaios quando a quantidade de resina na CE foi de 8,0 e 9,0.

Era esperado que, quanto maior a quantidade de resina na CI, maior seria a emissão de formaldeído, o que acontece nas duas situações descritas porque ao longo das quatro horas de ensaio, o painel vai, gradualmente, aumentando de temperatura, o que faz com que a humidade saia e arraste consigo formaldeído apenas através das superfícies, pois as laterais estão seladas por fita de alumínio.

Também se pode concluir que quanto maior o teor de água de um painel, maior será a emissão/teor de formaldeído, isto porque a humidade arrasta consigo o formaldeído presente no painel.

Apenas três dos oito ensaios não atingiram uma resistência interna de $0,35 \text{ N/m}^2$ (Ensaaios 11, 13 e 17), mas apenas dois (Ensaaios 14 e 16) atingiram o valor mínimo de $0,80 \text{ N/m}^2$ para o arranque da camada superficial.

Dos Ensaaios 12 a 18 também não se verifica uma tendência nos resultados da resistência interna nem nos de arranque superficial.

O Ensaio 11 obteve valores de resistência interna e de arranque superficial muito fora do esperado porque aquando da produção desta série, visualmente notava-se que o painel

não estava bem prensado e que iria afetar alguns dos resultados obtidos, até porque foi o único ensaio que obteve massa volúmica abaixo de 600 kg/m³.

No geral, os inchamentos em espessura também variaram muito entre si, isto pode dever-se tanto à massa volúmica como à quantidade de resina das camadas interna e externa.

4.3. Desenvolvimento de uma correlação entre os métodos do perforador e análise de gás para determinação do teor/emissão do formaldeído

Para se conseguir analisar os resultados obtidos dos painéis de PB e MDF, foi necessário perceber e estudar possíveis classificações dentro das amostras analisadas.

Concluiu-se que a melhor forma de analisar os resultados seria consoante duas características importantes:

- O tipo de painel, isto é, se se trata de PB ou MDF;
- A classe em que este se encontra: E1, E0.5, CARB II ou JIS.

Os ensaios foram realizados simultaneamente pelo método da análise de gás como também pelo método do perforador, de maneira a obter resultados do mesmo painel pelos dois métodos, conseguindo assim comparar os seus resultados e criando uma correlação entre eles.

Para se obterem melhores correlações, a classificação dos painéis quanto à legislação foi agregada no mesmo gráfico.

4.3.1. Painéis PB com espessuras entre 8 mm e 30,2 mm, E1 e CARB II

Uma das correlações encontradas foi em painéis PB com espessuras compreendidas entre 8 e 30,2 mm, classificados como E1 ou CARB II.

Considerando esta gama de espessuras, foram analisados dezanove painéis, representados na Figura 4.1.

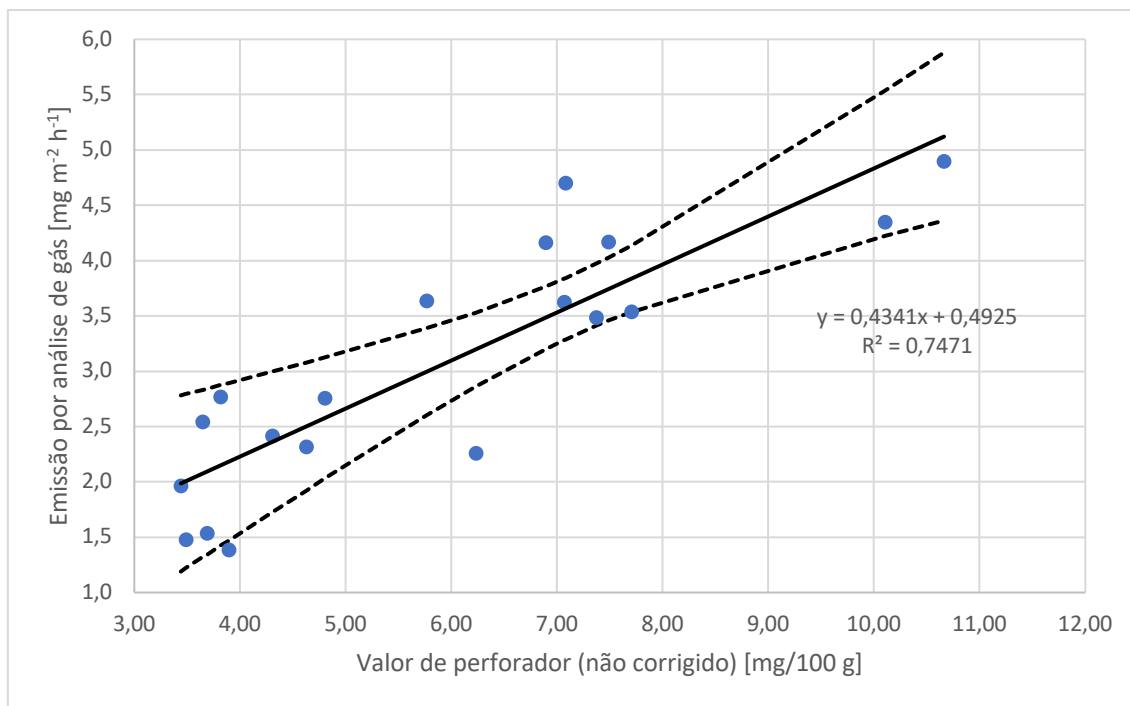


Figura 4.2 Painéis PB com espessuras entre 8 e 30,2 mm, E1.

A correlação obtida foi $y = 0,4341x + 0,4925$, onde x é o valor de perforador (não corrigido) em mg/100 g, e y é a emissão de formaldeído pela análise de gás em $\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$.

O coeficiente de determinação é de 0,7471, o que significa que em 1000 amostras analisadas, cerca de 747 dessas amostras obtêm valores aceites e estarão dentro do intervalo de confiança.

O valor de R^2 pode ser interpretado como a proporção da variação em y que pode ser atribuída à variação em x , sendo o valor quadrado do coeficiente de correlação.

Dos dezanove ensaios feitos, seis encontram-se fora do intervalo de confiança de 95 %.

Para que a correlação fosse mais fiável, seriam necessárias mais amostras para determinação pelos dois métodos de análise de formaldeído, e, a partir daí, obter uma correlação mais fidedigna.

4.3.2. Painéis MDF com espessuras entre 3,3 mm e 22 mm, E1 e CARB II

Esta correlação abrange um intervalo de espessuras entre 3,3 mm e 22 mm. Este intervalo foi escolhido pois não foi possível analisar muitas amostras MDF vindas das fábricas da Sonae Arauco. Contudo, são apresentados doze resultados.

A Figura 4.2. representa a correlação encontrada para este intervalo de espessuras para painéis MDF classificados como E1 e CARB II.

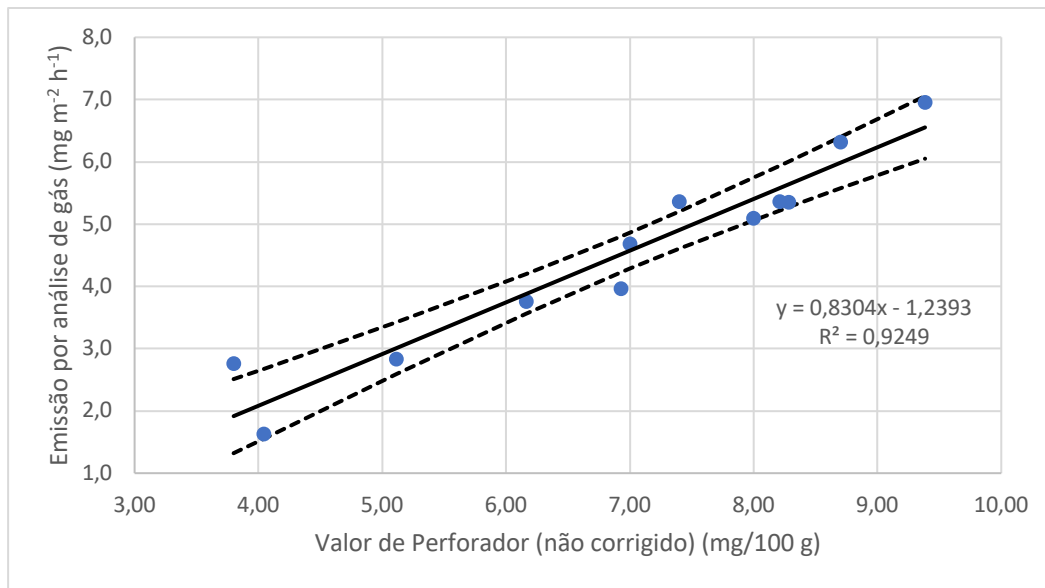


Figura 4.3 Correlação para painéis MDF com espessuras entre 3,3 e 22 mm, E1 e CARB II.

A correlação encontrada, onde x é o valor de perforador (mg/100 g) e y corresponde à emissão por análise de gás (mg m⁻² h⁻¹), foi $y=0,8304x-1,2393$.

O coeficiente de determinação é de 0,9249, o que estatisticamente significa que em 1000 amostras, cerca de 925 dessas amostras terão resultados confiáveis porque estarão dentro do intervalo de confiança.

Foi analisado, para um intervalo de confiança de 95 % e um erro de 5 %, a correlação da Figura 4.3. e pode observar-se que três pontos estão fora do intervalo de confiança. Os restantes estão dentro do intervalo, o que significa que são valores aceitáveis tendo em conta a correlação obtida.

Deveriam, ainda assim, ser analisadas mais amostras vindas das fábricas Sonae Arauco para se conseguir reduzir o intervalo de espessuras das amostras, de maneira a ser possível encontrar correlações mais assertivas para menores intervalos de espessura.

5. Conclusão

Os objetivos desta dissertação eram encontrar uma correlação entre os métodos do perforador e da análise de gás, que determinam o teor/remissão de formaldeído respectivamente, tanto para painéis PB como MDF.

Tanto o método do perforador como o da análise de gás usam, para a determinação do formaldeído em solução aquosa, a reação de acetilacetona, pelo que foi feito um estudo do impacto das variáveis processuais relevantes.

Foi ainda estudada a produção de painéis de aglomerado de madeira para compreender em que extensão parâmetros como tempo, temperatura e pressão de prensagem, densidade do painel e quantidade de resina (Fx) nas camadas interna e externa (CI e CE, respectivamente) poderiam afetar a emissão/teor de formaldeído.

Relativamente ao impacto das variáveis processuais do método de acetilacetona, parâmetros como o tempo e temperatura do banho, degradação fotocatalítica do diacetilidrolutidina (DDL) e volume de soluções foram analisados, concluindo que o tempo e temperatura do banho não são fatores determinantes na concentração de formaldeído. Já o volume das soluções de acetilacetona, acetato de amónio e solução a analisar afetam os valores de concentração final de formaldeído.

A influência da exposição à luz é também um fator importante, pois este degrada a DDL, composto que é lido ao comprimento de onda de 412 nm e reflete o valor da concentração de formaldeído. As soluções devem ser analisadas assim que possível. Caso haja necessidade de as armazenar, o armazenamento deve ser feito num local protegido de luz. Para além disto, esta tese tinha como objetivo o estudo de várias condições operatórias no processo de produção de painéis que pudessem influenciar a emissão/teor de formaldeído.

Fatores como a massa volúmica do painel, tempo, temperatura e pressão de prensagem e ainda a quantidade de resina foram testados de maneira a entender qual o seu impacto no valor final de formaldeído.

A massa volúmica é um parâmetro que influencia diretamente a emissão/teor de formaldeído porque quanto maior a massa volúmica, mais compacto o painel será, emitindo menos formaldeído.

Ao dar mais tempo ao ciclo de prensagem, o esperado é que a emissão/teor de formaldeído seja menor. Isto deve-se ao facto de que com mais tempo de prensagem, mais humidade é retirada do painel e, por isso, quando os painéis são submetidos aos ensaios de determinação de formaldeído, menos humidade estes terão para arrastar o mesmo.

Quanto à temperatura de prensagem, espera-se que com o seu aumento, mais humidade seja eliminada na fase de prensagem, e, por isso, menos formaldeído terá o painel aquando da análise da emissão/teor de formaldeído.

Quando o parâmetro de produção de painéis analisado é a pressão de prensagem, é esperado que a emissão/teor de formaldeído decresça com o aumento da pressão porque o painel estará mais condensado, o que dificulta a saída de humidade (arrastando formaldeído).

Por último, foi analisada a influência da quantidade de resina nas camadas interna e externa do painel. Era esperado que, quanto maior a quantidade de resina na CI, maior seria a emissão de formaldeído. Quando a Fx CE foi de 8,0 e 9,0, os resultados foram ao encontro ao esperado, isto porque ao longo das quatro horas de ensaio, o painel aumenta gradualmente de temperatura, o que faz com que a humidade saia e arraste consigo formaldeído.

Concluiu-se que todos os fatores estudados têm influência no valor da emissão/teor de formaldeído, mas não influenciam todos os ensaios físico-mecânicos feitos. Para melhor entender como estes parâmetros da produção podem afetar a emissão/teor de formaldeído, deviam ser realizados novos ensaios.

O objetivo principal desta dissertação de mestrado passava por correlacionar dois métodos distintos: método do perforador, que avalia o formaldeído extraído, e o método da análise de gás, que avalia o formaldeído emitido pelo painel. Este objetivo foi cumprido com duas correlações, ambas apresentadas com um intervalo de confiança de 95 %, onde y é o valor de formaldeído obtido por análise de gás ($\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$) e x é o valor de perforador ($\text{mg}/100 \text{ g}$):

- Para painéis PB a correlação é $y=0,4341x+ 0,492$ e o coeficiente de correlação é de 0,7471, sendo que seis dos dezanove resultados se encontram fora do intervalo de confiança.
- Para painéis MDF, a correlação encontrada foi $y=0,8304x-1,2393$ e o coeficiente de determinação é de 0,9249, tendo três resultados de um total de doze, fora do intervalo de confiança.

Para se obter melhores correlações, teriam de ser feitas mais análises a painéis PB e MDF de diferentes espessuras.

Em suma, ao longo de dez meses de estágio, foi desenvolvido um trabalho com objetivos definidos que foram cumpridos, mesmo com a situação pandémica que atravessámos.

6. Sugestão de trabalhos futuros

Para que sejam encontradas mais e melhores correlações entre os dois métodos abordados, é importante e necessário analisar um maior número de amostras vindas das fábricas, principalmente painéis de MDF (apenas foram analisadas doze amostras) pois foram as que de menor quantidade foram analisados.

Quanto aos testes físico-mecânicos, os valores são muito influenciados pela qualidade das partículas de que são feitos os painéis. Para melhorar a resistência interna e a resistência ao arranque superficial, sugere-se que seja feita uma melhor triagem das partículas de madeira, de maneira que estas tenham menos impurezas (principalmente plásticos).

Uma sugestão em contexto diferente, é o tratamento e reaproveitamento das soluções, isto é, a preparação de uma solução pelo método do perforador gasta, em média, dois litros de água destilada. Depois da reação de acetilacetona, onde são gastos apenas 20 mL (10 mL para limpar a pipeta e 10 mL para preparar a solução) dos 2000 mL de solução, fica-se com um volume elevado de solução que não servirá para mais nada.

Sugere-se que esta solução de formaldeído, seja tratada e reaproveitada para outras utilidades no laboratório, de maneira a poupar o ambiente e também a necessidade de água para se destilar.

Referências bibliográficas

- [1] A. C. Pinto Gonçalves, “Desenvolvimento de uma correlação entre o método do perforador e o método de análise de gás para determinação do teor/emissão de formaldeído.” FEUP 2020.
- [2] “List of Classifications – IARC Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans.” <https://monographs.iarc.fr/list-of-classifications> (accessed Jan. 18, 2021).
- [3] NP EN ISO 12460-5:2017, “Placas de derivados de madeira - Determinação do teor de formaldeído - Parte 5: Método de extração (dito método do perforador) (ISO 12460-5:2015),” pp. 1–21, 2017.
- [4] S. Arauco, “quem-somos_2455 @ www.sonaearauco.com,” 2020.
https://www.sonaearauco.com/pt/empresa/quem-somos_2455.html (accessed Oct. 28, 2020).
- [5] R. Alvim, “O ambiente na ZILS, EuroResinas,” 2016.
https://www.globalparques.pt/folder/galeria/ficheiro/58_Apresentação Euroresinas - O Ambiente na ZILS - 2016.11.08 VF_hyutr6b4sm.pdf (accessed Jan. 18, 2021).
- [6] C. H. Peixoto Gonçalves, “Preparation of amino resins and their impact on the production of wood-based panels,” FEUP, UA, 2019.
- [7] Paiva, Nádia Tatiana Neto de, “Development of resins with very low formaldehyde emissions.” FEUP, (accessed May 28, 2021)
- [8] I. P. da Qualidade, *Aglomerado de partículas de madeira. Especificações*. Portugal, 2009, p. 22.
- [9] S. Arauco, “MDF.” https://www.sonaearauco.com/pt/produtos/core-e-technical/mdf_518.html (accessed Jan. 09, 2021).
- [10] E. Standard, *EN 622-5*. 2009.
- [11] “EN 300 | APAwood - Europe.” <https://apawood-europe.org/official-guidelines/european-standards/individual-standards/en-300/> (accessed May 28, 2021).
- [12] “OSB.” https://www.sonaearauco.com/pt/produtos/core-e-technical/osb-ecoboard_519.html (accessed Jan. 09, 2021).
- [13] F. J. Celestino Silva, “Caracterização de resinas ureia-formaldeído,” FEUP, 2008.

- [14] N. T. N. de Paiva, “Desenvolvimento de uma resina ureia-formaldeído de baixa emissão de formaldeído fortificada com melamina,” FEUP, 2010.
- [15] T. Salthammer, S. Mentese, and R. Marutzky, “Formaldehyde in the indoor environment,” *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 4, pp. 2536–2572, 2010, doi: 10.1021/cr800399g.
- [16] A. Bono, K. B. Yeo, and N. J. Siambun, “Melamine–Urea–Formaldehyde (MUF) Resin: The Effect of the Number of Reaction Stages and Mole Ratio on Resin Properties,” *J. Teknol.*, no. July 2016, 2012, doi: 10.11113/jt.v38.508.
- [17] A. Pizzi, K. Mittal, and A. Pizzi, *Phenolic Resin Adhesives*, no. August 2003. 2003.
- [18] B. D. Park, B. Riedl, Yoon Soo Kim, and W. T. So, “Effect of synthesis parameters on thermal behavior of phenol-formaldehyde resol resin,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 83, no. 7, pp. 1415–1424, 2002, doi: 10.1002/app.2302.
- [19] L. H. Carvalho, “Formaldehyde Emissions from Wood-Based Panels -Testing Methods and FORMALDEHYDE EMISSIONS FROM WOOD - BASED PANELS - TESTING METHODS AND INDUSTRIAL PERSPECTIVES,” no. October, 2012.
- [20] “O que é formaldeído e como evitar seus perigos.” <https://www.ecycle.com.br/2105-formaldeido> (accessed Jan. 04, 2021).
- [21] “Formaldehyde and Cancer Risk - National Cancer Institute.” <https://www.cancer.gov/about-cancer/causes-prevention/risk/substances/formaldehyde/formaldehyde-fact-sheet> (accessed Jan. 02, 2021).
- [22] H. R. Gerberich, “Formaldehyde. In J.I. Kroschwitz & M. Howe-Grant (Ed.),” *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, pp. 929–951, 2004.
- [23] E. Roffael, B. Johnsson, and B. Engström, “On the measurement of formaldehyde release from low-emission wood-based panels using the perforator method,” *Wood Sci. Technol.*, vol. 44, no. 3, pp. 369–377, 2010, doi: 10.1007/s00226-010-0355-1.
- [24] A. Raquel Alexandrino Lopes “Influência da matéria-prima nas emissões/teor de formaldeído de aglomerados de madeira.” FEUP, (Accessed Jan. 31, 2021)
- [25] “Tolueno: presente em esmaltes e tintas, substância é neurotóxica.” <https://www.ecycle.com.br/2205-tolueno> (accessed Jan. 04, 2021).

- [26] L. M. Forster, M. Tannhauser, and S. L. Tannhauser, "Toxicology of toluene: aspects related to its abuse," *Rev. Saude Publica*, vol. 28, no. 2, pp. 167–172, 1994, doi: 10.1590/s0034-89101994000200011.
- [27] N. P. E. N. Iso, "Determinação da emissão de formaldeído (ISO 12460-3:2015)," p. 17, 2018.
- [28] M. Risholm-Sundman, A. Larsen, E. Vestin, and A. Weibull, "Formaldehyde emission- Comparison of different standard methods," *Atmos. Environ.*, vol. 41, no. 15, pp. 3193–3202, 2007, doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.10.079.
- [29] R. Magalhães, "WOOD-BASED PANELS," (internal report), 2019.
- [30] R. Wiglusz, I. Jarnuszkiewicz, and B. Igielska, "Building and Environment, Volume 37, Issue 1, January 2002Building and Environment, Volume 37, Issue 1, January 2002, Pages 41-44Building and Environment, Volume 37, Issue 1, January 2002, Pages 41-44, Pages 41-44.pdf," vol. 37, pp. 41–44, 2002.
- [31] E. Athanassiadou and M. Ohlmeyer, "Emissions of formaldehyde and VOC from wood-based panels," in *Performance in use and new products of wood based composites*, 2009, pp. 219–240.
- [32] "Câmara para teste de emissão de formaldeído | Simplewell."
<http://swtestmachine.com.br/1-8-formaldehyde-emission-chamber.html> (accessed Mar. 17, 2021).
- [33] "Dessecador completo (Fundo, Tampa e Luva), 2 litros, diâmetro de 160mm, mod.: 76335L00160 (Vidrolabor) - DSYSLAB - Produtos para Laboratórios, Clínicas e Hospitais."
<https://www.dsylab.com.br/vidrarias/dessecadores/dessecador-de-vidro/dessecador-completo-fundo-tampa-e-luva-2-litros-diametro-de-160mm-mod-76335L00160-vidrolabor> (accessed Mar. 17, 2021).
- [34] "Particleboard | Madiplac - Madeira e Derivados."
<https://madiplac.pt/en/particleboard/> (accessed Mar. 17, 2021).
- [35] "MDF." <https://banema.pt/pt/produtos/paineis-de-madeira/mdf/mdf-standard/> (accessed Mar. 22, 2021).
- [36] AGEPAN, "Aglomerado de partículas de madeira longas e orientadas OSB," vol. 2, no. mm, p. 2013, 2013.

- [37] Bolognesi, Lúcio “Quantificação de formaldeído em extrato aquoso obtido da emissão de painéis de madeira por espectrofotometria acoplada à injeção em fluxo.”, Universidade Federal do Paraná, (accessed March 17, 2021)

Anexos

A. Método da Câmara

O método da Câmara, que se rege pela norma EN 717-1: 2004, é o método que mais se aproxima da verdadeira emissão de formaldeído, isto porque a amostra é testada sob condições reais do interior de uma casa [24].

É usada uma câmara de aço ou vidro que pode ter vários volumes: 12 m³, 1 m³ ou 225 L. A amostra é colocada no interior da câmara que se encontra 23 °C, com 45 % de humidade relativa (RH) e uma taxa de renovação de ar de 1 h⁻¹ [24].

O ar é recolhido em frascos de lavagem, à saída da câmara, que contêm água. Esta água irá absorver o formaldeído que vem arrastado na corrente de ar [24].

O teor de formaldeído é determinado pelo método da acetilacetona e a duração do ensaio é variável consoante a concentração. Se a concentração de formaldeído decrescer menos de 5 % nos últimos quatro dias do ensaio, então este terá uma duração de 10 dias. Se isto não acontecer, o ensaio prossegue até um máximo de 28 dias [24].

Na Figura A.1 está um exemplo de uma câmara utilizada no método da câmara [32].



Figura A.1 Exemplo de câmara utilizada no método da câmara [32].

B. Método do Exsicador

O método do exsicador de maior relevância é baseado na norma japonesa JIS A 1460 e determina o formaldeído que é emitido pela amostra [24].

É dos métodos mais económicos, mas tem uma desvantagem associada, isto é, os provetes do ensaio devem ser acondicionados a $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e uma humidade relativa de $(65 \pm 5) \%$ até atingirem massa constante, o que pode levar vários dias. Um ensaio é realizado com provetes com uma área total máxima de 1800 cm^2 , dispostos numa superfície metálica, colocada em cima de uma rede de aço inoxidável. As amostras são encaixadas numa estrutura metálica que é colocada dentro do exsiccador em cima de uma rede de aço inoxidável, que por sua vez se posiciona sobre um recipiente de vidro que contém $300 \pm 0,1 \text{ mL}$ de água destilada (JIS A 1460, 2001). O exsiccador utilizado tem diâmetro interno de 240 mm e volume 9~10 L [1,24].

A concentração de formaldeído é determinada por espectrofotometria pelo método de acetilacetona e é expressa em mg de formaldeído por L de água. Este método segue a norma da ISO 12460-4, mas existem outras normas tais como ASTM D 5582 ou JAS 233, entre outras [1,24].

Na Figura B.2. está um exemplo de exsiccador utilizado no método do exsiccador [33].

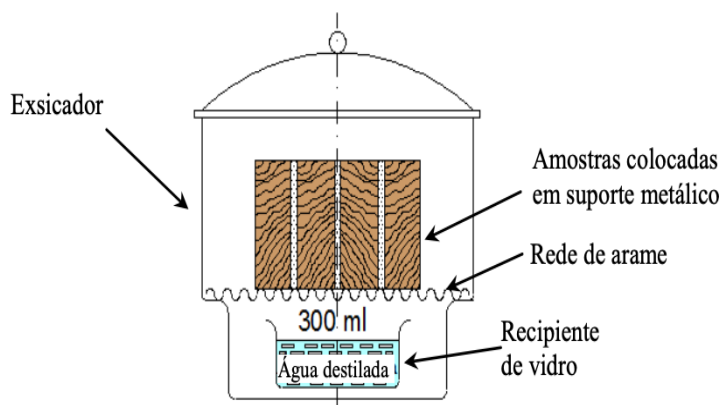


Figura B.1 Exemplo de exsiccador utilizado no método do exsiccador para análise de formaldeído [33].

C. Método do Frasco

O método do frasco foi desenvolvido no *Fraunhofer*- Institut für Holzforschung Wilhelm-Klauditz-Institut, por Edmone Roffael, em 1975. Foi adaptado e publicado mais tarde como EN 717-3. É um método rápido e, portanto, adequado para controlo de qualidade na produção industrial [24].

Este método consiste em suspender provetes com uma massa total de 20 g num recipiente fechado, o frasco, contendo 50 mL de água. Este frasco é mantido à temperatura de (40 ± 1) °C durante três horas [1,24].

O formaldeído é determinado espectrofotometricamente pelo método da acetilacetona e expresso em (mg/kg de placa seca) [24].

Este método não é aceite pelo mercado, mesmo tendo um custo reduzido [1,24].

Para além das normas referidas, existem outras adaptadas ao mesmo método, tais como ISO 12460-1, ISO 12460-2.

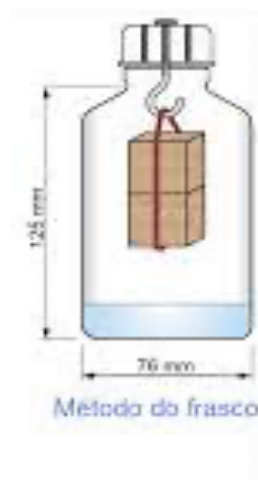
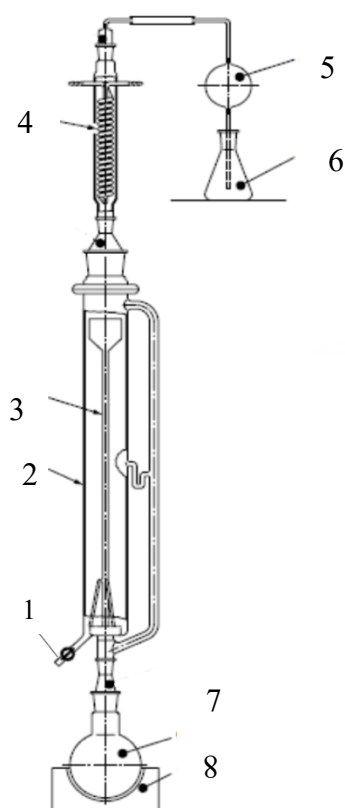


Figura C.1 Esquema do método do frasco [37].

D. Método do Perforador

Na Figura D.1. é apresentado um esquema do perforador.



- | | |
|---|----------------------------|
| 1 Saída da solução da coluna | 5 Tubo de recolha de gases |
| 2 Refrigerador de serpentina | 6 Balão de Erlenmeyer |
| 3 Placa de vidro poroso | 7 Balão de fundo redondo |
| 4 Refrigerador de serpentina de Dimroth | 8 Manta de aquecimento |

Figura D.1 Esquema da instalação do método do perforador.

D.1. Reagentes

Os reagentes usados nesta análise ao formaldeído são os seguintes [3]:

- Tolueno, sem água e sem impurezas que possam interferir com o ensaio;
- Acetilacetona, de qualidade analítica;
- Acetato de acetato de amónio, de qualidade analítica;
- Solução de formaldeído comercialmente disponível (concentração típica entre 35 % e 40 % em fração mássica).

D.2. Procedimento

Dentro do procedimento temos várias etapas para se conseguir obter o valor de formaldeído.

Para começar, é necessária a determinação do teor de água. Para isso, é pesada a placa de Petri, e, sem tarar a balança, colocar quatro provetes e registrar a massa. Após isto, colocar a placa de Petri com as provetes numa estufa a 103 °C até se registrar uma massa constante [3].

A amostra, após ser retirada da estufa, deve arrefecer num exsicador antes de ser medida a massa.

Enquanto a determinação da água é feita, a extração pode ser realizada.

Devem ser pesadas cerca de 110 g de provetes e colocados, posteriormente, num balão de fundo redondo. São adicionados 600 mL de tolueno.

São adicionados 1000 mL de água destilada ao corpo do perforador, garantindo um espaço de 20 a 30 mm entre o nível superior de água e a saída do sifão. Colocar água destilada também no balão de Erlenmyer e fazer a ligação ao corpo do perforador.

De seguida, conectar o balão de fundo redondo com o corpo do perforador, com a ajuda do elevador. Neste elevador está uma manta de aquecimento, onde é colocado o balão de fundo redondo [3].

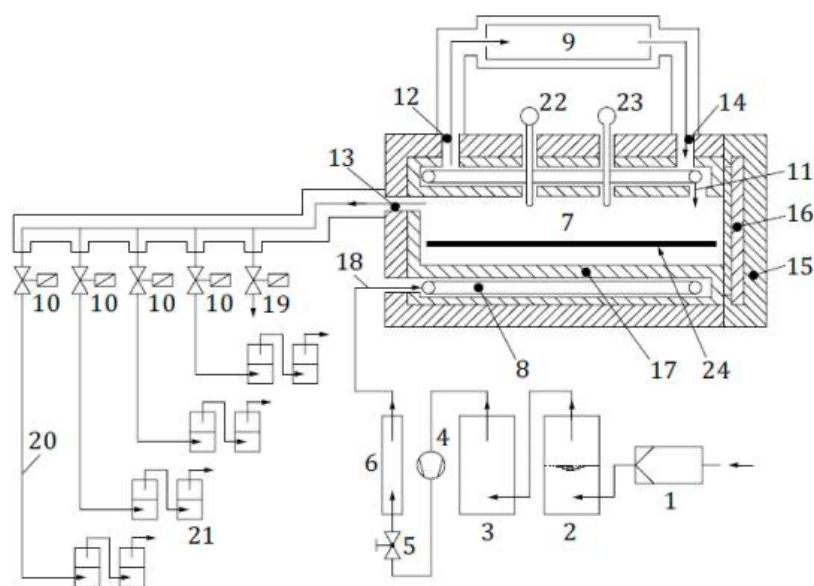
Antes de dar início, a refrigeração deve ser ligada pelo meio de uma torneira que fará água circular pela instalação. Durante toda a extração, o tolueno deve refluir regularmente, à velocidade de 70 a 90 gotas por minuto [3].

O tolueno demora cerca de 15 minutos a entrar em ebulição e é mantido neste estado durante (120 ± 5) min [3].

Deixa-se arrefecer a instalação durante cerca de 30 minutos para atingir a temperatura ambiente. Recolher num balão de 2000 mL a solução contida no corpo extrator através da torneira que se encontra na parte inferior do perforador. Enxaguar o perforador duas vezes, cada vez com 200 mL de água destilada para evitar perdas na coluna. Perfazer o volume do balão de recolha da solução com água destilada até aos 2000 mL [3].

E. Método da análise de gás

Na Figura E.1. encontra-se um esquema da câmara onde se realiza esta análise.



- | | |
|---|--|
| 1 filtro de ar | 17 revestimento duplo |
| 2 frasco de lavagem | 18 entrada de ar (serpentina de aquecimento) |
| 3 excicador | 19 válvula eletromagnética para purga |
| 4 bomba de ar | 20 tubo de ligação |
| 5 válvula de agulha | 21 pares de frascos de lavagem |
| 6 equipamento para medir o caudal de ar | 22 monitor de pressão |
| 7 câmara de ensaio | 23 monitor de temperatura |
| 8 serpentina de aquecimento | 24 suporte do provete |
| 9 termóstato | 19 válvula eletromagnética para purga |
| 10 válvulas eletromagnéticas | 20 tubo de ligação |
| 11 entrada de ar (câmara de ensaio) | 21 pares de frascos de lavagem |
| 12 fluído térmico (saída) | 22 monitor de pressão |
| 13 saída de ar do fluído | 23 monitor de temperatura |
| 14 fluído térmico (entrada) | 24 suporte do provete |
| 15 isolamento | |
| 16 porta da câmara de ensaio | |

Figura E.1 Esquema da instalação do método da análise de gás.

E.1. Procedimento

As provetes, antes de serem colocadas nas câmaras, têm de ser preparadas. Os bordos dos provetes devem ser revestidos com papel de alumínio que seja resistente a temperaturas maiores ou iguais a 60 °C. Este procedimento é feito para tornar o meio o mais parecido com a realidade, como por exemplo uma mesa, uma porta, entre outros. A área total de emissão é 0,04 m² [27].

Assim que o provete for cortado, deve ser armazenado hermeticamente e à temperatura ambiente [27].

Para o controlo da produção da fábrica, apenas uma determinação pode ser suficiente, em laboratório devem ser realizadas pelo menos dois ensaios [27].

A câmara necessita de uma hora para estabilizar a temperatura e atingir os 60 °C.

Antes de iniciar o ensaio, os frascos de lavagem devem todos conter 20 mL de água destilada e, depois, disto, serem ligados à câmara [27].

Colocar um provete na câmara de ensaio pré-aquecida. Este passo tem que ser rápido para que não haja perdas de calor da câmara pela porta enquanto esta está aberta, e também porque o formaldeído começa a sair do provete assim que se encontra a elevadas temperaturas. Depois de se fechar a câmara de ensaio e de se iniciar o ensaio, o provete é exposto uniformemente ao ar aquecido ($60 \pm 0,5$) °C, sendo este ar praticamente isento de formaldeído, com uma humidade relativa ≤ 3 %.

O caudal de ar deve ser regulado para 1 l/min através da válvula de agulha e do caudalímetro de ar. Este ar é conduzido para uma das séries de pares de frascos de lavagem do gás através de uma válvula eletromagnética [27].

Como o formaldeído emitido do provete deve ser determinado em intervalos de uma hora, uma nova série de frascos de lavagem de gás tem que ser ligada a cada hora. Esta troca é automática [27].

Após o fim de cada hora (ou seja, de cada ensaio) transfere-se o conteúdo de cada par de frascos de lavagem de gás para um balão volumétrico de 250 mL. Deve-se enxaguar minuciosamente os frascos e a sua tubagem e transferir as águas de lavagem para o balão. Por último, perfazer o volume do balão até à marca com água destilada e determinar o teor de formaldeído [27].

F. Resultados experimentais dos painéis para a correlação entre métodos

Para a realização dos ensaios foram necessárias várias amostras oriundas das fábricas da Sonae Arauco.

Para melhor compreender a classificação das amostras, foi desenvolvida uma sintaxe para a sua identificação, dividindo-se em quatro secções.

Tabela F.1 Códigos para identificação das amostras analisadas

Primeira secção	Segunda secção	Terceira secção	Quarta secção
Tipo de painel	Limites legais	Espessura	Característica do painel
A- PB B- MDF	C- E1	mm	F- Resistente ao fogo
	D- CARBII		G- Resistente à humidade
	E- E0.5		H- Flooring Alta densidade
	F- JIS		Omissão- Restantes

Na Tabela F.2 encontram-se os resultados do MDF pelo método da análise de gás.

Os resultados G_i e G_m foram calculados pelas Equações 3.10 e 3.11, respetivamente.

Tabela F.2 Resultado experimental pelo método da análise de gás para painéis MDF

Amostra	A_b	i	A_s	G_i (mg/m ² h)	G_m (mg/m ² h)
MB3,3	0,173	1	0,371	4,71	2,80
		2	0,286	3,27	
		3	0,209	1,97	
		4	0,173	1,37	
MC15T1	0,110	1	0,189	1,33	3,90
		2	0,284	2,94	
		3	0,333	3,76	
		4	0,405	4,98	
MC16F	0,117	1	0,218	3,39	6,90

		2	0,354	5,69	
		3	0,441	7,16	
		4	0,492	8,02	
MB22G	0,112	1	0,241	2,18	6,80
		2	0,464	5,94	
		3	0,592	8,10	
		4	0,494	6,45	
MC22G	0,125	1	0,384	4,55	6,30
		2	0,506	6,69	
		3	0,477	6,18	
		4	0,472	6,09	
MC19	0,165	1	0,299	2,30	3,80
		2	0,384	3,76	
		3	0,393	3,92	
		4	0,360	3,35	
MC19	0,165	1	0,384	3,76	5,40
		2	0,495	5,67	
		3	0,472	5,28	
		4	0,442	4,76	
MC12	0,125	1	0,376	4,41	5,40
		2	0,466	5,99	
		3	0,434	5,43	
		4	0,391	4,67	
MC7BD	0,114	1	0,421	5,39	5,10
		2	0,485	6,52	
		3	0,406	5,13	
		4	0,321	3,64	
MC16L1	0,125	1	0,298	3,04	4,70
		2	0,405	4,92	
		3	0,395	4,74	
		4	0,375	4,39	
MC19.1	0,114	1	0,221	1,88	2,80
		2	0,265	2,65	
		3	0,280	2,92	
		4	0,268	2,70	
MC18.1	0,165	1	0,220	0,97	1,6
		2	0,271	1,86	
		3	0,257	1,62	
		4	0,245	1,41	

O teor de água, H (%), é calculado pela Equação 3.4. presente no Capítulo 3.

O valor de perforador (não corrigido) é calculado através da Equação 3.5. presente no Capi

Consoante o valor do teor de água, é feita a correção do valor de perforador (última coluna da Tabela F.3. através das Equações 3.6. a 3.8.

Tabela F.3 Resultados experimentais pelo método do perforador em painéis MDF

Amostra	A _b	m _p (g)	A _s	VP (não corrigido) (mg/100g)	H (%)	VP (mg/100g)
MB3,3	0,045	119,00	0,245	4,70	5,10	5,60
MC15T1	0,049	119,68	0,336	6,90	7,50	5,90
MB16F	0,050	121,60	0,391	8,10	8,90	5,50
MC22G	0,050	119,03	0,438	9,30	7,10	8,50
MC22G	0,053	114,41	0,394	8,70	6,80	8,30
MC19	0,063	121,01	0,318	6,16	7,00	5,70
MC19	0,063	115,89	0,389	8,28	7,80	6,80
MC12	0,053	116,64	0,350	7,40	6,60	7,30
MC7BD	0,054	118,63	0,377	8,00	6,80	7,60
MC16L1	0,053	118,57	0,335	7,00	7,70	5,90
MC19.1	0,054	119,06	0,211	3,80	6,10	4,00
MC18.1	0,063	117,65	0,226	3,90	6,80	4,04

Na Tabela F.4. apresentam-se os resultados das absorvâncias e dos valores de análise de gás obtidos para as amostras analisadas ao longo do estágio pelo método da análise de gás.

Tabela F.4 Resultados experimentais pelo método de análise de gás em painéis PB

Amostra	A _b	i	A _s	G _i (mg/m ² h)	G _m (mg/m ² h)
AC22	0,113	1	0,193	1,35	1,9
		2	0,242	2,18	
		3	0,228	1,94	
		4	0,212	1,67	
AB27,5FL	0,113	1	0,345	3,92	4,8
		2	0,430	5,35	
		3	0,387	4,62	
		4	0,377	4,46	
AC13,4	0,122	1	0,302	3,04	2,5
		2	0,314	3,24	
		3	0,262	2,36	
		4	0,234	1,89	
AC15	0,122	1	0,289	2,82	2,4
		2	0,300	3,00	
		3	0,248	2,13	
		4	0,208	1,99	
AB16,5FL	0,115	1	0,359	4,12	4,9
		2	0,458	5,79	
		3	0,398	4,78	
		4	0,363	4,19	
AC12	0,115	1	0,212	1,64	1,4
		2	0,225	1,86	

		3	0,196	1,37	
		4	0,173	0,98	
AC13,5	0,111	1	0,254	2,41	2,3
		2	0,282	2,89	
		3	0,248	2,31	
		4	0,208	1,64	
AC15	0,111	1	0,194	1,40	1,4
		2	0,216	1,77	
		3	0,197	1,45	
		4	0,178	1,13	
AC13,4	0,111	1	0,196	1,43	1,5
		2	0,222	1,87	
		3	0,200	1,50	
		4	0,179	1,15	
AC12	0,111	1	0,271	2,70	2,7
		2	0,321	3,54	
		3	0,261	2,53	
		4	0,232	2,04	
AC8	0,118	1	0,242	2,09	2,2
		2	0,286	2,84	
		3	0,246	2,16	
		4	0,216	1,65	
AC13,4	0,118	1	0,427	5,21	3,5
		2	0,365	4,17	
		3	0,285	2,82	
		4	0,242	2,09	
AC19REV	0,117	1	0,213	3,31	4,4
		2	0,355	5,70	
		3	0,253	3,98	
		4	0,226	3,53	
AC18P3CARB	0,110	1	0,155	0,76	1,4
		2	0,201	1,54	
		3	0,193	1,40	
		4	0,178	1,15	
AE18	0,096	1	0,306	3,52	4,5
		2	0,394	4,99	
		3	0,372	4,62	
		4	0,328	3,89	
AB16FL	0,095	1	0,132	1,26	1,4
		2	0,177	1,84	
		3	0,181	1,66	
		4	0,178	1,59	
AB30,2K4	0,112	1	0,187	1,27	1,7
		2	0,222	1,86	
		3	0,211	1,67	
		4	0,207	1,60	
AB16	0,116	1	0,392	4,62	4,2
		2	0,387	4,54	

		3	0,362	4,12	
		4	0,335	3,67	

Na Tabela F.5. encontram-se os resultados obtidos referentes a painéis PB analisados pelo método do perforador.

Tabela F.5 Resultados experimentais pelo método do perforador em painéis PB

Amostra	A _b	m _H (g)	A _s	VP (não corrigido) (mg/100g)	H (%)	VP (mg/100g)
AC22	0,049	121,27	0,193	3,40	7,80	2,8
AB27,5FL	0,049	115,00	0,471	10,55	8,10	8,3
AC13,4	0,050	117,91	0,199	3,61	7,30	3,2
AC15	0,050	119,50	0,227	4,26	8,10	3,3
AB16,5FL	0,049	117,97	0,428	9,26	8,40	6,9
AC12	0,049	119,49	0,204	3,72	7,70	3,1
AC13,5	0,048	117,00	0,235	4,58	7,70	3,8
AC15	0,048	116,58	0,188	3,45	8,00	2,7
AC13,4	0,048	120,71	0,201	3,65	8,30	2,8
AC12	0,048	121,26	0,248	4,75	8,30	3,6
AC8	0,051	119,80	0,308	6,17	8,10	4,8
AC13,4	0,051	120,01	0,289	5,71	8,20	4,4
AC19REV	0,050	117,08	0,203	3,78	8,60	2,7
AC18P3CARB	0,049	121,73	0,212	3,85	8,20	3,0
AE18	0,050	120,03	0,153	2,47	8,00	2,0
AB16FL	0,050	121,49	0,426	8,91	8,20	6,9
AB30,2K4	0,050	115,20	0,410	8,94	6,60	8,8
AB16	0,047	117,27	0,453	10,00	8,60	7,2

G. Áreas dos painéis CIDI

Os provetes que são analisados pelo método de análise de gás são, por norma, cortados de maneira à área de superfície ser 0,04 m².

Nem todos os painéis que foram produzidos no CIDI conseguiram ter este rigor quanto à área. Para que a análise fosse o mais rigorosa possível, foram medidos o comprimento dos três provetes pertencentes a cada Ensaio, somando-os, resultando o comprimento total. Foi ainda medida a largura dos provetes, calculando a sua média que foi assumida como largura do provete a ensaiar. Estes cálculos foram feitos recorrendo à Equação G.1.

$$A = \sum c \times \bar{l} \quad (G.1)$$

Onde

A é a área do provete do ensaio [m²]

$\sum c$ é o somatório dos comprimentos dos provetes de cada ensaio [m]

$\bar{l}$ é a média das larguras dos três provetes de cada ensaio [m]

Tabela G.1 Áreas superficiais de cada painel

Painel	Comprimento (cm)	Comp. Total (cm)	Largura (cm)	média largura (cm)	Área (cm ²)	Área (m ²)	Área superfície total
429	14,70	45,00	4,90	5,00	225,00	0,0225	0,0450
430	15,30		5,10				
431	15,00		5,00				
432	15,20	44,70	5,00	5,02	224,25	0,0224	0,0448
433	15,00		5,00				
434	14,50		5,05				
435	14,80	44,65	5,00	5,07	226,23	0,0226	0,0452
436	15,05		5,10				
437	14,80		5,10				
438	14,60	42,70	5,05	5,02	214,21	0,0214	0,0428
439	14,20		5,00				
440	13,90		5,00				
441	13,60	41,60	5,00	5,00	208,00	0,0208	0,0416
442	13,90		5,00				
443	14,10		5,00				
444	13,30	40,80	5,00	4,97	202,64	0,0203	0,0405
445	13,90		4,90				
446	13,60		5,00				
447	14,20	41,60	5,05	5,07	210,77	0,0211	0,0422
448	13,40		5,05				
449	14,00		5,10				
450	14,00	41,60	5,10	5,07	210,77	0,0211	0,0422
451	13,40		5,10				
452	14,20		5,00				
453	13,90	41,60	5,00	5,03	209,39	0,0209	0,0419
454	14,10		5,00				
455	13,60		5,10				
456	14,10	42,10	5,10	5,03	211,90	0,0212	0,0424
457	14,10		5,00				
458	13,90		5,00				
459	13,40	40,20	5,10	5,07	203,68	0,0204	0,0407
460	13,00		5,00				
461	13,80		5,10				
462	13,00	41,20	5,10	5,07	208,75	0,0209	0,0417

463	14,20		5,10				
464	14,00		5,00				
465	12,30	39,60	5,00	5,02	198,66	0,0199	0,0397
466	14,70		5,05				
467	12,60		5,00				
468	14,50	39,20	5,00	5,00	196,00	0,0196	0,0392
469	9,90		5,00				
470	14,80		5,00				
471	14,10	40,20	5,00	5,00	201,00	0,0201	0,0402
472	14,20		5,00				
473	11,90		5,00				
474	13,70	40,00	5,00	5,02	200,67	0,0201	0,0401
475	14,30		5,05				
476	12,00		5,00				
477	13,10	40,50	5,00	5,03	203,85	0,0204	0,0408
478	13,70		5,10				
479	13,70		5,00				
480	14,00	40,80	5,05	5,05	206,04	0,0206	0,0412
481	14,20		5,00				
482	12,60		5,10				

H. Requisitos para as propriedades mecânicas especificadas

Para cada tipo de painel, seja ele PB, MDF ou outro, existem limites definidos para as propriedades mecânicas que devem ser testadas.

Os painéis PB produzidos no CIDI são do tipo P2- placas para aplicações interiores (incluindo mobiliário) utilizadas em ambiente seco.

A Tabela H.1 apresenta os valores limite referentes às placas do tipo P2.

Tabela H.1 Placas para aplicações interiores (incluindo mobiliário) utilizadas em ambiente seco (Tipo P2)

Propriedade	Método de ensaio	Unidade	Requisito							
			Gama de espessura (nominal, mm)							
			3 a 4	>4 a 6	>6 a 13	>13 a 20	>20 a 25	>25 a 32	>32 a 40	>40
Resistência à flexão	EN 310	N/mm ²	13,0	14,0	13,0	13,0	11,5	10,0	8,50	7,00
Módulo de elasticidade em flexão	EN 310	N/mm ²	1800	1950	1800	1600	1500	1350	1200	1050
Resistência à tração perpendicular às faces da placa	EN 319	N/mm ²	0,45	0,45	0,40	0,35	0,30	0,25	0,20	0,20
Resistência ao arranque da camada superficial	EN 311	N/mm ²	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80

Nota: Os valores são caracterizados por um teor de água no material correspondente a uma humidade relativa de 65 % e uma temperatura de 20 °C.