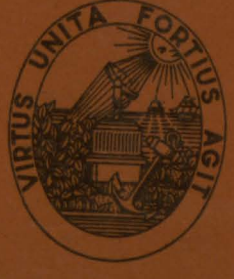
UNIVERSIDADE DO PORTO
FACULDADE DE ENGENHARIA

Estudo da Operação de Prensagem do Aglomerado de Fibras de Média Densidade (MDF)

Prensa Descontínua de Pratos Quentes

Luisa Maria Hora de Carvalho

Maio de 1999



Luisa Maria Hora de Carvalho

Estudo da Operação de Prensagem do Aglomerado de Fibras de Média Densidade (MDF)

Prensa Descontínua de Pratos Quentes

Dissertação apresentada para prestação de Provas de Doutoramento na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

666(043)CARV/EST cat
UNIVERSIDADE DO PORTO
Faculdade de Engenharia
BIBLIOTECA M
N.º 45531
CDU
Data 1 / 2000

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO
1999

Tese realizada sob a orientação de

Doutor Carlos Albino Veiga da Costa

Professor Catedrático do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Doutor Mário Rui Pinto Ferreira Nunes da Costa

Professor Associado do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Ao Jorge

Aos meus Pais e Irmãs

À Tia Gena

Agradecimentos

Ao Professor Carlos Costa, quero manifestar o meu profundo reconhecimento pela confiança, apoio e incentivo que sempre me dedicou, de extrema importância não só na realização deste trabalho, como também no progresso da minha carreira académica. Agradeço também a sua disponibilidade e o seu empenho na supervisão desta tese.

Ao Professor Mário Rui Costa, meu co-orientador, pelo acompanhamento e pelos ensinamentos que me transmitiu.

Aos colegas do LEPAE, em especial ao Adélio e à Inês, pela amizade e apoio sempre demonstrados, tanto a nível profissional como a nível pessoal.

Aos colegas do LSRE pela camaradagem e ajuda, em especial à Filomena, minha amiga e companheira de laboratório. À Vera agradeço também a ajuda na realização dos ensaios de porosimetria e de microscopia.

Ao INEB, na pessoa do Professor Mário Barbosa, pela disponibilidade para a utilização do Raman e à Cristina Castro Ribeiro, pela ajuda prestada na utilização desse equipamento.

Ao Doutor José Augusto Pereira do ICBAS e à Doutora Margarida Bastos, pela ajuda prestada nas análises de RMN.

À Escola Superior de Tecnologia de Viseu, pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho. Aos colegas do departamento de Engenharia de Madeiras agradeço a compreensão e a colaboração. À memória da Fátima Borrego, que tão cedo nos deixou. A sua coragem, determinação e a sua dedicação ao departamento, deram-me ânimo e inspiração para continuar.

À SIAF-Sociedade de Iniciativa e Aproveitamentos Florestais, S.A. pela colaboração prestada, em especial aos meus ex-alunos António Santos e Paula Russo.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia, pelo suporte financeiro ao projecto 2/2.1/TPAR2079/95, ao abrigo do programa PRAXIS XXI.

A todos os elementos do júri pela sua disponibilidade na apreciação deste trabalho.

We may use wood with intelligence
only if we understand wood.

Frank Lloyd Wright
In the Cause of Architecture: Wood
The Architectural Record
May 1928

SUMÁRIO

Este trabalho visa o estudo da operação de prensagem do aglomerado de fibras de média densidade (MDF). A operação de prensagem é o estágio final do processo de fabrico do MDF, no qual as fibras de madeira são comprimidas a quente possibilitando a cura da resina e a consolidação da placa. Esta operação é a mais importante e a mais cara de todo o processo, o que exige um controlo rigoroso de todos os parâmetros de operação de forma a melhorar a qualidade do produto e reduzir os tempos de prensagem. A programação do ciclo de prensagem só poderá ser feita correctamente tendo por base modelos de previsão. Portanto, fixou-se como objectivo deste trabalho o desenvolvimento de modelos teóricos para a prensagem do MDF, o que permitirá a optimização e controlo desta operação.

Na prensagem do MDF estão envolvidos diversos fenómenos físicos, químicos e mecânicos, que tornam esta operação bastante complexa. Os fenómenos mais importantes são: a transferência de massa e calor, a reacção de polimerização do adesivo e o comportamento reológico do colchão de fibras. Ao longo de todo o trabalho tenta-se quantificar estes fenómenos e compreender a sua interacção. No primeiro capítulo é feita uma introdução ao trabalho e são focados aspectos como, o processo de fabrico do MDF, os testes de controlo de qualidade e as especificações das propriedades deste material.

A transferência simultânea de calor e de massa é tratada no segundo capítulo, onde são apresentados três modelos de estado não estacionário, cuja resolução numérica é complicada pelo facto das propriedades físicas e de transporte serem dependentes do tempo e da posição na placa. Em primeiro lugar, foi desenvolvido um modelo unidimensional, mais simples, partindo-se depois para um modelo a três dimensões mais próximo da realidade. Com o intuito de simplificar este modelo, simulou-se uma prensa de pratos cilíndricos que necessita apenas de um modelo bidimensional. Estes modelos permitem prever a evolução da temperatura, teor de humidade, pressão da fase gasosa e humidade relativa com o tempo em determinada posição do colchão.

No terceiro capítulo apresenta-se um estudo sobre a química dos adesivos ureia-formaldeído, com vista ao desenvolvimento de um modelo cinético simplificado para a cura dessas resinas. Foi realizado um programa experimental que incidiu sobre a caracterização qualitativa e quantitativa da resina de partida, por RMN e sobre o estudo da cura da resina, usando a espectroscopia Raman. Esta técnica revelou-se bastante interessante para o estudo da cura da resina UF tendo permitido a obtenção de parâmetros cinéticos.

O comportamento reológico do colchão durante a prensagem é um mecanismo complexo que está intimamente ligado à distribuição da temperatura, humidade, pressão do gás e densidade. Partindo do modelo 3D de transferência de massa e calor, foram desenvolvidos modelos mecânicos para representar o comportamento viscoelástico do material, que são apresentados no capítulo IV. As propriedades elásticas e viscosas do compósito madeira-resina foram estimadas considerando diversos tipos de "leis de mistura". Estes modelos foram usados para prever a evolução da pressão de prensagem, da deformação, do módulo de elasticidade e da densidade com o tempo em determinada posição do colchão, assim como os perfis de densidade.

Finalmente, apresenta-se no capítulo V um modelo global que integra as diversas vertentes da operação de prensagem. O desempenho do modelo global foi analisado para as condições típicas de prensagem industrial do MDF. Concluiu-se que o modelo consegue prever, de forma aceitável, o comportamento das diversas variáveis chave para o controlo do ciclo de prensagem, mas também algumas propriedades físico-mecânicas do produto final. O melhoramento do modelo global exige a realização de um programa experimental numa prensa piloto.

ABSTRACT

The purpose of this work is the study of the hot-pressing process in the production of medium density fiberboard (MDF). The hot-pressing operation is the final stage in the MDF manufacture where the mattress of fibers is compressed and heated to promote the cure of the resin and board consolidation. This operation is the most important and expensive of the whole process: a rigorous control of all processing variables is necessary to improve product quality and to reduce pressing time. The scheduling of the press scale can only be done correctly if a prediction model is available. So, the aim of this work is the development of theoretical models for the hot-pressing of MDF that will enable the optimization and control of this operation.

In the MDF hot-pressing many physical, chemical and mechanical processes are involved and the complexity of this operation arises from the fact that they are coupled. The main mechanisms are the heat and mass transfer, the polymerization reaction of the adhesive and the rheological behavior of fiber mattress. Along this work, we attempt to understand and quantify the various interacting phenomena. In the first chapter, an introduction is given, focused on the manufacturing process, quality control tests and properties specifications.

The simultaneous heat and mass transfer is treated in the second chapter, where three unsteady state models were presented. Their numerical resolution is complex due to the fact that physical and transport properties are position and time dependent. In the first approach an one-dimensional model was developed, and then a three dimensional one, more close to reality. In order to simplify this model, a cylindrical platen press was simulated, that only requires a two-dimensional model. These models predict temperature, moisture content, steam pressure and relative humidity evolution with time at a given position in the mattress

In the third chapter, a study on the chemistry of urea-formaldehyde adhesives is presented, as well as a simplified kinetic model developed for the cure of these resins. An experimental program was accomplished to achieve a quantitative and qualitative characterization of the initial resin using NMR and a study of the reaction cure using Raman spetroscopy. This technique is very interesting for the study of the resin cure and permitted to obtain kinetics parameters.

The rheological behavior of the mattress during pressing involves complex phenomena that are dependent on temperature, moisture content, gas pressure and density distributions. From a three-dimensional model of heat and mass transfer already constructed, mechanical models were developed to describe the viscoelastic behavior of the material, these are presented in the chapter IV. The elastic and viscous properties for the wood-resin composite were estimated based upon several kinds of "rules of mixtures". These dynamic models were used to predict the evolution of compression stress, strain, modulus of elasticity and density with time at a given position in the mattress, as well as the density profiles.

Finally, we present in the chapter V, a global model that integrates all mechanisms involved in the panel formation. The model performance was analyzed using the typical operating conditions for the hot-pressing of MDF. We concluded that the model can predict in an acceptable way, the behavior of the key variables for the control of the pressing cycle, as well as some physico-mechanical properties of the final product. The improvement of the model requires the accomplishment of an experimental program in a pilot scale press.

RÉSUMÉ

Ce travail porte sur l'étude de l'opération de pressage du panneau de fibres à moyenne densité. L'opération de pressage est la dernière du procédé de production du MDF, dans laquelle les fibres de bois sont comprimées à chaud permettant le durcissement de la résine et la consolidation du panneau. Cette opération est la plus importante et la plus chère de tout le processus de fabrication, ce qui exige un contrôle rigoureux de tout les paramètres de forme a améliorer la qualité du produit et réduire les temps de pressage. La programmation correcte du cycle de pressage doit être réalisé d'après les modèles de prévisions. L'objectif de ce travail est donc le développement des modèles théoriques du pressage du MDF, qui vont permettre l'optimisation et le contrôle de cette opération.

Pendant le pressage du MDF se déroulent plusieurs phénomènes physiques, chimiques et mécaniques, ce qui rend cette opération très complexe. Les phénomènes les plus importants sont: le transfert de masse et de chaleur, la réaction de polymérisation de l'adhésif et le comportement rhéologique du matelas de fibres. Durant cette étude sont quantifiés ces phénomènes et montrés leurs interactions. Le premier chapitre est une introduction au travail où l'on insiste sur certains aspects comme le procédé de fabrication du MDF, les testes de contrôle qualité et les spécifications de ce matériau.

Le second chapitre présente le transfert simultané de masse et de chaleur en régime transitoire. Trois modèles différents ont été développés. La résolution numérique s'est montrée compliquée par le fait que les propriétés physiques et de transport sont dépendantes du temps et de la position dans la plaque. Un premier modèle unidimensionnel a été développé avant de passé à un modèle tridimensionnel plus proche de la réalité mais plus complexe. Enfin, avec l'objectif de simplifier ce dernier modèle, on a simulé une presse à plats cylindriques qui necessite seulement d'un modèle bidimensionnel. Ces modèles permettent de prévoir l'évolution de la température, de la teneur en eau, de la pression du gaz et de l'humidité relative en fonction du temps et de la position dans le matelas.

Le troisième chapitre présente une étude sur la chimie des adhésifs urée–formaldéhyde ayant pour but le développement d'un modèle cinétique simplifié du durcissement de ceux-ci. Un programme expérimental a été réalisé ayant pour objectif la caractérisation qualitative et quantitative de la résine, par RMN et l'étude de la polymérisation de la résine en utilisant la spectroscopie de Raman. Cette technique s'est montrée très intéressante pour l'étude du durcissement de la résine UF, permettant obtenir des paramètres cinétiques.

Le comportement rhéologique du matelas pendant le pressage est un mécanisme complexe qui est fortement lié à la distribution de la température, la teneur en eau, la pression du gaz et la densité. A partir du modèle 3D de transfert de masse et de chaleur, on a développé des modèles mécaniques pour simuler le comportement viscoélastique du matériau, qui sont présentés dans le chapitre IV. Les propriétés élastiques et visqueuses du composite bois-resine ont été estimées en considérant les différents types de "lois de mélange". Ces modèles ont été utilisés pour prévoir l'évolution de la pression de pressage, de la déformation, du module d'élasticité et de la densité en fonction du temps, de la position dans le matelas et des profils de densité.

Finalement, dans le chapitre V on présente un modèle global qui intègre les différents composants de l'opération de pressage. La performance de ce modèle a été analysée dans les conditions typiques de pressage industriel du MDF. Nous avons conclu que le modèle prévoit, de façon acceptable, le comportement des différentes variables clés de contrôle du cycle de pressage, mais aussi quelques propriétés physico-mecaniques du produit final. L'amélioration de ce modèle demande la réalisation d'un programme expérimental dans une presse pilote.

ÍNDICE

I.Introdução

1. Definição 1
2. Processo de fabrico do MDF 4
   2.1 Matéria prima 4
   2.2 Preparação da estilha 8
   2.3 Preparação da fibra 9
   2.4 Adição da resina 10
   2.5 Secagem da fibra 12
   2.6 Formação do colchão 12
   2.7 Pré-prensagem 14
   2.8 Prensagem 14
   2.9 Acabamento 18
3. Propriedades e testes do MDF 19
   3.1 Propriedades físicas e de aparência 19
   3.2 Propriedades mecânicas 22
   3.3 Propriedades de estabilidade dimensional 24
   3.4 Propriedades de desempenho 28
   3.5 Propriedades de durabilidade 31
4. Especificações das propriedades do MDF 33
   4.1 Classes ou tipos de MDF 33
   4.2 Exigências de qualidade para o MDF 33
   4.3 Normalização 35
   4.4 Influência dos parâmetros de fabrico nas propriedades do MDF 35
   Referências bibliográficas 37

II.Modelo de Transferência de Massa e Calor

1. Introdução 45
   1.1 A prensa convencional de pratos quentes 45
   1.2 Modelização da prensagem de aglomerados de madeira 47
   1.3 Mecanismos de transferência de massa e calor 50
      1.3.1 Movimento da água no MDF 50
      1.3.2 Transporte de calor por condução 52
      1.3.3 Transporte de massa por difusão 53
      1.3.4 Transporte de massa e calor por convecção 54

1.3.5 Transporte capilar 56
1.3.6 Modelização matemática da secagem de madeira 57
1.4 Isotérmica de adsorção 60
1.4.1 Introdução 60
1.4.2 Modelos de adsorção de humidade na madeira 62
1.4.3 Aplicação dos modelos ao caso do MDF 65
2. Modelo unidimensional 68
2.1 Descrição do modelo 68
2.2 Correlações para o cálculo das propriedades 75
2.2.1 Propriedades físicas e de transporte 75
2.2.1 Propriedades termodinâmicas 79
2.3 Solução numérica 80
2.4 Simulação da prensagem do MDF usando o modelo unidimensional 82
2.4.1 Resultados considerando as propriedades do sistema constantes 83
2.4.2 Resultados considerando as propriedades do sistema variáveis 85
2.5 Conclusões 90
3. Modelo tridimensional 91
3.1 Descrição do modelo 91
3.2 Solução numérica 96
3.3 Simulação da prensagem do MDF usando o modelo tridimensional 107
3.3.1 Resultados considerando as condições típicas de prensagem 107
3.3.2 Efeito da temperatura de prensagem 114
3.3.3 Efeito da espessura da placa 116
3.3.4 Efeito da humidade inicial 118
3.3.5 Efeito da massa específica 120
3.3.6 Efeito da permeabilidade 122
3.3.7 Efeito da porosidade 124
3.3.8 Efeito da difusividade do vapor de água 126
3.3.9 Efeito da conductividade térmica 128
3.4 Conclusões 130
4. Modelo bidimensional 132
4.1 Descrição do modelo 132
4.2 Solução numérica 137
4.3 Simulação da prensagem do MDF usando o modelo bidimensional 139
4.4 Conclusões 149
Nomenclatura 150

Referências bibliográficas 153

III. Química dos Adesivos Ureia-Formaldeído

1. Introdução 161
2. Resinas de ureia-formaldeído 162
   2.1 Generalidades 162
   2.2 Síntese e reticulação 163
   2.3 Aplicação dos adesivos de UF à madeira 165
      2.3.1 Propriedades da resina que afectam a colagem 165
      2.3.2 Natureza da ligação madeira-resina 167
      2.3.3 Factores que afectam a ligação madeira-resina 169
   2.4 Métodos de análise 171
      2.4.1 Estrutura 171
      2.4.2 Cura 176
   2.5 Conclusões 179
3. Procedimentos experimentais 181
   3.1 Características da resina UF utilizada 181
   3.2 Testes de inchamento 181
   3.3 Síntese dos oligómeros 187
   3.4 Cura da resina em reactor fechado 193
   3.5 Espectroscopia Raman 195
      3.5.1 Princípios e funcionamento 195
      3.5.2 A análise quantitativa em Raman 198
      3.5.3 Equipamento e condições de obtenção dos espectros 198
   3.6 Espectrometria RMN de ^{1}H e de ^{13}C 199
      3.6.1 Equipamento e condições de obtenção dos espectros 199
4. Resultados e interpretação 201
   4.1 Espectros Raman dos oligómeros 201
      4.1.1 Atribuição das bandas 207
      4.1.2 Análise quantitativa 222
   4.2 Espectros Raman da resina curada 224
      4.2.1 Atribuição das bandas 224
      4.2.2 Determinação de parâmetros cinéticos 233
   4.3 Espectros RMN de ^{1}H dos oligómeros e atribuição dos sinais 240
   4.4 Espectros RMN de ^{13}C dos oligómeros e atribuição dos sinais 245
   4.5 Espectros RMN de ^{13}C da resina ureia-formaldeído 247

5. Conclusões.....251
Referências bibliográficas.....254

IV.Modelo Mecânico

1. Introdução.....265
1.1 A estrutura do MDF.....265
1.2 Comportamento mecânico durante o ciclo de prensagem.....267
1.2.1 Mecanismos envolvidos na consolidação do MDF.....267
1.2.2 Modelização da compressão transversal da madeira.....270
1.2.3 Comportamento reológico: modelos viscoelásticos.....274
1.3 Modelos mecânicos para a prensagem de aglomerados de madeira.....277
1.4 Propriedades reológicas do compósito madeira-resina.....282
1.4.1 Propriedades elásticas da madeira.....282
1.4.2 Factores que afectam o módulo de elasticidade da madeira.....284
1.4.3 Propriedades elásticas do compósito.....288
1.4.4 Propriedades viscoelásticas da madeira.....291
1.4.5 Factores que afectam as propriedades viscoelásticas da madeira.....293
1.4.6 Propriedades reológicas da resina UF.....296
1.4.7 Propriedades viscoelásticas do compósito.....301
2. Modelo Mecânico.....302
2.1 Descrição dos modelos macromecânicos.....302
2.1.1 Comportamento elástico.....302
2.1.2 Comportamento viscoelástico.....308
2.2 Solução numérica.....311
2.3 Previsão das propriedades mecânicas: modelos micromecânicos.....314
2.3.1 Módulo de elasticidade do compósito.....314
2.3.2 Componente viscosa.....321
3. Resultados e discussão.....323
3.1 Caracterização da estrutura interna do MDF.....323
3.1.1 Caracterização macroscópica: perfil vertical de densidades.....323
3.1.2 Caracterização microscópica.....324
3.1.3 Determinação da porosidade do MDF.....328
3.2 Simulação da prensagem do MDF usando o modelo elástico.....333
3.2.1 Comparação dos modelos micromecânicos.....336
3.2.2 Aplicação das teorias dos sólidos celulares.....345
3.2.3 Efeito do programa de espessuras na resposta do sistema.....355

3.3 Simulação da prensagem do MDF usando o modelo viscoelástico 357
3.3.1 Efeito da componente viscosa 358
3.3.2 Efeito do módulo de elasticidade da fibra 360
3.3.3 Efeito do módulo de elasticidade da resina 362
3.3.4 Efeito do módulo de elasticidade do gás 363
3.3.5 Efeito da temperatura de prensagem 364
3.3.6 Efeito do teor de humidade 366
3.3.7 Resultados considerando a componente viscosa variável 367
3.3.8 Efeito do programa de espessuras na resposta do sistema 371
4. Conclusões 374
Nomenclatura 377
Referências bibliográficas 379

V.Modelo Global

1. Introdução 389
2. Descrição do modelo 389
3. Solução numérica 398
4. Simulação da prensagem usando o modelo global 402
4.1 Resultados considerando as condições típicas de prensagem 402
4.2 Efeito de uma resistência externa à transferência de massa e calor 409
4.3 Efeito da reacção de policondensação da resina 412
4.4 Validação do modelo 415
5. Conclusões 422
Nomenclatura 424
Referências bibliográficas 427

Conclusões e Sugestões de Trabalho Futuro 429

Apêndice A1

CAPÍTULO I

Introdução

1. DEFINIÇÃO

O MDF (*medium density fiberboard*, que pode ser traduzido por placa de aglomerado de fibras de média densidade) é fabricado, por via seca a partir de fibras de madeira aglutinadas por uma resina sintética, mediante calor e pressão através dum processo de prensagem até se atingir a densidade de 650-850 kg/m^3 (Maloney,1989).

Este tipo de aglomerado apareceu nos U.S.A. há cerca de 20 anos como complemento à utilização da madeira maciça no mobiliário ou para a sua substituição. O MDF foi produzido pela primeira vez para comercialização pela firma Barrat de Deposit, Nova Iorque. No entanto, já em 1964, existia na empresa Georgia-Pacific uma instalação piloto que chegou a iniciar o fabrico experimental do MDF. De salientar ainda, o trabalho desenvolvido na empresa Miller-Hofft Engineering de Richmond, Virgínia no início da década de 60. Na Europa a primeira fábrica a ser instalada foi a Volkseigener Betrieb Faserplattenwerk, em Ribnitz na Alemanha de Leste em 1973. Na Europa Ocidental, a fábrica espanhola Intamasa, em Teruel, é a mais antiga e arrancou com a produção de MDF em 1977.

Este painel semi-duro, de densidade média e produzido por via seca não constitui uma novidade total em relação aos painéis semi-duros de fabrico clássico, mas os progressos tecnológicos permitem hoje produzi-lo com espessura elevada e perfeitamente homogéneo (Fuller, 1986). Ao contrário da madeira maciça, em que a sua inerente variabilidade está patente no seu aspecto visual e na textura do veio, o MDF é produzido com o objectivo de se obter um produto tão uniforme quanto possível, de forma a que a sua resposta à maquinação, à fixação e ao acabamento seja previsível (Chapman, 1979). As suas principais vantagens são (Jaudon, 1979; Keller, 1988):

-Isotropia das propriedades devida a uma estrutura fibrosa compacta e homogénea, distribuída regularmente ao longo da espessura o que permite que os cantos sejam moldurados;

-Boas propriedades mecânicas, particularmente uma elevada coesão, resistência à flexão e resistência ao arranque do parafuso;

-Excelente maquinabilidade;

-Elevada estabilidade dimensional.

Além disso, devido às suas superfícies lisas, estáveis e planas, este tipo de painel presta-se a qualquer tipo de acabamento.

No entanto, a indústria de MDF requer elevado investimento de capital e os custos de produção (energia e matéria prima) são elevados. De facto, os custos energéticos representam

cerca de 15 % dos custos directos da indústria, valor que sobe para 16 % se neles incluirmos a componente energética referente aos custos da resina (Carvalho, 1991).

Este painel conhece actualmente um progresso notável, sobretudo na Europa, tendo a produção aumentado de 741 000 m^3 em 1987 para 2 210 000 m^3 em 1991 (Maloney,1992) e 3 828 000 m^3 em 1995 (EMB, 1996). Na figura 1.1.1 apresenta-se a evolução da produção de MDF na Europa desde 1982 até 1995. Nesta figura pode também observar-se a produção e o consumo de MDF em diversos países da Europa no ano de 1995. Ao contrário dos outros derivados de madeira, cujo mercado está em recessão (Vadja, 1988), o consumo europeu tem crescido à taxa de 10 a 15 %. A Europa fabrica actualmente um terço do volume de produção dos Estados Unidos. Por exemplo na Irlanda o "medite" é fabricado a partir de madeiras resinosas, como a pícea de Stika ou o pinho contorta. Em França a Isoroy fabrica o "Isorel MDF" a partir de madeiras folhosas como a faia, o freixo, a cárpea e o ácer.

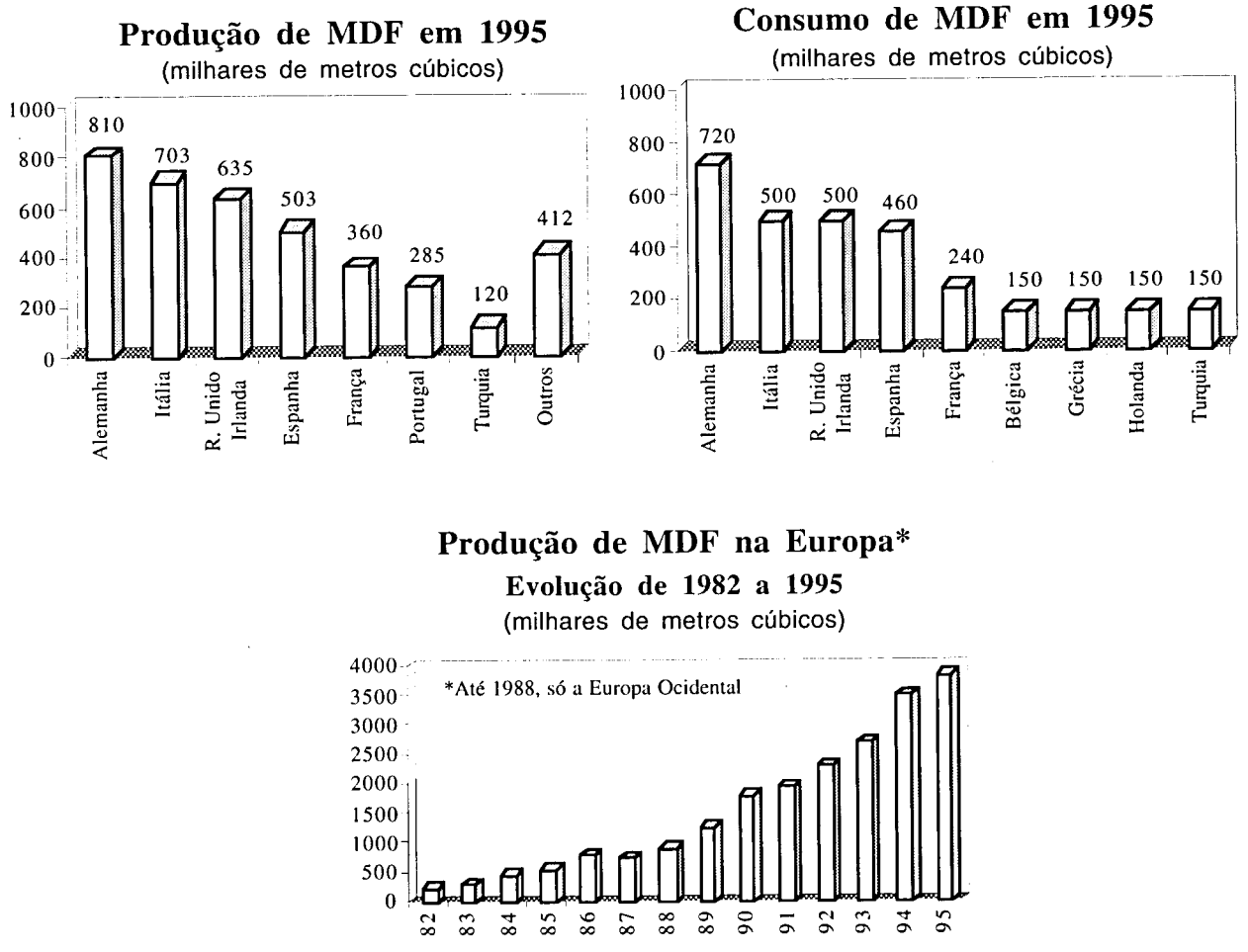


Figura 1.1.1 Produção e consumo de MDF na Europa (Euro MDF Board, 1996)

Em Portugal a produção de MDF é relativamente recente existindo actualmente três fábricas. A MADIBÉRIA (Nelas) de capital espanhol (grupo FINSA) arrancou em 1988 com uma capacidade instalada de 120 000 m^3/ano. Em 1990, iniciaram a sua actividade a SIAF (Mangualde), do grupo SONAE e a VALBOPAN (Nazaré), com capacidades instaladas de 120 000 m^3/ano e 40 000 m^3/ano, respectivamente. Com estas unidades Portugal passou a desempenhar um papel importante como produtor europeu, passando a deter mais de um terço (35%) da capacidade instalada na Península Ibérica e 13 % na Europa. Actualmente, o nosso país representa uma percentagem menor, devido a importantes investimentos noutros países, suscitados por um aumento do consumo de MDF. Noutras zonas do mundo (América e Ásia) tem havido grandes investimentos na produção de MDF (Smith, 1989), que tiveram como consequência um aumento de oferta, verificando-se mesmo um excesso face à procura em 1994, o que resultou numa descida dos preços. A capacidade instalada na Europa era em 1996 de 6 489 000 m^3 e, contando com os projectos que vão arrancar em 1997 prevê-se que a capacidade da Europa aumente de 430 000 m^3. Por outro lado, a capacidade total da América do Norte (USA e Canadá) era em 1996 de 3 943 000 m^3, prevendo-se um aumento de 945 000 m^3 (Wood Based Panels International, 1996). A EMB faz uma antevisão dos próximos anos; em 1996 a capacidade instalada mundial era de 16 milhões de metros cúbicos; em 1997, decorrendo dos investimentos actualmente em curso, a capacidade vai subir para os 21 milhões e em 1999 a capacidade mundial atingirá os 23 milhões. Face a esta conjuntura, os produtores de MDF não prevêm um aumento da capacidade produtiva no nosso país, dado que a SIAF duplicou a sua capacidade produtiva (280 000 m^3/ano) com o arranque da segunda linha de produção em 1995, passando a deter mais de 50 % da produção nacional. O problema principal para os produtores nacionais é sem dúvida o aprovisionamento de matéria-prima, que deverá provir de florestas sustentáveis. Dada a situação da floresta portuguesa, este requisito dificilmente poderá ser cumprido e além disso, os produtores têm que fazer face ao agravamento do preço da madeira, que representa uma fatia importante do custo do produto final.

As aplicações principais dos painéis de MDF são os seguintes (Borchgrevink, 1980; Buckner, 1986): lacados para mobiliário (cozinha, casa de banho, escritórios), elementos para mobiliário de estilo, carpintaria de limpos (aros de portas, portas almofadadas, peitoris, rodapés). Outras menos importantes são: brinquedos, embalagens, divisórias, estrados para camiões, moldes, caixas de TV, mobiliário de bebé, mesas de ping-pong, maquetas, etc. Embora inicialmente desenvolvido para o mobiliário, o MDF é cada vez mais utilizado em trabalhos de decoração como o arranjo de lojas, na construção de escritórios, de edifícios administrativos e de stands de feiras, aplicações em que é essencial uma boa maquinação e um bom acabamento (Holz-und Mobelindustries, 1992; EMB, 1993).

2. PROCESSO DE FABRICO

Apresenta-se na página seguinte um fluxograma simplificado do processo (fig. 1.2.2).

2.1 Matéria Prima

a)Madeira

Na figura 1.2.1 estão representados os 14 elementos básicos que podem ser obtidos a partir da madeira, 10 dos quais são obtidos a partir de resíduos não adequados para serem utilizados em contraplacados ou como madeira maciça. A indústria do MDF utiliza geralmente madeira de baixa qualidade, como troncos de pequena dimensão e desperdícios de serração (costaneiros, estilha e serrim), que representam no seu conjunto cerca de 70 % do seu consumo. Além disso, esta indústria utiliza em quantidades significativas a biomassa florestal (cascas e outros desperdícios) como fonte de energia, com a qual produz cerca de 85 % da energia térmica e 8% da energia eléctrica que consome. Esta indústria prefere as espécies resinosas, embora em alguns países as folhosas sejam mais baratas e fáceis de obter. Esta preferência está associada também ao comprimento das fibras que é mais elevado nas resinosas, tendo uma influência importante nas propriedades de feltragem. A espessura das fibras é também um parâmetro importante conferindo ao painel maior resistência à tracção e uma maior densidade.

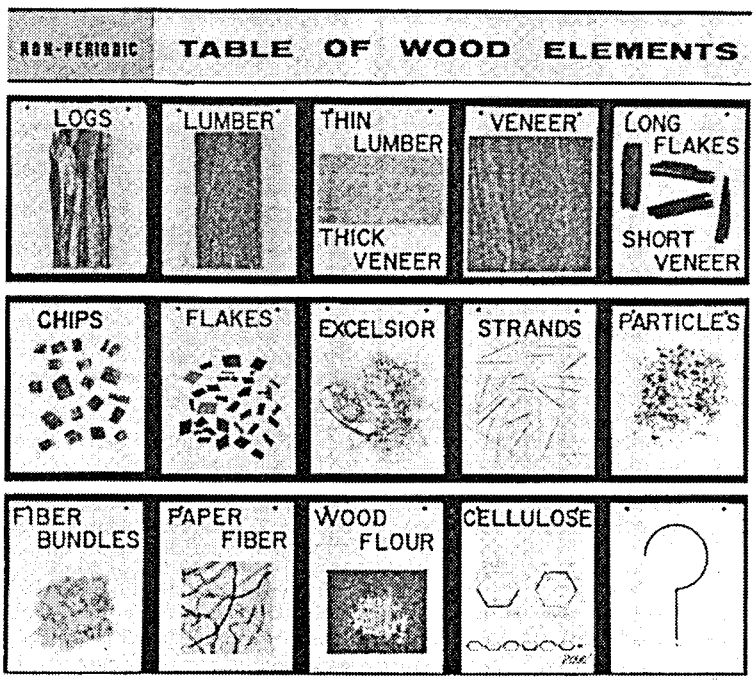


Figura 1.2.1: Os diversos elementos que se podem obter a partir da madeira (Maloney,1989)

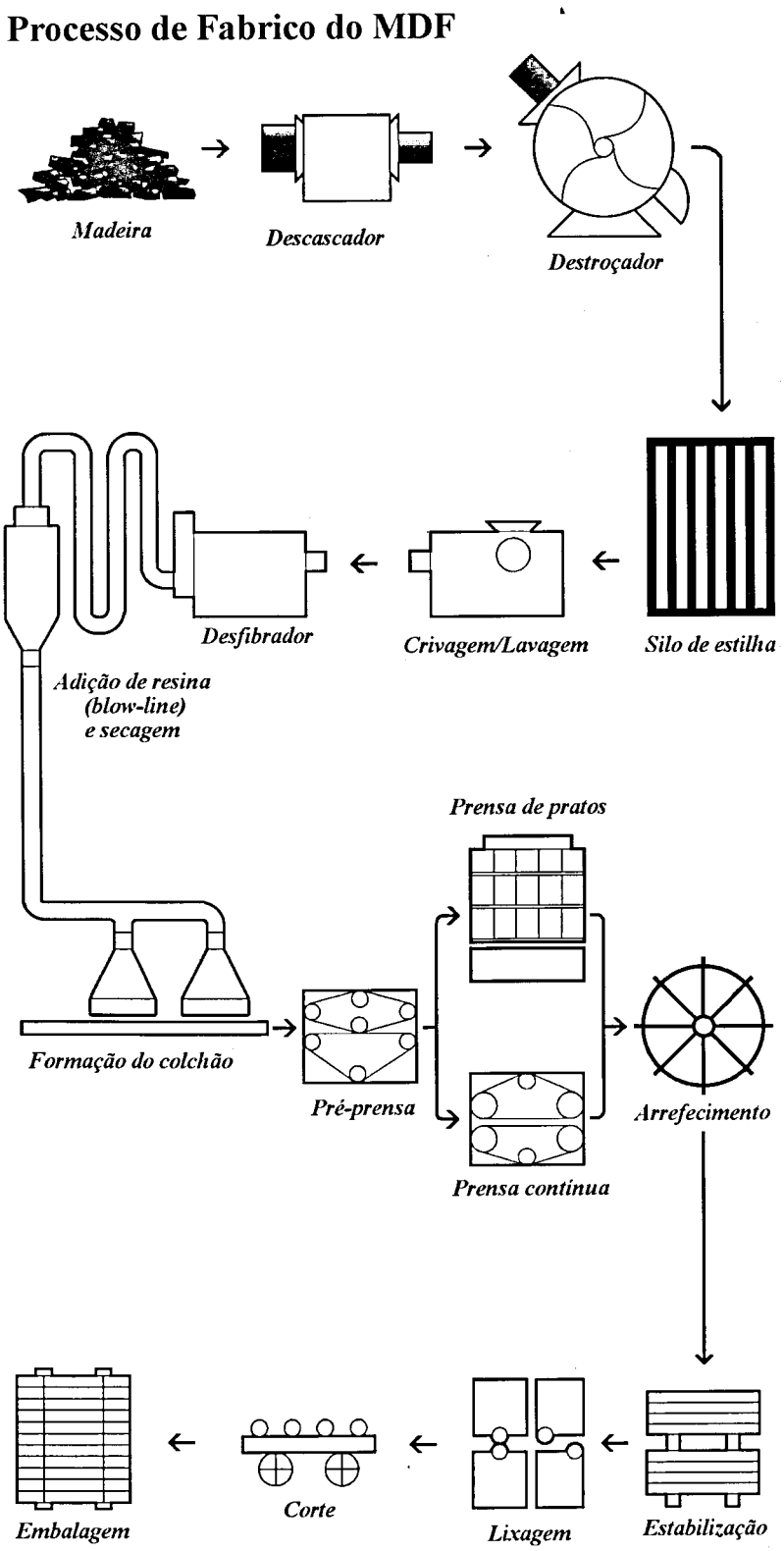


Figura 1.2.2: Processo de fabrico do MDF

Todas as espécies podem ser utilizadas no fabrico do MDF e podem mesmo ser misturadas aleatoriamente, desde que se misturem só folhosas ou só resinosas. No entanto, certos parâmetros variáveis de espécie para espécie como a densidade, a acidez, os extractivos, podem influenciar as propriedades físicas. A utilização de pinho e de outras resinosas pode conduzir à inclusão de resina (Bhagwat e Maloney, 1980). É importante referir que matérias primas como o bagaço de cana de açúcar e a palha de algodão têm sido utilizados no Oriente.

Em Portugal, a indústria do MDF utiliza exclusivamente o pinho bravo (*Pinus Pinaster*). O aprovisionamento de matéria prima é feito por compra de rolaria, com ou sem casca e também de estilha. Quanto ao rendimento, verifica-se geralmente que 1 ton de aglomerado requer 8 a 9 m^3 de madeira. Por exemplo a SIAF consome 1,8 ton de rolaria com casca e 1,7 ton de estilha por m^3 de painel.

b)Resina

Os adesivos mais utilizados na produção do MDF são as resinas de ureia-formaldeído (UF) e fenol-formaldeído (PF), embora também sejam utilizadas as resinas de melamina-ureia-formaldeído (MUF) e os isocianatos (IC).

Normalmente a quantidade de resina é de 7 a 12 % (massa de resina por massa de fibra seca) e por esta razão o custo da resina tem uma contribuição importante para o custo total do painel. Além do custo da própria resina existem outras propriedades como o tempo de vida, as pressões e temperaturas necessárias à cura, a resistência do adesivo à humidade, o tempo aberto (tempo decorrido entre a aplicação da cola e assemblagem), o tempo de prensagem que se vão reflectir no custo total.

As resinas UF constituem o grupo mais importante de adesivos utilizados na produção de aglomerados. Estas resinas são as mais baratas e produzem painéis de aspecto limpo e atraente, mas não resistem à imersão em água quente e são pouco resistentes à imersão em água fria. O problema principal é a emissão de formaldeído dos produtos fabricados com estas resinas, que é prejudicial à saúde. A emissão de formaldeído dos painéis vai ser objecto dum controlo rigoroso quando forem implementadas as normas europeias.

As resinas de PF são mais caras e o aspecto final dos painéis apresenta um tom acastanhado. Contudo, apresentam uma maior durabilidade e resistência à humidade o que permite a sua utilização em aplicações exteriores. No entanto a cura desta resina é mais lenta do que a da resina UF à mesma temperatura, o que requer temperaturas e tempos de prensagem mais elevados (Mallari, 1986).

Quanto às resinas de MUF, as razões que tornam a sua aplicação bem sucedida são as seguintes: os painéis têm resistência elevada às intempéries, inchamento baixo, excelente durabilidade e um aspecto final limpo e atraente, pois esta resina é incolor.

As resinas de isocianato competem com as de MUF e PF (Clad, 1983) devido às seguintes vantagens: redução do tempo de prensagem, baixa absorção de humidade, não há emissão de formaldeído e têm uma excelente adesão. No entanto esta elevada adesão pode causar problemas, pois as fibras podem aderir facilmente aos pratos da prensa. Devido ao custo elevado desta resina, há tendência para se usarem pequenas quantidades e por isso, é necessário um processo que permita uma distribuição eficiente de pequenas quantidades de resina sobre as fibras (McLaughlin,1981).

Uma série de parâmetros ligados às resinas devem ser controlados como garantia da qualidade do painel, tais como: a quantidade de resina presente no aglomerado (condiciona a resistência interna e absorção da humidade), a viscosidade (condiciona a atomização e distribuição da resina), quantidade de água presente na resina (influencia a cura e a plasticidade da madeira) e a aderência da resina (condiciona a formação de grumos de fibras), etc.

Em Portugal o fabrico do MDF é feito com resina de UF uma vez que a aplicação do MDF é sobretudo no mobiliário, em que as exigências em termos de resistência à humidade são menos severas. O consumo normal de resina é da ordem dos 120 kg por m^3 de painel.

c)Aditivos

Para a produção de MDF com UF utilizam-se como endurecedores sais de amónio de ácidos fortes como o sulfato de amónio, o cloreto de amónio que têm a vantagem em relação aos ácidos de diminuirem os problemas de corrosão e o ataque das fibras. Como retardador de reticulação (efeito tampão) utiliza-se a amónia.

Para diminuir o inchamento do painel devido à adsorção de humidade, incorporam-se ceras ou parafinas.

A utilização do MDF em aplicações exteriores aumenta o risco de ataque biológico, embora este risco seja nitidamente inferior ao dos outros aglomerados. Por esta razão em alguns casos incorporam-se fungicidas e insecticidas.

Para a produção de painéis resistentes ao fogo, adicionam-se produtos ignífugos como os fosfatos. Este tratamento não é indicado para painéis de UF, pois estas resinas são pouco resistentes a temperaturas elevadas, mas pode ser aplicado para painéis de PF.

Na SIAF não são aplicados quaisquer produtos preservadores ou ignífugos. Aplicam como aditivos um endurecedor, que é o sulfato de amónio e um agente anti-inchamento, que é a parafina. O consumo de parafina é de 30 kg por m^3 de painel.

2.2 Preparação da estilha

A primeira etapa do processo consiste na preparação, na selecção criteriosa e no armazenamento da estilha em silos conforme a origem da sua produção. Esta fase é de grande importância para a qualidade do produto final, pois permite, através do controlo da mistura garantir o máximo de homogeneidade das características e cor do produto final.

Os troncos são descascados em descascadores de lâminas ou de fricção. A SIAF utiliza um descascador de tambor, no interior do qual existe uma série de lâminas o que permite a alimentação de vários toros. A rotação do tambor e dos toros em simultâneo permite o descasque, quer por acção de corte, quer por fricção.

Antes da madeira ser convertida em fibras, deve ser convertida em estilha de tamanho aproximadamente igual ao utilizado na indústria da pasta de papel. O tronco é alimentado a um destroçador cilíndrico onde é convertido em aparas. Estas aparas são armazenadas num silo, juntamente com a estilha comprada.

Para garantir uma granulometria adequada, a estilha passa por um crivo vibratório que contém dois peneiros, e que separa uma fracção de "finos" (comprimento < 5 mm) e uma fracção de "grossos". O tamanho médio da estilha para a produção de aglomerado de fibra é de cerca de 25 mm de comprimento e de 3-6 mm de espessura. A fracção de "finos" é rejeitada pois contém frequentemente casca e areia. A presença de casca pode causar efeitos indesejáveis no aspecto do painel e consumir resina extra, enquanto que a areia (sílica) produz desgaste das máquinas e dos discos do refinador. Esta fracção é frequentemente aproveitada para produção de energia. A fracção de "grossos" incluindo os nós volta para o destroçador. O tamanho das partículas vai influenciar o comprimento das fibras, não se obtendo fibras longas quando se utiliza serradura ou "fitas" (Allen,1988).

Segue-se um processo de lavagem com água quente para facilitar a desfibração e consequentemente minimizar o consumo de energia. A lavagem serve para remover pedras, pedaços de metal e areia.

A estilha era normalmente transportada por cinta para o sistema de refinação, mas actualmente é bombada através dum parafuso sem fim, o que vai facilitar a remoção da água em excesso e efectuar um pré-aquecimento (Allen,1988).

2.3 Preparação da fibra

A fibra é obtida por um processo de refinação termo-mecânico, processo Asplund, inventado pelo sueco Arne Asplund (1935). As partículas passam por um silo onde é aplicado vapor de baixa pressão (100 °C) com o fim de amolecer a lenhina, facilitando a separação das fibras. Com efeito, o ponto de amolecimento da lenhina é grandemente influenciado pelo teor de humidade, variando por exemplo desde 90 °C para lenhina com um teor de humidade de 27,1 % até 195 °C para lenhina anidra (Goring, 1971). Este reservatório está aberto para a atmosfera e atingem-se temperaturas máximas de 85-90 °C.

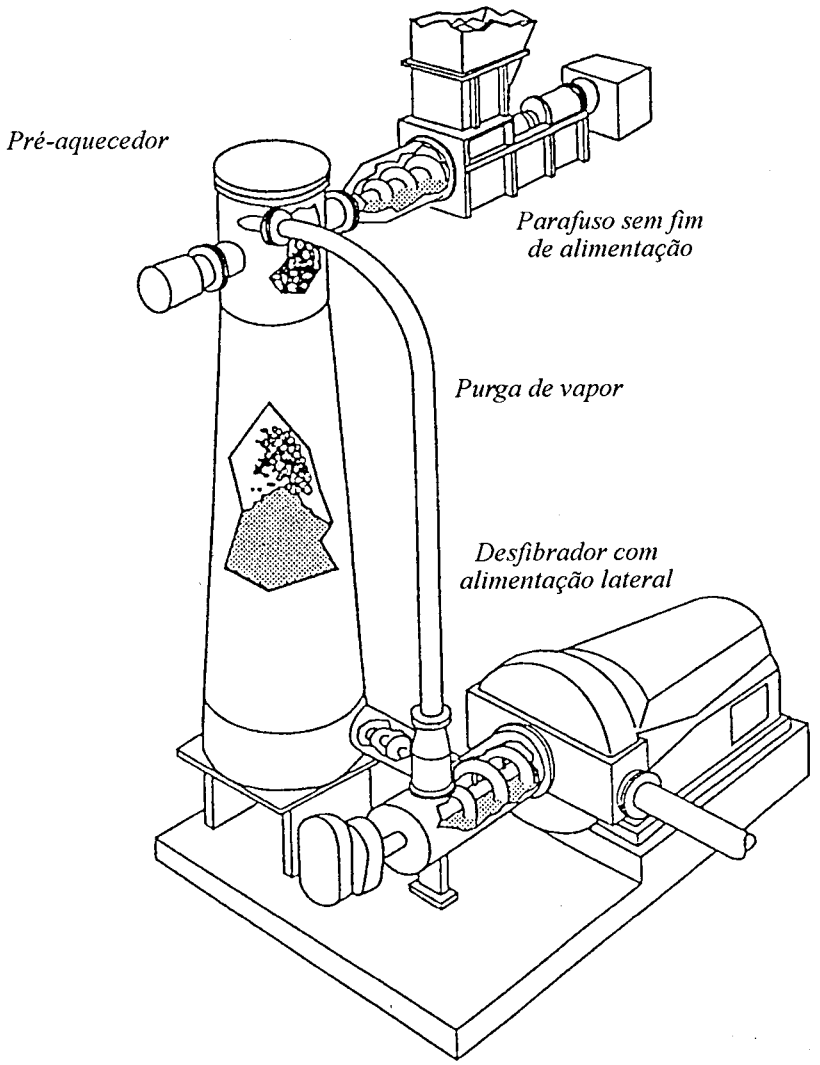


Figura 1.2.3: Sistema de desfibração.

Na figura 1.2.3 está representado um sistema de desfibração. A estilha é alimentada ao digestor (ou pré-aquecedor) através de um alimentador de parafuso sem fim que, para além de permitir a passagem do reservatório de "pré-vaporização" à pressão atmosférica para o digestor, a alta pressão, retira água, homogeneizando a humidade da estilha.

No digestor é efectuado o cozimento da estilha à pressão de 7,5-8 bar e à temperatura de 160-170 °C através de injecção de vapor. A estilha tem um tempo de residência de 2 a 4 minutos. A energia consumida depende da temperatura e do tempo de cozedura. Uma cozedura longa consome menos energia, mas pode resultar num escurecimento da fibra. Após o cozimento, a estilha é alimentada ao refinador por um parafuso sem fim, onde se produz a separação das fibras por esmagamento e atrito entre os seus discos rotativos.

Nos refinadores de alimentação directa em que o parafuso de descarga do pré-aquecedor é o mesmo de alimentação ao refinador, o escoamento de vapor em contra-corrente perturba o escoamento da estilha. Contudo, a introdução dum segundo parafuso (alimentação lateral) e de uma purga de gás, evita que o vapor gerado no disco do refinador perturbe a alimentação.

2.4 Adição da resina

A fibra é descarregada a grande velocidade, directamente do refinador através duma válvula de expansão (*blow-valve*) e dum tubo de expansão (*blow-line*) de pequeno diâmetro, em direcção a um tubo de secagem. Antigamente, a resina era adicionada após secagem num misturador; actualmente a resina é pulverizada na *blow-line*, antes do secador, o que permite uma distribuição mais eficiente. A adição é feita através dum único orifício para a blow-line (à pressão de 2-2,7 bar), logo a seguir a um cotovelo, de forma que o tubo que vai em direcção ao secador é recto. Devido à acumulação de detritos é necessária a limpeza frequente desta zona. Na tabela 1.2.1 apresentam-se as propriedades requeridas para a resina adicionada por este processo e na tabela 1.2.2 apresenta-se uma formulação típica da cola.

Tabela 1.2.1: Propriedades requeridas para a resina na *blow-line* (Bucking, 1982)

Teor de sólidos (%)	40-65
Viscosidade (cP)	até 250
Reactividade	crítica
Razão molar U/F	1,4-1,6
Aderência (*tack*)	nenhum requisito
Catálise externa	crítica
Tamponação externa	útil

Tabela 1.2.2: Formulação da cola típica adicionada na *blow-line* (Hammok, 1982)

Base: 454 kg de fibra seca	kg
Sólidos da resina	45,36
Água da resina	24,49
Sólidos da parafina	2,27
Água da parafina	2,55
Água de diluição	33,11
Total	107,78

A temperatura na *blow-line* é 107 °C, a temperatura à entrada do secador é 220 °C e à saída de 50 °C. A utilização de secadores de baixa temperatura impede a perda ou degradação da resina devido à injecção na *blow-line* e tem ainda as vantagens de impedir a formação de grumos de resina e de promover uma excelente distribuição de resina (vide tabela 1.2.3). As únicas desvantagens são o consumo de resina e a reactividade da mesma que é uma propriedade crítica, devido ao choque térmico a que ficará sujeita quando entra no secador (Gran,1982).

Tabela 1.2.3: Comparação da aplicação da adição de resina na *blow-line* antes da secagem e num misturador de alta velocidade após secagem (Bucking, 1982)

Comportamento	**Adição *blow-line***	**Adição misturador**
Manchas de resina	Nenhumas	Algumas
Depósitos de fibra	Perigo de acumulação no secador	Nenhuma acumulação no secador
Secagem: Temp. à entrada : Temp. à saida: Teor de humidade:	 160 °C 50 °C 10-12 %	 160 °C 80 °C 2-4 %
Grumos de fibras	Nenhuns	Possível
Formação do colchão	Boa	Aglomeração possível
Consumo de resina	9-10 % (base seca)	8-10 % (base seca)
Descompressão (*) após pré-prensagem	Considerável	Pequeno

(*) Descompressão (*spring-back*) é o inchamento do painel devido à libertação das tensões originadas por compressão através da prensagem.

2.5 Secagem da fibra

As diferenças entre os secadores das unidades recentes e das unidades instaladas em 1974 são:

-A temperatura é baixa (160 °C), enquanto os secadores antigos operavam a 240-300 °C. Além disso a humidade à saida é mais elevada (11 %), comparada com os 4 % para secadores antigos, o que diminui o risco de incêndio.

-Operam a pressão positiva, pois existe um ventilador antes do tubo de secagem, enquanto que nas antigas unidades o ventilador era colocado à saída do ciclone para empurrar o ar quente através do sistema de exaustão. A pressão no secador é de 1,2-1,3 bar.

Actualmente nas unidades de produção de MDF utiliza-se uma secagem *flash* num tubo vertical. As fibras são injectadas numa corrente de ar quente e a uma certa distância a jusante do ponto de carga, as fibras são separadas num ou vários ciclones colectores (Foust, 1982).

Na SIAF a secagem é feita em dois estágios, havendo um ciclone à saída do primeiro tubo e outro à saída do segundo tubo. Num secador de estágio simples as fibras têm tendência a secarem demasiado, enquanto que num secador de dois estágios há inicialmente uma secagem rápida só que o processo é interrompido, mantendo-se as fibras com uma humidade razoável. O segundo estágio foi desenvolvido para temperaturas mais baixas e um tempo de residência mais elevado, assegurando uma melhoria da qualidade das fibras. Uma inovação referida por Allen (1988) e presente na SIAF que se provou ser bastante eficiente é a utilização dum tubo de secagem horizontal combinado com um ciclone.

2.6 Formação do colchão

Após secagem, a fibra é transportada por um transportador de cinta para silos de armazenagem e mistura, a partir dos quais é conduzida para a máquina formadora do colchão. Os fabricantes mundiais mais importantes deste tipo de máquinas são a Washington Iron Works, a Siempelkampf, a Flakt e Sunds Defibrator (*Pendistor*), a Bison e a Masonite que funcionam de maneira diferente. A uniformidade da distribuição do peso ao longo do colchão depende do tipo de máquina e do grau de aderência da resina.

A SIAF dispõe de uma máquina formadora do tipo *Pendistor* (ver figura 1.2.4). Esta máquina formadora foi desenvolvida pela companhia sueca Motala-Defibrator. Nesta máquina, o colchão é formado numa rede metálica ou tela muito fina. As fibras em suspensão no ar são fluidizadas e acamadas por vácuo, o que permite obter-se uma distribuição uniforme, o controlo único e automático do escoamento de fibra, da quebra de novelos de fibra e da obtenção dum

colchão com altura reduzida e sem defeitos laterais (Wiecke, 1982; Shanonn, 1982). Os impulsos de ar funcionam a frequências tão elevadas quanto a parte mecânica o permite. Este tipo de máquina produz colchões mais uniformes (Suchland e Woodson, 1991).

À saída, o colchão passa por um rolo penteador, sendo retirado nesta operação cerca de 15 % do colchão. Em seguida, o colchão é cortado transversalmente e é medido o perfil de densidades. Normalmente as variações de densidade típicas são de mais ou menos 2 %. A altura do colchão depende da espessura final pretendida, podendo atingir os 30 mm, embora para espessuras finais grossas (superior a 16 mm) se utilize por vezes 2 colchões sobrepostos.

Antes da pré-prensagem, o colchão passa por um detector de metais.

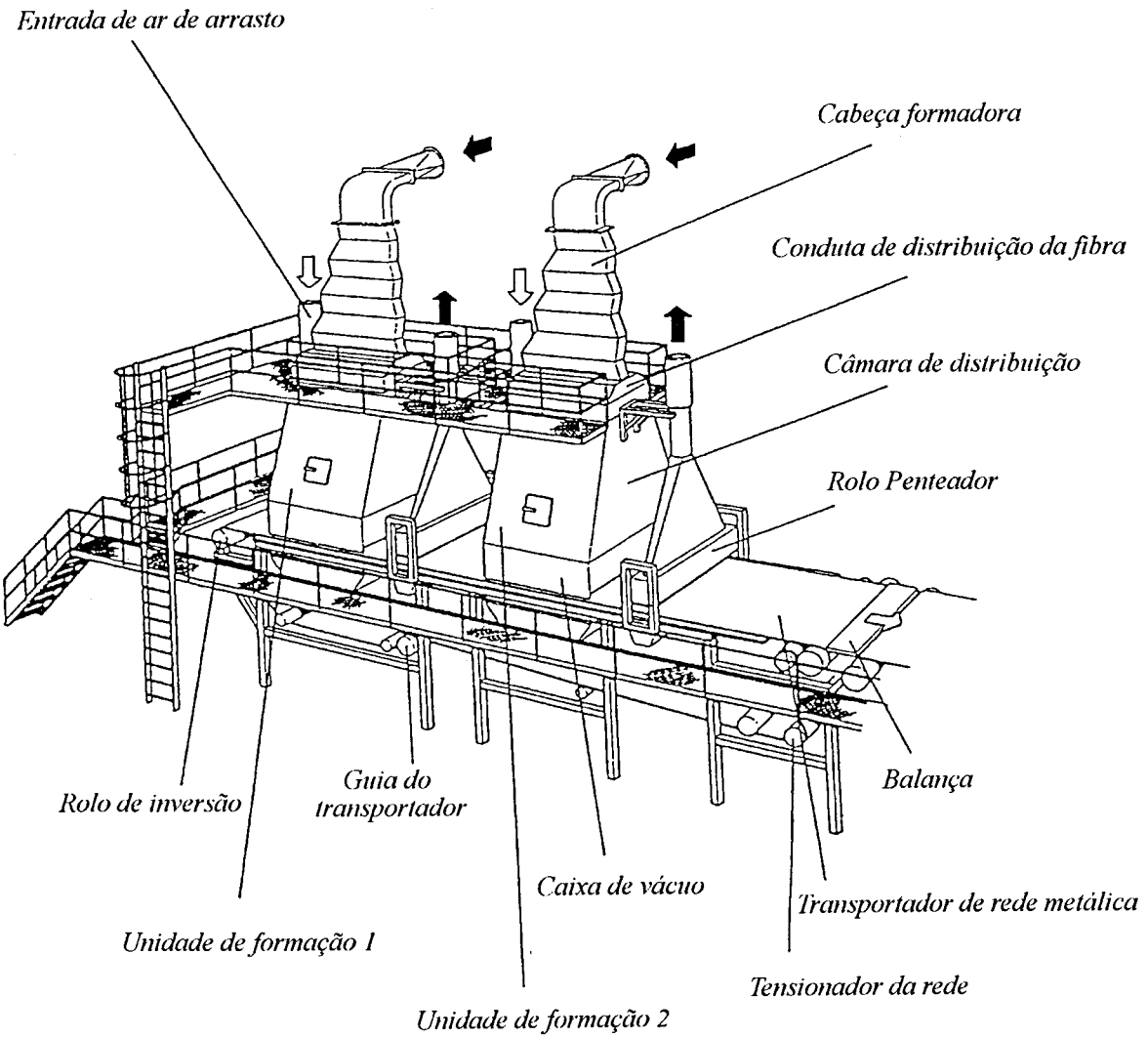


Figura 1.2.4: *Pendistor* para a formação do colchão

2.7 Pré-prensagem

O colchão formado tem uma densidade típica de 25 kg/m^3 e uma altura 25 vezes maior que o painel final. Para ser alimentado à prensa é necessário diminuir a altura do colchão cerca de 3 vezes, o que é conseguido numa prensa de cinta, que dispõe de vários rolos de aço.

Esta operação deve ser lenta para que o ar retido no colchão seja removido lentamente, para evitar a formação de bolhas de ar e a desagregação do colchão.

Os melhores resultados têm sido obtidos quando no primeiro contacto entre a cinta e o colchão, a pressão linear for de 300-400 kg/cm seguido de 4 ou mais contactos, cada um deles à pressão de 200 kg/cm (Allen, 1988). O colchão torna-se progressivamente mais compacto à medida que o ângulo do colchão com cada rolo diminui com o tempo, e a pressão efectiva sobre o colchão aumenta em cada contacto, promovendo uma maior consolidação.

2.8 Prensagem

a)Tipos de prensas

Os tipos de prensagem normalmente empregues referem-se seguidamente:

-prensas de pratos simples (*single-opening*) para placas de área elevada (o comprimento pode atingir os 30 m e capacidade de 286-358 ton/dia);

-prensas de pratos múltiplos (*multi-opening*) para placas pequenas (o comprimento pode atingir cerca de 10 m e capacidade de 572-715 ton/dia);

-Prensagem contínua limitada pelo comprimento.

O processo Mende foi desenvolvido na Alemanha para produzir aglomerado de partículas fino, em pequena escala. Neste processo a prensagem é feita numa prensa contínua que consiste num tambor de grande diâmetro aquecido, contra o qual o colchão é comprimido, por meio de uma banda de aço. No caso do MDF a banda de aço é substituida por uma tela de arame.

Para produção de painéis com espessuras compreendidas entre os 8 e 32 mm, considera-se que as prensas de pratos múltiplos sejam as ideais, embora a prensagem contínua apresente algumas vantagens (Ahrweiler, 1982; Soiné, 1987; Sturgeon e Lau, 1989; Long, 1989):

-redução da pré-cura da resina, que ocorre durante o fecho da prensa enquanto os pratos não encostam ao painel (é visível através duma camada superficial rígida mas de baixa densidade, que deve ser removida por lixagem);

-o painel formado pode ser cortado transversalmente com precisão, evitando-se desperdícios, como acontece quando o painel é produzido numa prensa de aberturas múltiplas;

-podem ser fabricados painéis finos até 3 mm de espessura, o que pode ser difícil em prensas de aberturas múltiplas, devido à alimentação e manuseamento dos painéis serem extremamente difíceis.

b)Sistemas de aquecimento

O sistema de aquecimento mais comum na produção de MDF é o de óleo quente (termo-fluido), embora também se utilize o vapor, a electricidade e mais recentemente a alta frequência (ou rádio-frequência).

A operação pode utilizar os seguintes sistemas:
-prensa de pratos quentes;
-prensa de pratos quentes combinada com eléctrodos de alta-frequência;
-pré-prensa de alta-frequência seguido de prensa de pratos quentes;

O aquecimento por alta-frequência tem as seguintes vantagens: maior rapidez do ciclo de prensagem, a eliminação do equipamento de arrefecimento, o custo mais baixo da resina, distribuição de humidade e perfil de densidade mais uniforme (Col *et al.*, 1982). Este tipo de aquecimento é utilizado na produção de MDF desde há alguns anos, nomeadamente nas fábricas mais antigas como a Intamasa (Espanha), Canterbury (Nova Zelândia), Celotex e Masonite (E.U.A.) (Chryst e Rudman, 1979). Quando se pretendem produzir placas de elevada espessura (superior a 30 mm) e com massa volúmica superior a 770 kg/cm^3, o tipo de aquecimento mais adequado é a alta frequência.

Como alternativa à prensagem por pratos quentes, existe o sistema de injecção de vapor. Neste sistema, o fluxo de vapor a alta temperatura controla o calor transferido através do colchão, enquanto que no sistema convencional o calor é transferido para o colchão por condução. Este tipo de prensagem tem a vantagem de encurtar o tempo total de prensagem (Hata *et al.*,1989). Além disso, as variações de temperatura com o tempo nas camadas centrais são independentes da sua espessura, humidade e densidade, o que vai permitir controlar o perfil de densidade. Pode obter-se densidade homogénea ou perfis de densidade típicos dos sistemas de prensagem convencional.

Na SIAF existem dois tipos de prensas, uma de pratos múltiplos (estática) e outra contínua. Na primeira linha, o colchão em contínuo sofre uma pré-prensagem a frio onde perde algum ar e reduz grandemente a sua espessura inicial; a seguir o mesmo colchão de fibras é seccionado em comprimento igual aos pratos da prensa. Na segunda linha, o movimento do

colchão é contínuo e após a pré-prensagem entra na prensa contínua, onde a prensagem é efectuada por meio de cintas metálicas e de rolos pressores aquecidos, sendo os painéis cortados à saída, segundo as dimensões comercializadas.

A Madibéria possui uma prensa por injecção de vapor de grandes dimensões onde são produzidas placas com as dimensões finais de 2445 mm x 14 695 mm e com elevada densidade na superfície. Em geral e comparando com a prensagem convencional, a diminuição de densidades no interior é menor, as tensões internas são menores e consequentemente a resistência interna é maior no produto obtido por este processo (Walter, 1989).

c)Ciclo de prensagem

Na operação de prensagem a altura do colchão deve ser a mais baixa possível para que a prensa seja construída com o mínimo de espaço entre os pratos quando a prensa está completamente aberta (*day-light*), e portanto a espessura final ser atingida o mais rapidamente possível e a pré-cura da resina ser reduzida.

O pioneiro da estratégia moderna de controlo dos ciclos de prensagem em prensas de pratos múltiplos para produção de MDF foi a empresa Canterbury Timber Products (Rangiora, Nova Zelândia). Um controlo rigoroso do ciclo de fecho da prensa permite a optimização do fornecimento de calor, das velocidades de consolidação do painel e dos perfis de densidade. O controlo da prensa é realizado por um sistema PLC (*Programmable Logic Controler*). Num sistema de prensagem hidráulico, controlado por computador, dispõe-se dum comando mais ou menos preciso do fecho da prensa que é realizado em 4 etapas, durante o período de compressão (ver figura 1.2.5).

Partindo das posições e do tempo de duração de cada uma das etapas, o computador traça uma linha recta entre posições pré-determinadas, verificando constantemente a posição da superfície do painel, regulando assim a pressão hidráulica. Deste modo o colchão é comprimido até à sua espessura final, na "posição 6", com diferentes tempos e intervalos de posição de acordo com as características desejadas para o painel. O sistema permite também inverter uma etapa, enquanto a pressão não baixar para os níveis de segurança, na "posição 5".

A aplicação de sistemas PLC facilita o controlo deste ciclo de prensagem complexo e a sua flexibilidade permite que a alteração do ciclo não seja uma tarefa complicada. Para o estabelecimento do grau de precisão da prensagem recorre-se a uma relação pressão/tempo, pelo que partindo da pressão actual "Pr X", o computador representa um declive e a pressão é reduzida em dois níveis, ficando acima do contrapeso da prensa "Pr 3". A abertura da prensa é feita de forma controlada segundo a relação pressão/tempo.

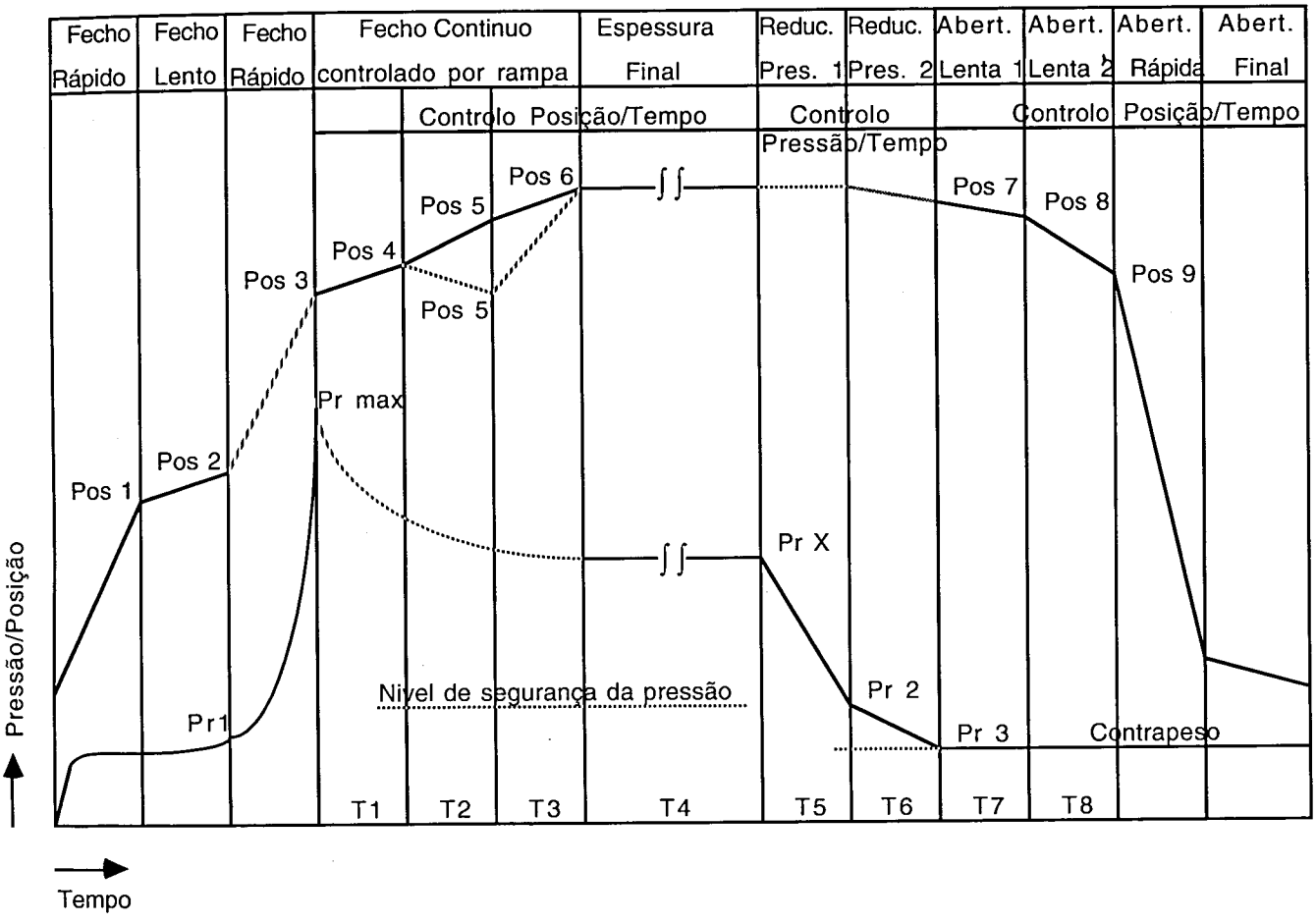


Figura 1.2.5: Registo do ciclo de prensagem (Pr=Pressão; Pos=Posição)

Durante esta operação a humidade do colchão diminui de 11 % até cerca de 6 % o que requer que a abertura da prensa seja feita cuidadosamente para se evitar que o vapor gerado não descomprima e desagregue o painel instantaneamente. Após a libertação do vapor encerrado no colchão, a abertura deve ser o mais rápida possível para não ocorrerem deformações no colchão, devido ao calor residual irradiado pelos pratos da prensa. Com este tipo de controlo da prensa a pressão que o colchão necessita raramente excede 2,5 MPa (400 psi), embora na maioria das linhas o colchão seja comprimido a uma pressão superior a 3,5 MPa (500 psi). Além disso o colchão atinge a espessura final em menos de 30 segundos. A temperatura de prensagem depende do tipo de resina utilizada, da duração do ciclo e da espessura da placa, nunca sendo inferior a cerca de 150 °C para placas de UF.

A flexibilidade do sistema de controlo possibilita a regulação dos perfis de densidade permitindo, teoricamente obter as propriedades físicas desejadas. Geralmente, os utilizadores de MDF exigem que a densidade da parte central seja aproximadamente 80 % da densidade da face.

2.9 Acabamento

À saída da prensa os painéis passam por um sensor de espessuras, são pesados e retiram-se amostras para efectuar a selecção de painéis. Os painéis que não foram rejeitados passam por uma esquadrejadora. Os desperdícios desta operação rondam os 6 a 7% em volume e podem ser queimados ou recuperados, embora as fibras sejam de qualidade inferior às originais.

Os painéis são arrefecidos num volteador, sendo a velocidade de rotação calculada de forma que ao fim de um certo período de tempo (geralmente meia hora) os painéis saiam com a temperatura óptima para a pré-calibração. Esta operação serve não só para igualizar a temperatura e o *spring-back* , mas também para proteger os rolos da lixadora (Maloney, 1980).

Após a pré calibração, é feita a estabilização fora da linha de produção, sendo os painéis empilhados por um robot, permanecendo em pilha cerca de 5 a 6 horas, de acordo com a espessura, podendo este período atingir os 30 dias. A estabilização é muito importante na medida em que permite uma distribuição uniforme da humidade, enquanto que a resina deve curar completamente.

Uma vez que as placas foram pré-calibradas para uma espessura conhecida basta programar as lixadoras calibradoras de grão fino (150) para a espessura final desejada. Devido à crescente exigência do acabamento dos painéis de MDF a lixagem é feita em 4 estágios. Uma estação de controlo aí existente classifica as placas em conformidade com as especificações. Dependendo deste controlo as placas seguem para o corte nas dimensões standard ou para o corte à medida.

3. PROPRIEDADES E TESTES DO MDF

Descrevem-se em seguida os ensaios mais relevantes para a utilização eficiente do MDF na indústria do mobiliário e afins. Os provetes utilizados nos ensaios devem ser cortados a partir das placas de acordo com a norma EN 326-1, que regulamenta a localização e as dimensões dos provetes para os diversos testes.

3.1 Propriedades físicas e de aparência

3.1.1 Massa volúmica

Para a determinação da massa volúmica dum provete cortado do painel, medem-se as suas dimensões e pesa-se a amostra, após condicionamento numa atmosfera com 65% de humidade relativa e temperatura de 20 °C até massa constante. A massa volúmica (kg/m^3) de um provete de 50x50 mm é calculada pela expressão (EN 323):

$$\rho = \frac{m}{b_1 x b_2 x t} x10^6 \qquad (1.3.1)$$

m -massa do provete [g]

b_1, b_2 , t -largura, comprimento e espessura do provete [mm]

A massa específica do MDF varia entre 650 e 850 kg/m^3.

No caso da madeira maciça e também para os aglomerados de partículas existem boas correlações entre a massa específica e algumas propriedades físico-mecânicas. No caso do MDF as publicações existentes são escassas. Schulte e Fühwald (1996) obtiveram boas correlações entre a densidade média e a resistência interna, o módulo de corte (ou de rigidez) e a resistência ao corte, para cinco tipos de MDF.

A densidade do MDF não é constante ao longo da espessura do painel. Para a determinação do perfil de densidades existem vários métodos directos ou indirectos. O método gravimétrico, que é um método directo consiste na pesagem de camadas de 1 mm de espessura removidas do painel. Os métodos indirectos consistem na utilização de raios X, β ou γ. A absorção de radiação depende da espessura atravessada, da densidade e do teor de humidade do material. Conhecendo-se dois destes parâmetros podemos determinar o terceiro. Jensen e Kehr (1995) apresentam a determinação quantitativa do perfil de densidades do MDF. A influência da densificação, resultante de diferentes programas de prensagem sobre algumas propriedades mecânicas, foi objecto de alguns estudos (Buchholzer, 1990; Boehme, 1992). Boehme (1993)

analisou também a influência do perfil de densidades do MDF sobre propriedades de maquinabilidade como o desgaste das ferramentas de corte na moldura ção de cantos.

3.1.2 Teor de humidade

O MDF contém um baixo teor de humidade, determinado inicialmente pelas condições de fabricação e subsequentemente pelas condições de transporte e armazenagem. À saída da fábrica o teor de humidade é de 8 ± 2 %. As variações de humidade como resultado das condições de exposição vão afectar sobretudo os topos expostos e as camadas superiores dos painéis armazenados em pilha, mas podem estender-se até ao centro do painel.

O teor de humidade é determinado por pesagem, sendo obtido pela perda de massa dum provete após secagem em estufa a 103 °C até massa constante, como percentagem da massa do provete seco (EN 322). Atinge-se a massa constante quando os resultados de duas pesagens sucessivas, obtidas num intervalo de 6 horas, não diferirem mais de 0,1 % da massa do provete. Após secagem, as amostras devem ser arrefecidas num excicador antes de se proceder à pesagem. O cálculo do teor de humidade é obtido através da fórmula:

$$\mathcal{H} = \frac{m_{\mathcal{H}} - m_0}{m_0} x100 \qquad (1.3.2)$$

$m_{\mathcal{H}}$ -massa inicial do provete [g]

m_0 -massa do provete após secagem [g]

3.1.3 Determinação das dimensões das placas

a)Espessura, largura e comprimento (EN324-1)

O sucesso da operação de linhas de fabrico de mobiliário altamente automatizadas depende do fornecimento de placas com propriedades definidas com rigor. Como estas linhas geralmente não incluem equipamento de lixagem, torna-se necessário que os painéis apresentem uma tolerância de espessura pequena.

Os fabricantes de painéis possuem um controlo completo da calibração da espessura na fábrica e conseguem atingir espessuras pequenas. Contudo, uma variação significativa da humidade durante o transporte ou armazenamento afecta adversamente a tolerância de espessura dos painéis que chegam ao consumidor. Consequentemente é recomendado uma correcção das condições de armazenamento em todas as etapas da cadeia de fornecimento. Por exemplo, uma tolerância da espessura pequena é requerida para o MDF usado com revestimento de folha de madeira, laminado ou com acabamento realizado por rolos ou prensa de membrana.

As dimensões das placas são determinadas pelo tamanho das prensas existentes na fábrica e pelo equipamento de corte existente, capaz de cortar as placas em painéis mais pequenos, de forma a optimizar o corte, ou seja, produzir o mínimo de desperdícios. As dimensões finais dos painéis dependerão claramente da aplicação, mas podem ser fornecidos painéis com as dimensões da aplicação com uma tolerância acordada entre o cliente e o fornecedor, ou no máximo com as tolerâncias exigidas nas normas.

A medição da espessura deve ser realizada a 50 mm da aresta da placa em pontos localizados em cada vértice e a meio de cada lado, num total de oito pontos. O comprimento e a largura são medidos ao longo de duas linhas paralelas situadas a uma distância de 100 mm dos bordos. A tolerância para a média da espessura é de 0,1 mm, enquanto que para o comprimento e largura é de 1 mm.

b)Esquadria e rectilinearidade dos bordos (EN 324-2)

As placas fornecidas para a indústria do mobiliário devem ser rectangulares e com os bordos em esquadria. De acordo com a norma EN 324-2, é necessário um esquadro com dois braços de 1000 mm para medir o desvio dos ângulos dos lados adjacentes da placa em relação ao ângulo recto. O resultado corresponde ao desvio máximo e deve ser expresso em mm/m.

A rectilinearidade dos bordos é medida com o auxilio de uma régua em aço e de um paquímetro e corresponde ao desvio máximo entre a régua e o bordo da placa. O resultado deve ser expresso para o comprimento e a largura em mm/m.

Um problema particular da rectilinearidade dos bordos pode ocorrer devido ao facto das tensões criadas durante a prensagem deixarem de estar compensadas, quando as placas são cortadas em dimensões mais pequenas. Os empenos que ocorrem quando a placa é cortada ao longo do comprimento pode ser o resultado de diferenças de humidade localizadas criadas durante o ciclo de prensagem quando se utilizam temperaturas de prensagem elevadas. A operação adicional de revestimento com papel melamínico pode produzir este efeito. O arrefecimento das placas após prensagem e um tempo de acondicionamento relativamente curto entre a prensagem e a distribuição podem acentuar este problema, uma vez que algumas tensões têm tendência a serem libertadas durante o armazenamento durante largos períodos de tempo.

3.2 Propriedades mecânicas

3.2.1 Resistência à flexão e módulo da elasticidade (EN 310)

O cálculo das deflexões das superfícies horizontais sujeitas a cargas, como numa mesa ou prateleira, é realizado a partir da carga aplicada, dimensões e módulo de elasticidade do material usado na sua construção. A resistência à flexão interessa sobretudo para os cálculos de aplicações estruturais do MDF.

Este teste é realizado com um provete de 75 mm de comprimento e largura 25 vezes a espessura normal, ou seja, aproximadamente 50 mm (EN 310). O dispositivo de flexão é constituído por dois apoios cilíndricos para o provete e a carga é aplicada no centro. A deflexão vai sendo medida enquanto a carga aumenta. O módulo de elasticidade E_m (N/mm^2) é calculado usando a região linear da curva tensão-deflexão; o valor calculado é o módulo aparente, pois o provete fica sujeito a tensões de corte:

$$E_m = \frac{l_1^3 (F_2 - F_1)}{4b\, t^3 (a_2 - a_1)} \qquad (1.3.3)$$

l_1 -distância entre os centros do suporte [mm]
b -largura do provete [mm]
t -espessura do provete [mm]
F_2-F_1 -incremento de força na região linear da curva tensão-deflexão [N]
a_2-a_1 -incremento de deflexão no centro do provete, correspondente a F_2-F_1 [mm]

A resistência à flexão f_m (N/mm^2) é calculada através da fórmula:

$$f_m = \frac{3F_{max} l_1}{2b\, t^2} \qquad (1.3.4)$$

F_{max} -carga de ruptura [N]
l_1,b,t -definidos na fórmula anterior (eq. 1.3.3) [mm]

Normalmente existe uma relação linear entre o módulo de elasticidade e a densidade do painel, em consequência do aumento da compactação e dum melhor contacto entre as fibras. (Kollmann *et al.*, 1975).

3.2.2 Resistência à tracção perpendicular ao plano (EN 319)

A resistência à tracção perpendicular ao plano, também designada por resistência interna, dá uma indicação sobre a resistência do painel à delaminação, sendo um indicador

importante para a sua utilização no mobiliário e sobretudo em aplicações que envolvam a molduração de cantos ou a junção de componentes.

O provete de 50x50 mm é submetido a forças perpendiculares à superfície numa máquina universal de ensaios. Para isso, são colados dois blocos de metal, de madeira de folhosas ou contraplacado em cada uma das faces do provete. A carga é aplicada até à ruptura do provete que deve ocorrer aproximadamente no plano central. A resistência à tracção (em $N/mm^{2)}$ é calculada através da seguinte fórmula:

$$f_{t\perp} = \frac{F_{max}}{a \times b} \qquad (1.3.5)$$

F_{max} -carga de ruptura [N]

a,b -comprimento e largura do provete [mm]

Os factores principais que afectam esta propriedade são o teor de resina, o teor de humidade inicial e a temperatura de prensagem (Liiri *et al.*, 1980).

3.2.3 Resistência ao arranque do parafuso (EN 320)

A resistência ao arranque do parafuso nas faces e topos é um atributo importante para a aplicação do MDF no mobiliário.

A resistência ao arranque de parafusos, colocados nos topos e nas faces, é determinada medindo-se a força necessária para arrancar um determinado parafuso do provete com dimensões aproximadas de 75x75 mm. São utilizados três parafusos colocados perpendicularmente uns aos outros, dois nas faces e um no topo (ver figura 1.3.1). Este teste só é realizado para painéis com espessuras superiores a 15 mm.

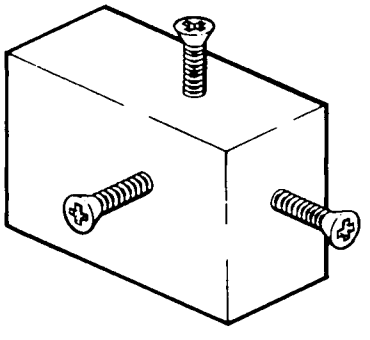


Figura 1.3.1: Ensaio de resistência ao arranque do parafuso

Nas normas de cada país que especificam este ensaio, os tipos e tamanhos dos parafusos são diferentes, o que conduz a níveis de desempenho diferentes. A norma EN 320 utiliza um parafuso de tamanho nominal 4,2 mm x 38 mm com cabeça nº ST 2. A FEROPA (1985) utiliza um parafuso de diâmetro 4 mm (UK nº 8)

Numa máquina de ensaios universal é aplicada uma força na parte anterior da cabeça do parafuso a uma velocidade constante até atingir-se a força máxima. A resistência ao arranque do parafuso quer nas faces, quer nos topos é dada pela força máxima (em Newtons) atingida em cada ensaio.

No estudo de Eckelman (1988) este teste é realizado para diversos tamanhos do parafuso e para diversos diâmetros dos furos, com o objectivo de determinar o diâmetro óptimo dos furos para cada tamanho, tendo chegado à conclusão de que, quando são usados furos com diâmetro óptimo, os valores da resistência ao arranque do parafuso aumentam cerca de 13 %. Este estudo permite também prever a resistência ao arranque do parafuso na face e no topo para o MDF, a partir de duas correlações, uma para cada propriedade em função da resistência interna do painel, do diâmetro e da profundidade de embebição do parafuso. Este trabalho foi aprofundado mais tarde por Rajak e Eckelman (1993) para parafusos de maiores dimensões.

O MDF apresenta valores mais elevados (600 -1000 N) do que os aglomerados de partículas (450-700 N).

3.3 Propriedades de estabilidade dimensional

3.3.1 Inchamento em espessura

Embora o MDF de resina UF não seja indicado para uso prolongado em condições de humidade severas, o resultado do teste de absorção em 24 horas dá uma indicação da resposta do painel à exposição que envolva molhagem intermitente ou às intempéries durante períodos curtos.

A partir deste teste medem-se duas propriedades: a quantidade de água absorvida após imersão durante 24 horas e o inchamento em espessura (EN 317). Uma excessiva absorção de humidade pode aumentar o risco de biodegradação, enquanto um inchamento elevado da espessura resulta no aparecimento de defeitos.

a)Absorção de água em 24 horas

Medem-se as espessuras e pesam-se os provetes antes e depois da imersão durante 24 horas. A absorção de água é obtida calculando:

$$A(\%) = \frac{M - m}{m} x100 \qquad (1.3.6)$$

M -massa do provete após imersão em água durante 24 horas [g]

m -massa do provete inicial [g]

b)Inchamento em espessura

O inchamento em espessura (*thickness swelling*) é dado por:

$$TS(\%) = \frac{E - e}{e} x100 \qquad (1.3.7)$$

E -espessura do provete após imersão em água durante 24 horas.

e -espessura do provete inicial

Os factores que afectam o inchamento em espessura são fundamentalmente a densidade, a quantidade de resina e alguns parâmetros de produção, como as condições de prensagem e a intensidade de desfibração.

Considerando a influência da densidade, é lógico que uma densidade elevada promova o contacto entre as fibras, diminuindo o fluxo de humidade por capilaridade. Por outro lado a plastificação das fibras que ocorre durante a prensagem permite uma aproximação dos grupos OH da celulose e hemiceluloses, estabelecendo-se ligações de hidrogénio entre as cadeias, o que vai impedir o ganho de humidade por adsorção de água nas fibras.

No caso do MDF, Suzuki e Kato (1989) confirmaram a tendência da diminuição do inchamento em espessura com a densidade em painéis de MDF fabricados com diversas resinas (UF, UMF, PF). Quanto aos factores que dizem respeito à resina, o mais importante será a quantidade de resina presente no painel, verificando-se uma diminuição do inchamento quando o teor de resina aumenta (Suzuki, 1989). Os valores mínimos obtidos para painéis de 0,7-0,8 g/cm^3 foram para teores de resinas:10,4-14,4 % (UF), 10-11 % (UMF), 10,2-12,7 % (PF), sendo a resina de PF a que produz painéis mais estáveis dimensionalmente, devido ao facto desta resina ser mais resistente à humidade. Outros factores importantes são a distribuição de resina nas fibras, que é condicionada pelo processo de adição, e a cura da resina, sendo necessário ajustar a quantidade e o tipo de catalisador.

Durante o ciclo de prensagem, a reacção mais importante é a cura da resina. Sefain *et al.* (1984) analisaram a influência do tempo de prensagem sobre o inchamento para um aglomerado de fibras aglutinadas com PF. Dividindo o ciclo de prensagem em três estádios, verificaram que a duração do primeiro estádio, que corresponde à secagem das fibras, não tem grande influência sobre o inchamento, o que não acontece nos outros dois estádios, sobretudo no terceiro em que a cura da resina é preponderante. Fadl (1985) utilizando o mesmo tipo de aglomerado analisou a influência da temperatura de prensagem observando que um aumento da temperatura de prensagem (130 - 250 °C) aumenta a densidade no centro do colchão, diminuindo o inchamento em 20 %.

Uma intensidade de desfibração elevada contribui para a destruição parcial da lenhina e portanto para que a celulose e as hemiceluloses de elevada higroscopicidade se tornem mais acessíveis para a penetração da água.

Além da adição de parafina existem outros tratamentos (Halligan,1970) que diminuem este fenómeno tais como: tratamento por calor, tratamento com PEG (polietileno-glicol), impregnação com resina de PF, reticulação com formaldeído e tratamento com vapor.

3.3.2 Estabilidade dimensional (EN 318)

O MDF é um material relativamente estável comparado com a madeira maciça, em que existe inchamento ou retracção significativa na direcção tangencial e radial como resultado da variação de humidade. Neste teste avalia-se a variação das dimensões do provete quando submetido a diferentes condições de humidade relativa, o que é importante para os utilizadores estabelecerem a tolerância das máquinas e para uma montagem óptima duma peça de mobiliário. Determinam-se as variações de comprimento e espessura do provete, com dimensões 200 mm x 20 mm, medindo-se estas dimensões após condicionamento a 20 °C e 65 % de humidade relativa (HR), seguido de condicionamento a 20 °C e 35 % de HR (corresponde a uma humidade de equilíbrio de cerca de 6 %) e a 20 °C e 85 % (corresponde a uma humidade de equilíbrio de cerca de 13 %). O aumento do comprimento (IL85) e a diminuição do comprimento (DL35), expressos em percentagem, são dados por:

$$IL85 = \frac{l_3 - l_1}{l_1} \times 100 \qquad DL35 = \frac{l_2 - l_1}{l_1} \times 100 \tag{1.3.8}$$

l_1 -comprimento do provete a 20 °C/65 % de HR [mm]
l_2 -comprimento do provete a 20 °C/35 % de HR [mm]
l_3 -comprimento do provete a 20 °C/85 % de HR [mm]

Da mesma forma, o aumento na espessura média no provete, após o condicionamento a 85 % de humidade relativa (IT85) e a diminuição da espessura média do provete após condicionamento a 35% de humidade relativa (DT35), expressos em percentagem, podem ser calculados através das expressões seguintes:

$$IT85 = \frac{t_3 - t_1}{t_1} \times 100 \qquad DL35 = \frac{t_2 - t_1}{t_1} \times 100 \tag{1.3.9}$$

t_1 -espessura do provete a 20 °C/65 % de HR [mm]

t_2 -espessura do provete a 20 °C/35 % de HR [mm]

t_3 -espessura do provete a 20 °C/85 % de HR [mm]

Recentemente foi publicado trabalho experimental sobre influência da humidade relativa entre 40 e 90 % sobre a estabilidade dimensional do MDF, comparada com aglomerados de partículas fabricados industrialmente (Niemz e Poblete, 1996). Jensen e Kehr (1995) estudaram a deformação de provetes sujeitos simultaneamente a dois ambientes diferentes, com humidades relativas de 85 e 35 % e ambos a 20 °C.

3.3.3 Teste cíclico em condições húmidas (V313)

Este teste não é utilizado para o MDF corrente, mas para uma classe de MDF resistente à humidade, ou seja, consiste na avaliação do comportamento do painel quando submetido a um tratamento de envelhecimento acelerado (EN 321). Este tipo de MDF deverá suportar razoavelmente bem a exposição em ambientes húmidos (quartos de banho, cozinhas), podendo ocasionalmente ser humedecido.

Neste teste, os provetes são submetidos a três ciclos de exposição, incluindo cada ciclo:

a) Imersão em água a 20 °C durante 72 horas

b) Congelação ao ar a -12 °C durante 24 horas

c) Exposição ao ar a 70 °C durante 72 horas.

Após o tratamento avalia-se o inchamento em espessura e a resistência à tracção perpendicular à superfície. Os resultados são utilizados para caracterizar o desempenho do painel em condições adversas, embora não possa ser utilizado no exterior, ou seja esta classe não é resistente às intempéries.

3.4 Propriedades de desempenho

3.4.1 Teor de sílica

Esta é uma propriedade importante para o tempo de vida dos instrumentos de corte como serras ou lâminas, devido à acção abrasiva das partículas de sílica. Tendo em conta que o MDF possui boa maquinabilidade da face e dos cantos, este material é normalmente submetido a operações intensivas para tirar partido destas características e, portanto, é importante que o teor de sílica seja baixo.

Para determinar o teor de sílica segundo o procedimento da FIRA (1981) e ISO 3340, corta-se aproximadamente 200 g de painel em pedaços pequenos que são colocados num recipiente de aço inoxidável e queimados numa chama de gás. A cinza branca obtida após a queima durante cerca de uma hora é então tratada com ácido, para dissolver os sais solúveis. Pesa-se o resíduo incombustível e insolúvel, e o teor em sílica é calculado em percentagem da massa de amostra inicial.

3.4.2 Teor de formaldeído

O MDF fabricado com resina de UF emite pequenas quantidades de formaldeído (HCHO) como resultado da hidrólise da resina. Concentrações de formaldeído superiores a uma parte por milhão podem produzir irritações nos olhos e garganta. O formaldeído é emitido pelas superfícies não revestidas e pelos topos dos painéis, sendo a emissão mais elevada logo após o seu fabrico. A velocidade de emissão aumenta em condições de elevada humidade e temperatura. Esta emissão é reduzida pela aplicação de pinturas, lacas, ou outros materiais de acabamento. A concentração de equilíbrio de formaldeído num local onde existam produtos que o emitam, vai depender da velocidade de emissão e da velocidade da sua remoção por ventilação.

Dependendo do teor de formaldeído, os painéis são classificados em duas classes: a classe A de baixo teor de formaldeído e a classe B de teor mais elevado. A classe de baixo teor de formaldeído é particularmente importante para os fabricantes de móveis, que exportam para o norte da Europa. A Alemanha e os países Escandinavos têm normalização muito severa para regulamentar a emissão de formaldeído. Este tem sido um ponto quente nas reuniões do CEN (Comissão Europeia e Normalização), uma vez que a Alemanha propõe teores de formaldeído demasiado baixos, o que vai prejudicar os outros países europeus nas trocas económicas quando a norma estiver em vigor. Os níveis definidos na norma ainda em projecto (622-1) ainda não são definitivos, devido às propostas de desvios por alguns países, que têm

dificuldade em reduzir o teor de formaldeído sem prejudicar significativamente as suas qualidades. Este facto tem contribuído para o atraso da normalização, sobretudo para os painéis de fibra. Existem vários métodos para determinação da quantidade de formaldeído contida ou emitida a partir dos derivados da madeira fabricados com adesivos de ureia-formaldeído.

a)Teor de formaldeído (EN 120)

Um dos métodos mais usados para determinar o teor de formaldeído extraído do MDF ou de outros derivados da madeira é o método do perfurador (EN 120), sendo bem aceite em toda a Europa. Este método é realizado num aparelho denominado perfurador (ver figura 1.3.2) e consiste na extracção do formaldeído de pequenos provetes de MDF pelo tolueno em ebulição que depois é transferido para água destilada. O formaldeído contido na solução aquosa é determinado por um método fotométrico usando a acetilacetona. Os resultados são expressos em miligramas de formaldeído contido em 100 g de aglomerado (mg/100 g).

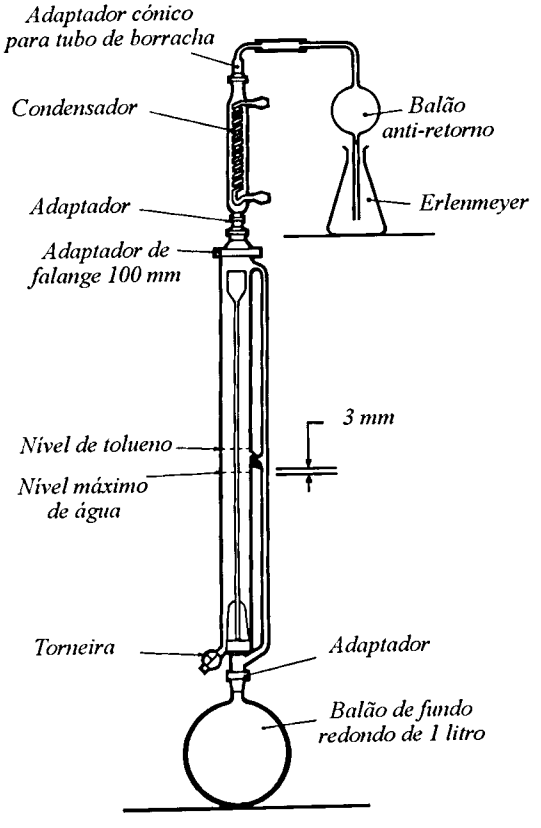


Figura 1.3.2: Perfurador para a extracção de formaldeído.

b)Emissão de formaldeído em câmaras de grande volume (prEN 717-1)

A emissão de formaldeído do MDF pode ser determinada usando uma câmara climática. Na Europa utilizam-se diversos tipos de câmaras mas não existem correlações entre os resultados destes testes e os do método do perfurador. Por esta razão existe também discussão ao nível do CEN em relação ao método a adoptar, devido às discrepâncias entre os vários métodos. Os métodos em discussão actualmente no CEN são: o método de emissão numa câmara (prEN 717-1), o método da análise de gás (EN 717-2) e o método do frasco (EN 717-3).

Nos métodos das câmaras grandes, a concentração de formaldeído emitido dum provete colocado nessa câmara, é determinada em condições controladas de débito de ar, humidade relativa e temperatura. O volume da câmara varia de 12 a 40 m^3. A concentração de formaldeído do ar que rodeia os provetes é medida em intervalos até se atingir a concentração de equilíbrio, quando a quantidade de formaldeído emitida pelas superfícies é igual à quantidade de formaldeído removida da câmara na corrente de ar com débito controlado. Esta concentração de equilíbrio é medida em partes por milhão (ppm=1 ml/m^3). O tamanho da câmara e o tempo que demora a atingir o equilíbrio tornam este tipo de teste não recomendável para o controlo de qualidade.

A norma EN 717-1, ainda em projecto, especifica os procedimentos dos ensaios em câmaras grandes (no mínimo de 12 m^3) e câmaras pequenas (entre 1 e 0,225 m^3). Nestes ensaios, a concentração de formaldeído é determinada por absorção na água contida em garrafas de lavagem, através das quais passa a corrente de ar de saída da câmara.

c)Emissão de formaldeído em câmaras de pequeno volume

Vários tipos de ensaios com câmaras pequenas são utilizados em diversos países para determinar a quantidade de formaldeído emitida através das superfícies e bordos dos provetes contidos em câmaras pequenas.

Em alguns, a concentração de equilíbrio em ppm de formaldeído, é medida seguindo o mesmo princípio adoptado para as câmaras grandes. Noutros, a quantidade total de formaldeído emitida durante um período de tempo especificado é medida e o resultado é expresso como um valor verdadeiro de emissão por unidade de área de provete e tempo de amostragem ($mg/m^2/hr$). Num terceiro grupo de testes, o provete é suspenso acima da água num recipiente fechado e mantido a temperatura constante; é o caso do método do frasco, regulamentado na norma EN 717-3. Mede-se a quantidade de formaldeído emitida do provete e absorvida pela água durante

um período de tempo especificado na norma. O formaldeído contido na água é determinado fotometricamente usando a acetilacetona, tal como no método do perfurador.

No método da análise de gás (EN 717-3), o provete é colocado numa câmara fechada com temperatura, humidade, débito e pressão controlados. O formaldeído libertado do provete é misturado com o ar contido na câmara. Este ar é descarregado continuamente da câmara e passa através de garrafas de lavagem, contendo água destilada que absorve o formaldeído libertado. No final do teste, a concentração de formaldeído é determinada fotometricamente. A emissão de formaldeído é determinada a partir desta concentração e expressa em miligramas por área de provete exposta e tempo de amostragem ($mg/m^2/hr$).

3.4.3 Absorção superficial (EN 382-1)

Para um bom acabamento de uma superfície é necessário que essa superfície seja lisa, estável e relativamente pouco absorvente. No caso do MDF é importante a determinação da absorção na superfície de solventes orgânicos utilizados nas tintas, para avaliar a molhabilidade e apetência do painel para a pintura. Esta característica é determinada pelo escorregamento duma gota de tolueno na superfície inclinada do provete e mede-se o comprimento máximo da mancha deixada pelo líquido. A norma EN 382-1 especifica as dimensões e a inclinação do provete, assim como a quantidade de tolueno a ser vertida de uma pipeta cuja posição também é fixada. O resultado é expresso em milímetros. Os painéis com elevada absorção da superfície, o que corresponde a um comprimento da mancha pequeno, exigem gramagens elevadas das tintas para se conseguir um acabamento satisfatório.

3.5 Propriedades de durabilidade

Não existem ainda normas específicas para avaliar a durabilidade aos agentes biológicos dos derivados da madeira, excepto para o caso dos contraplacados, que à partida são os derivados menos resistentes. A norma EN 335-1 regulamenta as classes de risco para a madeira maciça e os derivados da madeira. A EN 335-3 descreve, especificamente para os derivados da madeira, as classes de risco que correspondem às diferentes situações em serviço às quais os derivados (contraplacados, aglomerados de partículas, OSB e aglomerados de partículas com cimento) podem estar expostos. Esta parte da norma indica também os agentes biológicos que podem atacar nessas condições. Os aglomerados de fibras são os derivados com menor risco de ataque de agentes biológicos como fungos, insectos (carunchos e térmitas) e xilófagos marinhos. Os factores que contribuem para a durabilidade são basicamente os seguintes: tipo de espécie utilizada, preparação da fibra e estrutura da placa, características e quantidade de ligante.

Na classe 1, em que o aglomerado de fibras se encontra acima do solo e em condições secas, o risco de ataque por fungos é insignificante e não há risco de ataque por insectos, excepto por térmitas. Quando o aglomerado estiver sujeito a ambientes húmidos (humidade relativa do ar superior a 90%), propícios ao crescimento de fungos, existe o risco de ataque ocasional. A classe de risco 3, mais severa, corresponde à situação em que a humidade do aglomerado é frequentemente superior a 20 % e neste o risco de ataque por fungos aumenta. No caso em que o aglomerado de fibras estiver em contacto com o solo (classe 4), a sua humidade estará permanentemente acima dos 20 % e portanto o risco de ataque é elevado. O risco de ataque por insectos será, para estas classes semelhante ao da classe 1. A classe 5 é a mais severa mas também menos comum, pois corresponde à situação em que o aglomerado de fibras está imerso em água salgada. Neste caso haverá o risco de ataque de xilófagos marinhos, principalmente em águas quentes.

4. Especificações das propriedades do MDF

4.1 Classes ou tipos de MDF

Como consequência das exigências do mercado e do desenvolvimento dos processos, começaram a surgir vários classes de produto que procuram responder, pelas suas características ou propriedades especiais, às novas utilizações. Actualmente é fabricado MDF com propriedades especiais que são obtidas através da incorporação de aditivos, da utilização de resinas diferentes ou fazendo alterações pontuais no procedimento de fabrico do MDF corrente. Citam-se como exemplo as seguintes classes: baixo teor de formaldeído, resistente à humidade, para exterior, resistente ao fogo, alta densidade e baixa densidade.

Quanto ao acabamento da superfície, diversos tipos de revestimentos podem ser aplicados sobre qualquer tipo de placa de MDF cru. Os mais utilizados são: papel melamínico, papel *finish-foil* , folha de madeira, papel primário para lacar, papel envernizável, revestimentos plásticos (PVC).

Em relação à gama de espessuras definem-se as classes seguintes: MDF fino (espessura inferior a 6 mm, cujo campo de aplicação é semelhante ao do platex ou ao do contraplacado fino ou seja painéis para paredes e tectos, fundos de gavetas, painéis traseiros dos móveis, painéis centrais de móveis, etc.); MDF médio (espessuras entre 7 e 35 mm); MDF grosso (espessura >35 mm e até 60 mm, que podem ser utilizados em elementos estruturais e arquitectónicos para edifícios, em colunas, pilares, soalhos, prateleiras, tampos de bancadas, portas interiores com faces profundamente moldadas, pés torneados para mesas, bilhares, etc.).

4.2 Exigências de qualidade para o MDF

As especificações mínimas de desempenho para as várias classes de MDF têm sido discutidas ao nível do CEN pela comissão técnica TC112, onde estão representados todos os países da comunidade europeia. No entanto, as normas que referem estas especificações ainda se encontram em projecto, pelo que, até à entrada em vigor destas normas, os produtores de MDF têm-se regido pelas recomendações da Euro MDF Board (EMB), cujos membros são os produtores europeus de MDF e portanto essas recomendações não serão muito diferentes das propostas pelas normas referidas.

A norma prEN 622-1 especifica as exigências gerais para todos os aglomerados de fibras, indicando qual a norma e os valores admissíveis para algumas propriedades como as tolerâncias das dimensões, a esquadria e rectilinearidade dos bordos, o teor de humidade, a

variação de massa volúmica e o teor de formaldeído (método do perfurador). A norma prEN 622-5, em fase de inquérito público, especifica as exigências para os diversos tipos de utilizações do MDF: placas para usos gerais, em ambiente seco, húmido e exterior; placas para uso em carga (*loadbearing boards*) em ambiente seco e húmido. As exigências são apresentadas para as outras propriedades não referidas na parte 1 da norma 622 como o inchamento em espessura, a resistência interna, a resistência à flexão e o módulo de elasticidade.

Na tabela seguinte apresentam-se as especificações mínimas recomendadas para o MDF corrente destinado a usos gerais (conforme a recomendação da EMB).

Tabela 1.3.1: Propriedades físico-mecânicas do MDF (Fonte: EMB, 1995)

Propriedades	**Unid.**	**Gama de espessuras (mm)**				
		>4-6	**>6-12**	**>12-19**	**>19-35**	**>35**
Tolerância - espessura (desvio máx.)	mm	±0,15	±0,2	±0,2	±0,3	±0,3
Tolerância - Comprimento/Largura	mm	± 2 mm/m (máx.)		±10 mm máx. para placas > 4 m		
Esquadria	mm	±1,5 mm/m				
Inchamento da espessura (máx.):						
24 horas	%	22	15	10	6	5
após teste cíclico[1]	%	8	7	6	6	6
Estabilidade dimensional:						
Comprimento	%	0,5	0,4	0,4	0,4	0,4
Espessura	%	7	6	6	5	5
Resistência interna (mín.):						
seco	N/mm^2	0,7	0,65	0,6	0,6	0,55
após teste cíclico[1]		0,3	0,3	0,25	0,2	0,12
Resistência à flexão (mín.)	N/mm^2	40	35	30	28	25
Módulo de elasticidade (mín.)	N/mm^2	2600	2500	2500	2000	2000
Resistência ao arranque do parafuso						
face	N	-	-	1050	950	950
topos	N	-	-	850	650	650
Absorção superficial (mín.)	mm	150 em ambas as faces				
Teor de sílica (máx.)	% peso	0,05				

[1]Estes valores aplicam-se apenas para o MDF resistente à humidade.

A norma ainda em projecto no CEN, pr 622-1, estabelece que a humidade do MDF poderá variar entre 5-11% e a variação de densidade no interior dum painel os 7 %. Quanto ao teor de formaldeído, embora este aspecto ainda vá ser objecto de discussão, deverá ser inferior a 9 mg/100 g para a classe A e de 9-39 mg/100 g para a classe B (determinado pelo método do perforador EN 120, método fotométrico). A Euro MDF Board apresenta as mesmas exigências mas, tendo em conta os avanços técnicos na produção do MDF, recomenda que o valor máximo da classe B deverá ser reduzido a 19 mg/100 g.

4.3 Normalização

Tem sido escassa a publicação de normas para o MDF, o que se comprende dado que este produto é relativamente recente. Na verdade, as especificações de qualidade existentes estão englobadas nas normas sobre aglomerados de fibras em geral. Actualmente, os países que têm normalização no campo dos derivados de madeira, como a Alemanha, a Inglaterra, a Espanha e a Itália, regulamentam a produção do MDF por essas normas. A norma BS 1142 que não foi referida no texto era adoptada pelos fabricantes portugueses e é das normas mais completas sobre o assunto. Esta norma determina as específicações para painéis de fibra em geral: classificação das placas de fibras, métodos de amostragem e medida para a determinação das dimensões, tolerâncias, esquadria, rugosidade superficial, massa específica, humidade, absorção de água, inchamento, condutividade térmica, módulo de elasticidade, resistência à flexão, resistência à tracção, permeabilidade ao vapor, arranque do parafuso e teor de formaldeído.

As normas europeias foram criadas pela TC112, na sua maioria, com base nas normas ISO existentes. No âmbito do produto em estudo, estas normas englobam a definição do MDF, os métodos de ensaio a utilizar na determinação das suas propriedades mecânicas e físico-químicas e ainda, as especificações de desempenho para as diferentes classes. Têm sido já publicadas diversas normas, embora algumas referenciadas no texto ainda se encontrem em projecto. Estas normas vão substituir as normas nacionais existentes em alguns países e a sua retirada efectuar-se-á quando o pacote de normas de que fazem parte estiver totalmente publicado e quando os países participantes estabelecerem uma data para a sua implementação.

4.4 Influência dos parâmetros de fabrico nas propriedades do MDF

O MDF tem sido objecto de poucas publicações no que se refere à influência dos diversos parâmetros de fabrico sobre a qualidade do produto final, em comparação com outros tipos de derivados da madeira, como os aglomerados de partículas. A maior parte da pesquisa sobre o MDF tem sido realizada à escala piloto, embora exista alguma investigação à escala

industrial importante, como o trabalho de Maxwell *et al.* (1984). Este trabalho, bastante completo, focou a influência de parâmetros do processo tão diversos como o pH da fibra, tipo, quantidade e ponto de adição do catalisador, o nível de diluição da resina, o método de mistura, o programa do ciclo de prensagem, a adição de melamina versus ureia, sobre as propriedades do produto final como a emissão de formaldeído, a resistência interna e o módulo de ruptura.

À escala piloto, a maior parte dos trabalhos publicados versam a influência da quantidade e tipo de resina (Suzuki e Kato, 1989; Chow e Zhao,1992) nas propriedades mecânicas e de estabilidade dimensional (Roffael, 1994b). Nestes trabalhos são analisados também alguns pârametros do ciclo de prensagem como a temperatura de prensagem (Chow e Zhao, 1992), no caso da cura de MDF fabricado com resina fenólica, e ainda o tempo de fecho da prensa e o tempo de prensagem, no caso de MDF fabricado com MDI (difenilmetano-diisocianato) (Johns *et al.*, 1984).

As condições da desfibração como a pressão do vapor no refinador (Labosky, Jr. *et al.*, 1993) ou o teor de humidade da estilha (Short *et al.*, 1978) são parâmetros importantes que influenciam o tamanho das fibras e, consequentemente, afectam sobretudo a resistência interna, no caso de espécies folhosas e o módulo de ruptura e o inchamento em espessura, no caso de espécies resinosas. Conjugadas com as propriedades da madeira, certas condições de desfibração tais como o pH, a capacidade tampão e o teor de ácidos voláteis afectam a colagem (Roffael *et al.*,1992; Roffael *et al.*, 1994a).

Os trabalhos publicados neste âmbito dizem respeito a espécies de madeira diversificadas e em muitos deles o objectivo subjacente era o aproveitamento de espécies pouco valorizadas como o choupo ou o ácer e ainda a utilização de material lenhocelulósico alternativo como o kenaf (*Hibiscus cannabinus*) (Sellers *et al.*, 1993), ou desperdícios de papel ou fibras de refugo, que não são reciclados pela indústria da pasta de papel (Deppe, 1985). Foi também investigada a inclusão de casca e a sua influência nas propriedadades do MDF fabricado com três tipos de folhosas (Woodson, 1976).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ahrweiler, K., "The continuous kusters press system", Proceedings International Particleboard/Composite Materials Symposium, 16th, Washington State University, Pullman, Wash., 201-218 (1982)

Allen, D.G., C. Saefstroem, P. Wiecke, "Design aspects of modern MDF plants", *Appita J.*, **41**(2), 93-6 (1988)

Asplund, A.J.A., "A method of manufacture of pulp", US patent 2 008 892, July 23, 1935, 14p.

Betzer, "Exterior MDF? It's here now", Proceedings International Particleboard/Composite Materials Symposium, 14th, Washington State University, Pullman, Wash, 227-230 (1980)

Bahagwat, S.G., T. Maloney, "The developing industry and process variables and their effects on board quality", Proceedings International Particleboard/Composite Materials Symposium, 14th, Washington State University, Pullman, Wash., 283-290 (1980)

Boehme, C., "Creep behaviour of UF bonded MDF", *Holz als Roh-und Werkstoff,* **50**(4), 158-162 (1992)

Boehme, C., "Optimization of the property profile of MDF", *Holz als Roh-und Werkstoff,* **51**(4), 240-246 (1993)

Borchgrevink, G., "Fabricating and using MDF", Proceedings International Particleboard/Composite Materials Symposium, 14th, Washington State University, Pullman, Wash., 291-311 (1980)

Buckner, O.L., "Medium density fiberboard and particleboard surface edge qualities: Attributes and problems", Proceedings International Particleboard/Composite Materials Symposium, 19th, Washington State University, Pullman, Wash., 189-218 (1986)

Bucking, G., "Resin blending of MDF fiber", Proceedings International Particleboard/Composite Materials Symposium, 16th, Washington State University, Pullman, Wash., 269-276 (1982)

Buchholzer, "Influence of different densification periods and control programs on the properties of MDF boards", *Holz als Roh-und Werkstoff,* **48**, 30 (1990)

Carvalho, F., "A indústria de painéis de madeira em Portugal", *Ingenium-Revista da Ordem dos Engenheiros,* **Julho-Agosto**, 17-21 (1991)

Chapman, K.M., "Improved uniformity in medium density fiberboard", Proceedings International Particleboard/Composite Materials Symposium, 13th, Washington State University, Pullman, Wash., 237 (1979)

Chow, P., L. Zhao, "Medium density fiberboard made from phenolic resin and wood residues of mixed species", Forest Prod. J., **42**(10), 21 (1992)

Chryst, J.R., D.H. Rudman, "Considerations in conversion of a particleboard plant to medium density fiberboard", Proceedings International Particleboard/Composite Materials Symposium, 13th, Washington State University, Pullman, Wash., 223-236 (1979)

Clad, W., "Developments and problems in adhesives used for particle board manufacture", Int. *J. Adhes. & Adhes.*, **3**(3), 127-31 (1983)

Col, B. da, J.A. Hansen, K.W. Hansen, "Economic and technical considerations in a two-opening MDF RF press", Proceedings International Particleboard/Composite Materials Symposium, 16th, Washington State University, Pullman, Wash., 219-243 (1982)

Deppe, H., "The utilization of wastepaper and refuse fiber material for particleboard and MDF", Proceedings International Particleboard/Composite Materials Symposium, 19th, Washington State University, Pullman, Wash., 127-143 (1985)

EMB, "MDF: A users manual", Euro MDF Board, Germany (1993)

Eckelman, C.A., "The withdrawl strength of screws from a commercially available medium density fiberboard", *Forest Prod. J.*, **38**(5), 21-24 (1988)

Fadl, N.A., M.Z. Sefain, M.H. Nosseir, M.M. Rakha, "Thermal pressing in fiberboard making", *Res. Ind.*, **30**(4), 374-7 (1985)

FEROPA/FIRA, "Medium density fiberboard-It's manufacture, processing and applications", Furniture Industry Research Association, England, April (1985)

Foust, A.S.,"Princípios das Operações Unitárias", 2ª edição, Guanabara Dois, Rio de Janeiro (1982)

Fuller, B., "MDF or particleboard? Economics and markets over the next decade", Proceedings International Particleboard/Composite Materials Symposium, 19th, Washington State University, Pullman, Wash., 37 (1986)

Goring, D.A.I., "Polymer properties of lignin derivatives", in: Sarkanen, K.V., and C.H. Ludwig eds., *Lignins, occurrence, formation, structure and reactions*, Wiley, New York, 695-761 (1971)

Gran, G.,"Blowline blending in dry process fiberboard production", Proceedings International Particleboard/Composite Materials Symposium, 16th, Washington State University, Pullman, Wash., 261-267 (1982)

Hammok, L., "Resin blending of MDF fiber", Proceedings International Particleboard/Composite Materials Symposium, 16th, Washington State University, Pullman, Wash., 245-259 (1982)

Halligan, A.F., "A review of thickness swelling in particleboard", *Wood Sci. and Technol.*, **4**, 301 (1970)

Hata, T., B. Subyanto, S. Kawai, H. Sasaki, "Production of particleboard with steam injection-Part 1: Temperature behavior in particle mat during hot-pressing and steam injection pressing", *Wood Sci. and Technol.*, **23**, 361-369 (1989)

Holz-und Mobelindustries, "Positiver Trend bei MDF hält an", Woodworking and Furniture Industries, Nov. (1992)

Keller, R., "Bois massifs et reconstitués", École Nationale du Génie Rural, des Eaux et des Forêts", Nancy, Mars 1988

Kollmann, F., E. Kuenzi, A. Stamm, "Principles of Wood Science and Technology-volume II: Wood based Materials", Springer-Verlag, Berlin (1975)

Jaudon, J.L., "Les panneaux de fibres de moyenne densité", Bulletin d'Informations Techniques du CTB, 89, Aout (1979)

Jensen, U., E. Kehr, "Investigations into dimensional stability of MDF and particleboards", *Holz als Roh-und Werkstoff*, **53**, 369-376 (1995)

Johns, W., G. Myers, M. Lentz, M. Huffaker, J. Saunders, "Isocyanate Bonded Medium Density Fiberboard", Proceedings International Particleboard/Composite Materials Symposium, 18th, Washington State University, Pullman, Wash., 101-116 (1984)

Labosky, P., R.D. Yobp, J.J. Janowiak, P.R. Blankenhorn, "Effect of steam Pressure refining and resin levels on the properties of UF-bonded red maple MDF", *For. Prod. J.*, **43**(11/12), 82-88 (1993)

Liiri, O., A. Kjvistö, M. Tuominen, M. Aho, "Determination of the internal bond of particleboard and fiberboard", *Holz als Roh-und Werkstoff*, **38**, 185-193 (1980)

Long, P.J., "Continuous pressing of medium density fiberboard at Fibron Industries", Proceedings International Particleboard/Composite Materials Symposium, 23th, pg187 Washington State University, Pullman, Wash., 187-199 (1989)

Mallari, V.C., S. Kawai, H. Sasaki, B. Subyanto, T. Sakuno, "The manufacturing of particleboard I: Types of adhesives and optimum moisture content ", *Mokuzai Gakkaishi*, **32**(6), 425-431(1986)

Maloney, T., "Composites for the future", Proceedings of the IUFRO - All Division 5 Conference - Forest Products, Nancy, August (1992)

Maloney, T., "Modern particleboard & dry process fiberboard manufacturing", Miller Freeman Publications, California, August (1989)

Maxwell, J., G. Gran, G. Waters, "Experiments with Blowline Blending for MDF", Proceedings International Particleboard/Composite Materials Symposium, 18th, Washington State University, Pullman, Wash., 117-143 (1984)

Mc Laughlin, W.J. Farrissey, L.M. Alberino, D.M Waszeciak, "Polymeric Isocyanate for Medium density fiberboard", Proceedings International Particleboard/Composite Materials Symposium, 15th, Washington State University, Pullman, Wash., 255-264 (1981)

Niemz, P., H. Poblete, "Investigations on the dimensional stability of MDF and particleboards", *Holz Roh Werkst,* **54**, 141-144 (1996)

Rajak, Z. I., C.A. Eckelman, "Edge and face withdrawal strength of large screws in Particleboard and Medium Density Fiberboard", *For. Prod. J.,* **43**(4), 25-30 (1993)

Roffael, E., Dix, B., "Change in acetyl group concentrations of beech and pine wood due to thermomechanical and chemothermomechanical processing and preparation of MDF", *Holz Als Roh - und Werkstoff,* **52**(6), 407-408 (1994a)

Roffael, E., Dix, B., "Mechanical and technical properties of Medium Density Fiberboard from Poplar wood", *Holz Roh Werkst,* **52**(1), 48 (1994b)

Roffael, E., Dix, B., Bar, G., Bayer, R., "On the suitability of Thermo-Mechanical and Chemo-Thermo-Mechanical Pulps (TMP and CTMP) from Beech and Pine for the manufacture of Medium Density Fibreboards .1. Pulping of wood and properties of the pulps", *Holz Roh Werkst,* **52**(4), 239-246 (1994)

Schulte, M., A. Frühwald, "Shear modulus, internal bond and density profile of Medium Density Fibre Board", *Holz Roh Werkst,* **54**, 49-55 (1996)

Sefain, M.Z., N.A. Fadl, M. Rakha, "Influence of pressing time in fiber board making", *Res. Ind.*, **29**(4), 269-72 (1984)

Sellers, T. Jr., "Kenaf core as a board raw material", *For. Prod. J.,* **43**(7/8), 69-58 (1993)

Short, P.H., G.E. Woodson, D.E. Lyon, "Dry chips versus green chips as furnish for Medium-Density Fiberboard", *For. Prod. J.,* **28**(3), 33-37 (1978)

Shanonn, F.V., "The Medium Density Fiberboard forming process", Proceedings International Particleboard/Composite Materials Symposium, 16th, Washington State University, Pullman, Wash., 187-188 (1982)

Smith, P.M., "Medium Density Fiberboard (MDF) and particleboard markets in Taiwan and South Korea", Proceedings 23rd International Particleboard/Composite Materials Symposium, pg 4, Washington State University, Pullman, Wash., 223 (1989)

Soiné, H., "Continuous pressing processes for the particleboard production - Manufacture of MDF in a continuous press in new Zealand", *Holz Roh Werkst,* **45**, 399-404 (1987)

Sturgeon, M.G., Lau,"Continuous pressing of medium density fiberboard at Nelson Pine Industries New Zealand", Proceedings International Particleboard/Composite Materials Symposium, 23 th, Washington State University, Pullman, Wash., 179-185 (1989)

Suchsland, O., G.E. Woodson, "Fiberboard Manufacturing Practices in the United States", Forest Products Research Society, U.S.A. (1991)

Suzuki, M.,T. Kato, "Infuence of dependent variables on the properties of medium-density fiberboard", *Mokuzai Gakkaishi*, **35**(1), 8-13(1989)

Vadja, P.,"The competitive position of the north American Particleboard and MDF in overseas markets", Proceedings 22rd International Particleboard/Composite Materials Symposium, pg 95, Washington State University, Pullman, Wash. (1988)

Walter, K., "Steam Press plant for the manufacture of MDF with a high density surface", *Holz Roh Werkst,* **47**, 117-120 (1989)

Wiecke, P.H., "The pendistor forming station", Proceedings International Particleboard/Composite Materials Symposium, 16th, Washington State University, Pullman, Wash., 189-200 (1982)

Woodson, G.E. "Effects of Bark, Density Profile, and Resin Content on Medium-Density Fiberboards From Southern Hardwoods", Forest Prod. J., **26**(2), 39-76 (1976)

Normas:

BS 1142:1985	Specifications for fibre building boards Part 1: Methods of test Part 2: Hardboard, Medium board and Medium Density Fibre-Board (MDF)
EN 120:1991	Wood-based panels-Determination of formaldehyde content-Extraction method called the perforator method
EN 310:1993	Wood-based panels- Determination of modulus of elasticity in bending and of bending strength
EN 316:1993	Wood fiberboards- Definition, classification and symbols
EN 317:1993	Particleboards and fiberboards-Determination of swelling in thickness after imersion in water
EN 318:1993	Fibreboards-Determination of dimensional changes associated with changes in relative humidity
EN 319:1993	Particleboards and fibreboards-Determination of tensile strength perpendicular to the plane of the board.
EN 320:1993	Fibreboards-Determination of resistance to axial withdrawal of screws
EN 321:1993	Fiberboards-Cyclic test in humid conditions
EN 322:1993	Wood-based panels-Determination of moisture content
EN 323:1993	Wood-based panels-Determination of density
EN 324-1:1993	Wood-based panels-Determination of dimensions of boards

	Part 1: Determination of thickness, with and length.
EN 324-2:1993	Wood-based panels-Determination of dimensions of boards Part 2: Determination of squareness and edge straightness.
EN 325:1993	Wood-based panels-Determination of dimensions of test pieces
prEN 326-1	Wood-based panels-Sampling cutting and inspection Part 1:Sampling and cutting of test pieces and expression of test results.
prEN 326-2	Wood-based panels-Sampling cutting and inspection Part 2:Quality control in the factory.
prEN 326-3	Wood-based panels-Sampling cutting and inspection Part 3:Inspection of a consignment.
prEN 335-3	Durability of wood and derived materials. Definition of hazard classes of biological attack. Part 3:Application to wood-based panels
EN 382-1:1993	Fiberboards-Determination of surface absorption Part 1: Test method for dry process fibreboard.
prEN 622-1	Fibreboards-Specifications Part 1: General requirements.
prEN 622-5	Fibreboards-Specifications Part 5: Requirements for dry process boards (MDF)
prEN 622-6	Fibreboards-Specifications Part 6:Requirements for boards for protected exterior use.
prEN 622-7	Fibreboards-Specifications Part 7:Requirements for boards for use in interior fitments (including furniture)
prEN 717-1	Wood-based panels - Determination of formaldehyde release. Part 1: Walk-in-chamber reference method.
EN 717-2:1992	Wood-based panels - Determination of formaldehyde release. Part 2: Formaldehyde release by the gas analysis method.
EN 717-3:1996	Wood-based panels - Determination of formaldehyde release. Part 3: Formaldehyde release by the flask method.
ISO 3340:1976	Fibre building boards-Determination of sand content

CAPÍTULO II

Modelo de Transferência de Massa e Calor

1. INTRODUÇÃO

1.1 A Prensa Convencional de pratos quentes

A prensa é o coração da fábrica, pois é onde se desenvolve a ligação interfibra, promovida pela reticulação da resina. Portanto, a operação de prensagem é a mais importante e mais cara de todo o processo, o que exige um controlo rigoroso de todos os parâmetros de operação de forma a melhorar a qualidade do produto e reduzir os tempos de prensagem.

A prensagem do colchão orienta as fibras de tal forma que a maioria fica orientada numa posição paralela ao plano do painel (Butterfield *et al.*, 1992).

A redução da espessura do colchão resulta na prensagem das fibras umas contra as outras nos pontos em que se encontram sobrepostas, de forma a promover um contacto íntimo entre as fibras e a resina que se encontra nas paredes. Portanto, as fibras estão ligadas umas às outras por pontes de resina. Como a prensagem do MDF pode ser realizada à temperatura de 190-200 °C, ocasionalmente poderá haver a formação de ligações entre as fibras por pontes de lenhina.

Os factores que influenciam a prensagem a quente e a cura da resina são fundamentalmente (Maloney, 1989):

a) Tipo de resina e catalisador

A temperatura e a duração do ciclo de prensagem necessários à cura da resina dependem do tipo de resina. Por exemplo, a resina de PF requer um tempo mais longo e uma temperatura mais elevada que a resina de UF. Para a cura da resina de UF, usando como catalisador o cloreto de amónio, é necessária uma temperatura superior a 100 °C, enquanto que para a cura da resina de PF são necessárias temperaturas da ordem dos 180 °C (Suzuki, 1989). No caso da resina de UF, desde o momento em que o centro do colchão atinja os 100 °C, são necessários apenas 30 s para a cura completa da resina (Maloney, 1989).

b) Teor de humidade e sua distribuição

Durante a prensagem, a humidade do colchão provém de três fontes: humidade inicial do colchão, obtida na operação de desfibração e adicionada com a resina (a resina adicionada na *blow-line* deve ter um teor em sólidos de 65 %) e que não foi perdida no secador; humidade produzida durante a cura da resina (nas reacções de condensação da resina UF; por cada duas

moles de resina que se combinam forma-se uma mole de água); vapor gerado durante a prensagem.

As principais vantagens da humidade ser elevada são: fecho rápido da prensa, o que permite controlar mais facilmente a espessura do colchão; se a humidade for mais elevada nas faces, aumenta a transferência de calor para o interior (*steam shock*). Contudo, uma humidade elevada tem a desvantagem de tornar a prensagem mais demorada e, se for excessiva, pode impedir a cura da resina. Além disso, pode ainda conduzir à plastificação das fibras obtendo-se faces duras, mas pode também retardar a cura da resina e evitar problemas de pré-cura, o que origina faces pouco densas. Tomando em conta estes factos, a humidade óptima do colchão à entrada da prensa, foi apontada como 10-12 %.

c)Pressão do vapor de água no interior do colchão

À medida que o colchão é aquecido, a humidade transforma-se em vapor que migra para as zonas mais frias ou seja para o interior. A este fluxo de vapor contrapõe-se o fluxo de vapor do interior para os bordos expostos. À medida que a temperatura aumenta, a pressão do vapor aumenta rapidamente e provavelmente para temperaturas do coração elevadas será necessário manter o colchão na prensa o tempo suficiente para permitir a evacuação do vapor através dos topos, de forma a evitar a formação de "bolhas". Se a pressão for superior à resistência interna do colchão pode mesmo ocorrer a explosão do colchão, o que é bastante frequente na prensagem industrial do MDF.

A delaminação (separação definitiva das fibras no interior do MDF) pode resultar duma temperatura baixa dos pratos, tempo insuficiente de cura, pressão insuficiente ou a combinação destes factores. De qualquer forma existe sempre um aumento da espessura (*spring-back*) como resultado destes factores.

d)Tempo de fecho da prensa

O tempo de fecho da prensa define-se como o tempo que leva a comprimir o colchão até à espessura final, a partir do momento em que os pratos tocam a superfície.

Para tempos de fecho da prensa curtos é necessária uma pressão mais elevada, uma vez que o colchão está frio durante a consolidação. Quando o calor penetra no colchão, haverá vaporização da humidade e plastificação das fibras tornando mais fácil a compressão. Esta plastificação ocorre primeiro nas faces e portanto a densidade será elevada nas faces e baixa no coração. Para tempos longos a pressão necessária é mais baixa e haverá menor compressão do colchão. Neste caso, pode ocorrer a cura da resina antes da consolidação do painel, obtendo-se

faces rígidas mas pouco densas, enquanto que no interior, como a resina ainda não está curada, pode ocorrer a plastificação e compressão das fibras.

Uma humidade elevada acentua as diferenças de densidade. Uma temperatura elevada aumenta a densidade do coração e diminui a densidade das faces, devido à transferência de calor mais rápida para o interior. Na figura 2.1.1 apresentam-se perfis de densidades típicos. No caso do MDF não se verificam diferenças de densidade tão elevadas como nos aglomerados de partículas, embora as exigências sejam severas para permitir a realização de molduras.

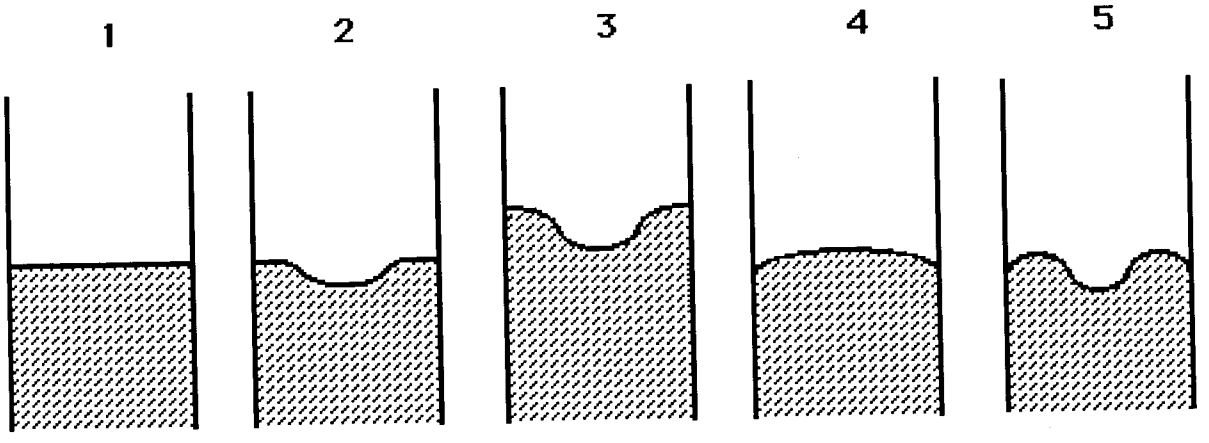


Figura 2.1.1: Perfis de densidade típicos dos painéis de MDF

1.2 Modelização da prensagem de aglomerados de madeira

Algum trabalho de pesquisa, quer em laboratório, quer em fábrica tem sido publicado, no que se refere aos efeitos das diversas variáveis do ciclo de prensagem sobre a qualidade do produto final (Suzuki, 1989; Chow e Zhao, 1992). No entanto, foram tiradas conclusões empíricas, sendo escasso o trabalho de previsão e optimização do ciclo. Para outros painéis derivados da madeira, sobretudo para os aglomerados de partículas, existe já algum trabalho feito neste campo. Contudo, estes trabalhos incidem principalmente sobre a transferência de massa e calor e não incluem, por exemplo, a influência da cura da resina sobre estes fenómenos e outros não incluem a densificação do colchão durante a prensagem. Na tabela 2.1.1 apresenta-se um resumo dos principais modelos para a prensagem de aglomerados de madeira.

Uma das primeiras tentativas para calcular a transferência de calor para aglomerados de partículas foi realizada por Kull (1954) que apresentou um modelo unidimensional de condução de calor, desprezando os efeitos de bordo. Gefahrt (1977) e Kayihan e Johnson (1983) consideraram os efeitos da condução e convecção mas ambos os modelos eram

unidimensionais, não considerando o fluxo horizontal de massa e calor. Harless *et al.* (1987) consideraram a densificação do colchão durante a prensagem a quente. O desenvolvimento de tensão foi calculado em função da temperatura e pressão e não da humidade. Contudo as partículas comportam-se como materiais viscoelásticos e portanto, ao ignorarem o efeito da humidade e do desenvolvimento de tensão dependentes do tempo, este modelo não explica o fenómeno de *spring-back* e o inchamento em espessura.

O modelo de Humphrey (1984, Humphrey e Bolton, 1989a) para um aglomerado de partículas, consegue prever a transferência de calor e de humidade resultantes da condensação, mudança de fase e migração de vapor considerando a variação da temperatura, humidade e pressão de vapor com o tempo em três dimensões. Para resolução do problema de simulação utilizaram o método das diferenças finitas modificado. Consideraram o colchão como uma matriz tridimensional de "regiões": o painel é um cilindro dividido em 10 regiões concêntricas, nas quais se verifica fluxo radial e vertical. O fluxo de calor e água entre duas regiões adjacentes é calculado conhecendo a temperatura e pressão no início do incremento de tempo. Ao fim do incremento recalculam as condições de equilíbrio termodinâmico para cada região, sendo esse incremento de tempo suficientemente pequeno para a teoria do estado estacionário descrever correctamente o comportamento do sistema. Os autores não apresentam as equações do modelo mas apenas as correlações usadas no cálculo das propriedades de transporte. Apresentam também os resultados das previsões do modelo comparados com os pontos experimentais obtidos numa prensa piloto e numa prensa industrial. Às discrepâncias que surgem nesta comparação, os autores atribuem o facto do modelo não prever a densificação do colchão no início do ciclo de prensagem. Além disso, estes trabalhos não incluem a influência da cura da resina sobre estes fenómenos, não encarando a prensa como um reactor.

Hata *et al.* (1990) simularam a distribuição de temperaturas num aglomerado de partículas durante a prensagem a quente e a prensagem por injecção de vapor pelo método dos elementos finitos. Na prensagem convencional, os autores consideram apenas que a transferência de calor é efectuada por condução, enquanto que na prensagem por injecção de vapor a convecção é importante.

Kamke e Wolcott (1991) apresentaram um modelo de transferência de massa e calor num aglomerado de macro-partículas (*flakeboard*), que considera equações de transporte unidimensionais (espessura), ligadas por uma equação termodinâmica de equilíbrio de fases. A transferência de massa ocorre como resultado da difusão do vapor de água e de água ligada, e escoamento hidrodinâmico de água líquida e gasosa. A difusão de água ligada é provocada por um gradiente de potencial químico. Este modelo foi aplicado a um floco individual e as condições fronteira foram estabelecidas a partir de dados experimentais obtidos pelos autores.

Concluíram que a transferência de calor convectiva controlava a variação de humidade no interior desse floco.

Suo e Bowyer (1994) tentaram modelizar o perfil vertical de densidades de um aglomerado de partículas, baseando-se na compressibilidade e nos factores que a afectam como a temperatura e a humidade. Para tal dividiram a espessura da placa em camadas e modelizaram os perfis de temperatura, humidade e deformação resultantes da prensagem. Contudo, em relação à transferência de massa e calor o modelo é bastante simples, incluindo apenas condução de calor e difusão de humidade.

Tabela 2.1.1: Resumo dos principais modelos para a prensagem de aglomerados de madeira.

Modelos	Referências
modelo unidimensional para a prensagem de aglomerado de partículas: transferência de massa e calor.	Kayihan e Johnson, 1983
modelo unidimensional para prensagem de aglomerado de partículas: condução de calor, transporte de gás e densificação do colchão.	Harless *et al.*, 1987
modelo bidimensional (coordenadas cilíndricas) para a prensagem de aglomerado de partículas: densificação do colchão incluída mas não no início do ciclo de prensagem.	Humphrey e Bolton, 1989a
modelo tridimensional para a prensagem convencional e por injecção de vapor: apenas condução de calor e movimento do vapor.	Hata *et al.*, 1990
modelo unidimensional para a prensagem de aglomerado de macro-partículas (*flakeboard*): transferência de calor e de massa no interior de um único floco.	Kamke e Wolcott, 1991
modelo unidimensional para calcular o perfil de densidades num aglomerado de partículas durante a prensagem: condução de calor, difusão de humidade, distribuição da deformação.	Suo e Bowyer, 1994

1.3 Mecanismos de transferência de massa e calor

1.3.1 Movimento da água no MDF

Considerando o movimento da água na madeira, podemos distinguir duas fases:

-água adsorvida: a madeira sendo um material higroscópico, a água encontra-se numa fase adsorvida ou ligada abaixo do ponto de saturação das fibras. Esta água encontra-se na parede celular, sobretudo ligada aos grupos hidróxilo dos polissacarídeos e da lenhina.

-água livre: acima do ponto de saturação das fibras e retida por forças capilares.

O *ponto de saturação das fibras* (PSF) corresponde ao ponto em que a madeira só contém água ligada, ou seja as paredes celulares estão saturadas enquanto os lumens das células estão vazios. Este estado reveste-se de alguma importância, uma vez que as propriedades da madeira começam a variar quando a madeira é seca até humidade abaixo do PSF, nomeadamente as suas dimensões e resistência mecânica. Este ponto situa-se à volta de 30 % de teor de humidade para a maioria das espécies (Kauman, 1983).

À entrada da prensa a humidade da placa é de cerca de 11 %, valor de humidade que é inferior ao ponto de saturação das fibras, e portanto encontramo-nos no domínio higroscópico. Considerando os mecanismos de transporte da humidade na madeira no domínio higroscópico, teremos:

-Movimento da água no estado vapor através das cavidades celulares e das pontuações: o vapor desloca-se nas cavidades celulares, espaços intercelulares e nos poros das membranas das pontuações. Trata-se de uma difusão do vapor no ar que pode ser descrita pela lei de Fick. Contudo, através das aberturas dos poros, se as suas dimensões forem da ordem do percurso livre médio das moléculas trata-se, segundo Stamm (1964) de uma difusão em regime de Knudsen.

-Movimento da água adsorvida ou ligada através das paredes celulares. As moléculas encontram-se fixadas nos sítios de adsorção por forças de van der Waals ou ligações de hidrogénio. A molécula só se poderá deslocar se receber energia suficiente para poder escapar do seu sítio de adsorção e se tornar uma molécula activada. Desloca-se então para um sítio de adsorção de energia potencial mais baixa onde abandona a sua energia cinética.

Vamos adoptar a analogia de Stamm (1964) que considera o caso duma resinosa, no domínio higroscópico. Este modelo considera apenas as fibras desprezando a influência dos raios e dos canais de resina e portanto poderá ser aplicado ao caso do MDF. Se considerarmos a migração da água na direcção transversal das fibras, as diversas passagens possíveis são (ver figura 2.1.2):

-Pela passagem 1 a água difunde no estado vapor através das cavidades das fibras e sob a forma de água adsorvida através das paredes.

-Pela passagem 2 a água difunde no estado vapor através das cavidades das fibras, condensa nas paredes celulares e passa através das pontuações nos vazios ou através das membranas, e sob a forma de água adsorvida nas paredes.

-Pela passagem 3 a água difunde continuamente através das paredes celulares sob a forma de água adsorvida (ou ligada).

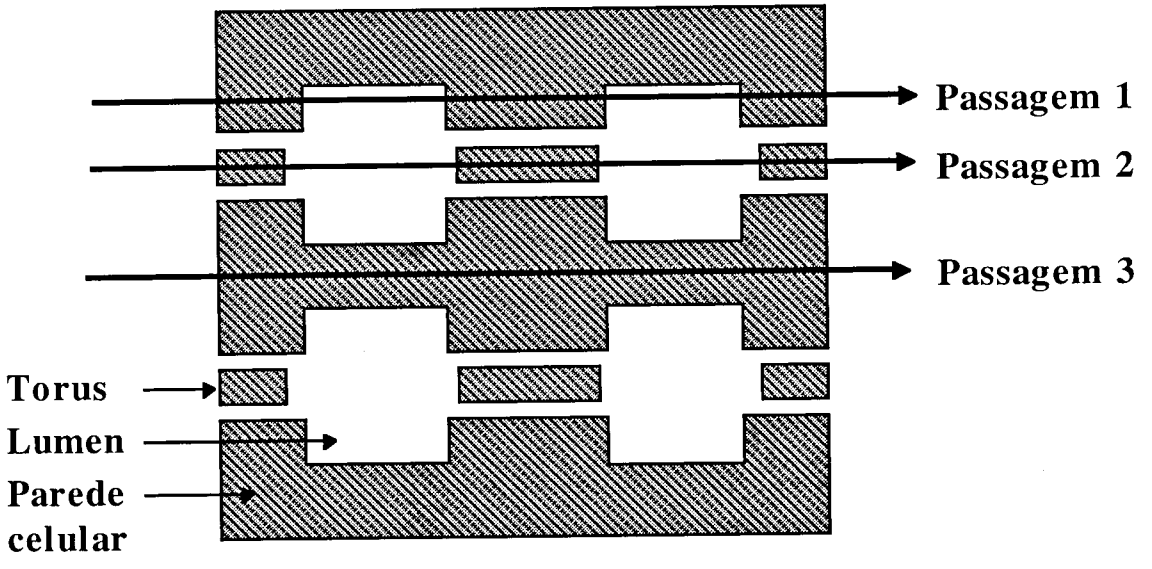


Figura 2.1.2: Modelização da migração da água através das fibras

Na maioria das situações a velocidade de secagem é controlada pela transferência de massa interna. Num corpo poroso como a madeira ou o aglomerado, a transferência de massa ocorre no interior da fase sólida ou no interior dos vazios. A tabela 2.1.2 apresenta alguns mecanismos de transferência interna da humidade propostos na literatura, considerando um corpo poroso.

Em seguida serão apresentados de forma detalhada os mecanismos de transferência de massa e calor considerados no modelo proposto, cujo ponto de partida é a analogia de Stamm.

Tabela 2.1.2: Mecanismos de transporte de humidade através de um meio poroso (Nilsson *et al.*, 1993)

Mecanismo de transporte	Fase	Local	Propriedade de transporte	
			Dependência da temperatura	Dependência da humidade relativa
Difusão do gás	Fase gasosa	Poros	Proporcional a $T^{1,75}$	Independente (não considerando os efeitos do inchamento)
Difusão de Knudsen	Fase gasosa	Poros com diâmetro menor que 100 Å	Proporcional a $T^{0,5}$	Independente (não considerando os efeitos do inchamento)
Difusão superficial	Fase adsorvida	Superfície das fibras		Aumenta com o aumento da HR
Difusão interna no sólido	Fase adsorvida	Interior das fibras		Aumenta com o aumento da HR
Transporte capilar	Fase condensada	Poros		Apenas quando os poros contêm água

1.3.2 Transporte de calor por condução

A condução de calor é um dos mecanismos mais importantes de transferência de calor na prensagem de aglomerados de madeira, sobretudo na prensagem convencional em que a quase totalidade do calor fornecido ao colchão provém dos pratos aquecidos da prensa. As outras fontes de calor possíveis são a reacção exotérmica da cura da resina e o calor de compressão, embora as suas contribuições possam ser consideradas desprezáveis.

O calor é transferido através da interface prato/colchão para o interior por condução e servirá para a polimerização da resina e para retirar a água presente no colchão sob a forma de água ligada. Para retirar esta água é necessário fornecer uma energia igual à soma do calor de vaporização da água e do calor de molhagem (ou de adsorção), suficiente para quebrar as ligações entre a água e os constituintes da madeira.

Para calcular o fluxo de calor por condução é utilizada a primeira lei de Fourier.

A transferência de calor por radiação não será considerada uma vez que, para a gama de temperaturas de prensagem relativamente baixas, será insignificante comparada com a transferência de calor por condução. No entanto, durante o fecho da prensa e enquanto o prato da prensa não entra em contacto com a superfície do colchão, a transferência de calor por radiação poderá ser importante. O mesmo se poderá verificar no interior do colchão durante os instantes iniciais da prensagem, enquanto a massa específica do colchão for suficientemente baixa (Humphrey e Bolton, 1989a). Por outro lado, dado que a área do colchão é inferior à área dos pratos da prensa, poderá haver transferência de calor por radiação para os bordos do colchão, mas também haverá aquecimento do ar circundante por condução. Tendo em atenção estes casos específicos e localizados, a maioria da literatura sobre a prensagem de aglomerados de madeira nem sequer faz referência a este mecanismo.

1.3.3 Transporte de massa por difusão

A lei de Fick estabelece que a velocidade de difusão é proporcional a um gradiente de concentração e tem sido usada para descrever a secagem da madeira. No entanto, a utilização da lei de Fick para descrever a difusão de água ligada em sólidos porosos como a madeira tem gerado alguma controvérsia. A abordagem tradicional assume o gradiente de humidade como força directriz para a difusão (Stamm, 1959; Siau, 1984 e Simpson, 1993). Outra linha de pensamento admite que a difusão de água ligada tem lugar como resposta a um gradiente de pressão do vapor (Bramhall, 1976; Hunter, 1993). O gradiente de pressão de vapor apresenta uma maior consistência face aos resultados experimentais do que o gradiente de humidade (Bramhall, 1979, 1995). Além disso, tem uma aplicação mais universal, sendo reconhecido como a força directriz para a difusão de humidade quando se modeliza a secagem não isotérmica.

O movimento da humidade em condições não isotérmicas tem sido analisado de duas formas: como resultado de um gradiente de moléculas activadas (Skaar e Siau, 1981) ou devido a um gradiente de potencial químico (Nelson, 1991; Siau e Avrimidis, 1993; Peralta e Skaar, 1993), com base no uso dos princípios da termodinâmica dos processos irreversíveis.

Esta teoria tem sido usada para desenvolver modelos para o transporte de humidade em condições não isotérmicas, que têm em conta os efeitos cruzados entre as diferentes forças diretrizes. Por exemplo na difusão de massa e condução de calor simultâneos, o gradiente de temperatura pode originar transferência de massa (efeito de Soret) e um gradiente de concentração de massa pode originar fluxo de calor (efeito de Dufour). Luikov (1966) foi o percursor desta abordagem, tendo aplicado os princípios da termodinâmica dos processos irreversíveis para descrever os mecanismos de transporte de humidade em sólidos porosos por difusão térmica.

1.3.4 Transporte de massa e calor por convecção

O calor transferido para o colchão através dos pratos da prensa promove a vaporização da humidade, aumentando a pressão do vapor. Forma-se um gradiente de pressão parcial do vapor de água que vai dar origem ao fluxo de vapor por convecção em direcção ao centro do colchão. Por outro lado, o aumento de pressão no interior do colchão origina um gradiente de pressão horizontal, que vai promover o fluxo de calor e de vapor através dos bordos.

Na secagem convencional de madeira, este mecanismo de transporte do vapor é menos importante que o transporte por difusão (Liu *et al.*, 1994). A convecção é incluída apenas nos modelos referentes à secagem de madeira por convecção forçada (Ben Nasrallah e Perré, 1988), por vácuo a temperatura moderada (Fohr *et al.*, 1995) e convectiva a temperatura elevada (Basilico e Martin, 1984; Susheng e Keey, 1995).

No caso da prensagem de aglomerados de madeira em que a temperatura de prensagem é relativamente elevada, a convecção é um dos mecanismo mais importantes de transferência de calor (Humphrey e Bolton, 1989a; Kamke e Casey, 1988). Quando a temperatura do meio excede o ponto de ebulição da água, imposto pela pressão externa, o gradiente de pressão do gás torna-se a força directriz mais importante (Constant *et al.*, 1996).

Contudo, não é necessário atingir-se o ponto de ebulição para haver fluxo de vapor, uma vez que a variação de temperatura afecta a humidade de equilíbrio da madeira e portanto a pressão do vapor nos vazios. Desde que haja um gradiente significativo de pressão parcial do vapor, haverá fluxo de vapor que será mais importante que a difusão de água ligada (Liu *et al.*, 1994). Como a difusão de água ligada é bastante lenta admite-se que pode ser desprezada na presença de convecção. No modelo proposto assume-se que toda a humidade transferida é instantaneamente adsorvida.

Considerando o fluxo de gás (ar+vapor de água) através de corpos porosos, podem-se considerar diferentes tipos de escoamento: laminar, turbulento e de Knudsen. Com base no

trabalho de Sokunbi (1978), Humphrey (1984) considerou que na prensagem convencional de aglomerados de partículas, a presença de fluxo laminar é suficientemente importante para se poder desprezar a contribuição dos restantes tipos de escoamento. De facto, em qualquer meio poroso, o escoamento de Knudsen só se torna importante quando o raio de um dado capilar se aproxima do percurso livre médio das moléculas de água. Considerando a expressão para cálculo do percurso livre médio de uma molécula (Siau, 1984), obtém-se para ar húmido à pressão atmosférica um valor de aproximadamente 0,1 μm. Uma vez que o percurso livre médio diminui com o aumento de pressão, este tipo de escoamento será insignificante, tendo em atenção que durante a prensagem de aglomerados a pressão do gás não ultrapassa 3 bar (Kamke e Casey, 1988; Bolton *et al.*, 1989a). Além disso, os resultados de Sokunbi indicam que os vazios relativamente grandes entre as partículas de madeira constituem os percursos principais para o transporte de fluido.

Num meio poroso, verifica-se que se num capilar estreito e comprido o número de Reynolds (considerando o diâmetro desse capilar) ultrapassar os 2000, começam a aparecer perturbações no escoamento e o regime deixa de ser laminar. Siau (1984) refere que nos capilares da madeira não se atingem valores desta ordem, excepto nos vasos de madeira de primavera que possuem elevada razão área sobre volume, presentes em espécies como o carvalho vermelho. Contudo, Siau e Pretty (1979) observaram que devido às perdas de energia cinética que se verificam quando um fluido entra num capilar pequeno e curto, a queda de pressão era proporcional ao quadrado do débito volumétrico, o que é característico do regime turbulento. No caso da madeira, esta relação não linear pode verificar-se quando o fluido passa através das pontuações e para números de Reynolds bastante baixos (0,04 e 16). Isto significa que as perdas de carga são essencialmente provocadas pelos estrangulamentos, obstáculos e mudanças de direcção e não pelo atrito nas paredes. Este efeito constitui um desvio à lei de D'Arcy (1856), e deverá ser considerado quando o meio poroso é constituído por capilares curtos como é o caso de algumas espécies de madeira. Apesar disso, a lei de D'Arcy é considerada uma boa aproximação para descrever o escoamento viscoso de cada uma das fases (gasosa e líquida) através da madeira (Plumb *et al.*, 1985; Siau, 1984). No caso dos aglomerados, Sokunbi (1978) constatou, para a gama de pressões investigada (de 1 a 3 bar) uma relação linear entre a permeabilidade e a pressão média, o que aponta para o escoamento em regime laminar.

Pelas razões apontadas não se considera no modelo proposto a contribuição do escoamento de Knudsen, nem do escoamento turbulento. No caso do MDF, considerando o regime de escoamento laminar e considerando o meio poroso como homogéneo, será razoável adimitir-se como válida a lei de D'Arcy para a prensagem convencional, mas não para a

prensagem por injecção de vapor em que o escoamento turbulento poderá ter alguma importância.

Considerando válida a lei de D'Arcy (sem efeito gravitacional), a velocidade do gás pode ser calculada por:

$$v_{gz} = -\frac{K_{gz}}{\mu_g}\frac{\partial P}{\partial z} \qquad (2.1.1)$$

onde K_{gz} é a permeabilidade da placa na direcção z, μ_g a viscosidade do gás e P a pressão total do gás.

1.3.5 Transporte capilar

Embora seja adicionada água com a resina (teor de sólidos da ordem de 50-60 %), a secagem da fibra após pulverização da resina na *blow-line*, resulta numa descida da humidade, sendo lógico admitir-se que o equilíbrio possa ser atingido antes da prensagem e por isso a maior parte da água estará adsorvida nas fibras. A humidade do colchão à entrada da prensa é da ordem dos 11 % e admite-se que em nenhum ponto no interior do colchão, o teor de humidade atingirá o ponto de saturação das fibras. Esta suposição já foi verificada por observação experimental para o caso dos aglomerados de partículas (Kavvouras, 1977; Humphrey, 1984).

Contudo, não deve ser afastada a hipótese de poder haver condensação capilar nos poros. A condensação capilar resulta quer da proximidade da superfície do sólido (efeito da adsorção), quer da curvatura do menisco na interface líquido-gás (efeito de Kelvin) (Gregg e Sing, 1991). O primeiro efeito limita-se a uma distância de diâmetros moleculares e uma vez que os poros mais pequenos da madeira se limitam à zona dos mesoporos (2<r<50 nm), vamos considerar o segundo efeito. Considerando a equação de Kelvin para o caso de um capilar cilíndrico, a pressão de vapor relativa através de uma interface líquido-vapor é dada por:

$$\ln\frac{P_v}{P_{sat}} = -\frac{2\,\gamma\cos\theta\,MM}{\Re\,T\,\rho\,r} \qquad (2.1.2)$$

onde P_v é a pressão de vapor acima do menisco, P_{sat} é a pressão de vapor de saturação, γ é a tensão superficial do líquido, MM é a sua massa molecular, ρ a sua massa específica, θ o ângulo de contacto entre o líquido e a parede do capilar e r o raio do capilar. Desta equação pode inferir-se que se o menisco for côncavo, o que significa que o líquido molha o sólido ($\theta<90°$ ou seja $0<\cos\theta<1$), a condensação capilar num poro de raio r ocorre a uma pressão inferior à pressão de vapor de saturação. No caso da madeira considerando por exemplo uma humidade relativa de 90 %, ou seja uma pressão relativa de 0,9, o raio máximo do poro em que ocorrerá

condensação à temperatura ambiente será 0,01μm (γ =73 mJ/m^2 e molhabilidade completa θ = 0°), um pouco abaixo da gama de poros das membranas das pontuações (da ordem dos 0,05 μm). No caso da prensagem de aglomerados a humidade relativa não ultrapassa os 90% (Humphrey, 1984; Kamke e Casey, 1988) e, considerando uma temperatura da ordem dos 115 °C, obtém-se um raio de poro da ordem dos 0,007 μm. Utilizando a equação de Young-Laplace pode estimar-se a pressão capilar desenvolvida através da interface líquido-gás no equilíbrio:

$$P_c = P_g - P_l = \frac{2\gamma\cos\theta}{r} \qquad (2.1.3)$$

onde P_g é a pressão na fase gasosa e P_l na fase líquida abaixo do menisco. Para se restabelecer o equílibrio haverá migração de água dos poros grandes para os poros pequenos, ou seja das zonas de baixo potencial capilar para as zonas de elevado potencial capilar. Geralmente este tipo de transporte só é considerado para humidades acima do PSF, em que a fase líquida é contínua. Considerando as situações exemplificadas obtêm-se pressões capilares da ordem dos 146 bar e e 200 bar, respectivamente. Estas elevadas pressões capilares que se geram na madeira durante a secagem são muitas vezes responsáveis por fenómenos como o colapso da estrutura e pela aspiração das pontuações que reduz a permeabilidade da madeira. Apesar desta abordagem simplicada pode concluir-se que mesmo que haja condensação capilar, não é provável que haja deslocamento da água no estado líquido, uma vez que seria necessário um gradiente de pressão de maior ordem de grandeza que o gradiente máximo que pode ser observado durante a prensagem de aglomerado de partículas (Skaar, 1972).

1.3.6 Modelização matemática da secagem de madeira

Uma vez identificados os diversos mecanismos de transporte de massa e calor, será importante referir como tem sido abordada a modelização da secagem da madeira e quais as hipóteses que têm sido consideradas.

A secagem de madeira tem sido abordada como um processo de transferência simultânea de massa e calor. As dificuldades deparadas na modelização da secagem surgem principalmente devido ao facto da madeira ser um material heterogéneo, higroscópico e anisotrópico. Além disso, as variações de humidade causam variações dimensionais (retracção e inchamento) que provocam o aparecimento de tensões internas.

Uma das abordagens é baseada no modelo de Luikov (1966, 1975) que apresentou um sistema de equações diferenciais para descrever o transporte de calor e de massa em meios porosos, assumindo que a transferência de humidade era análoga à transferência de calor e que

Tabela 2.1.2: Mecanismos de transporte de humidade através de um meio poroso (Nilsson *et al.*, 1993)

Mecanismo de transporte	Fase	Local	Propriedade de transporte	
			Dependência da temperatura	Dependência da humidade relativa
Difusão do gás	Fase gasosa	Poros	Proporcional a $T^{1,75}$	Independente (não considerando os efeitos do inchamento)
Difusão de Knudsen	Fase gasosa	Poros com diâmetro menor que 100 Å	Proporcional a $T^{0,5}$	Independente (não considerando os efeitos do inchamento)
Difusão superficial	Fase adsorvida	Superfície das fibras		Aumenta com o aumento da HR
Difusão interna no sólido	Fase adsorvida	Interior das fibras		Aumenta com o aumento da HR
Transporte capilar	Fase condensada	Poros		Apenas quando os poros contêm água

1.3.2 Transporte de calor por condução

A condução de calor é um dos mecanismos mais importantes de transferência de calor na prensagem de aglomerados de madeira, sobretudo na prensagem convencional em que a quase totalidade do calor fornecido ao colchão provém dos pratos aquecidos da prensa. As outras fontes de calor possíveis são a reacção exotérmica da cura da resina e o calor de compressão, embora as suas contribuições possam ser consideradas desprezáveis.

O calor é transferido através da interface prato/colchão para o interior por condução e servirá para a polimerização da resina e para retirar a água presente no colchão sob a forma de água ligada. Para retirar esta água é necessário fornecer uma energia igual à soma do calor de vaporização da água e do calor de molhagem (ou de adsorção), suficiente para quebrar as ligações entre a água e os constituintes da madeira.

Para calcular o fluxo de calor por condução é utilizada a primeira lei de Fourier.

A transferência de calor por radiação não será considerada uma vez que, para a gama de temperaturas de prensagem relativamente baixas, será insignificante comparada com a transferência de calor por condução. No entanto, durante o fecho da prensa e enquanto o prato da prensa não entra em contacto com a superfície do colchão, a transferência de calor por radiação poderá ser importante. O mesmo se poderá verificar no interior do colchão durante os instantes iniciais da prensagem, enquanto a massa específica do colchão for suficientemente baixa (Humphrey e Bolton, 1989a). Por outro lado, dado que a área do colchão é inferior à área dos pratos da prensa, poderá haver transferência de calor por radiação para os bordos do colchão, mas também haverá aquecimento do ar circundante por condução. Tendo em atenção estes casos específicos e localizados, a maioria da literatura sobre a prensagem de aglomerados de madeira nem sequer faz referência a este mecanismo.

1.3.3 Transporte de massa por difusão

A lei de Fick estabelece que a velocidade de difusão é proporcional a um gradiente de concentração e tem sido usada para descrever a secagem da madeira. No entanto, a utilização da lei de Fick para descrever a difusão de água ligada em sólidos porosos como a madeira tem gerado alguma controvérsia. A abordagem tradicional assume o gradiente de humidade como força directriz para a difusão (Stamm, 1959; Siau, 1984 e Simpson, 1993). Outra linha de pensamento admite que a difusão de água ligada tem lugar como resposta a um gradiente de pressão do vapor (Bramhall, 1976; Hunter, 1993). O gradiente de pressão de vapor apresenta uma maior consistência face aos resultados experimentais do que o gradiente de humidade (Bramhall, 1979, 1995). Além disso, tem uma aplicação mais universal, sendo reconhecido como a força directriz para a difusão de humidade quando se modeliza a secagem não isotérmica.

O movimento da humidade em condições não isotérmicas tem sido analisado de duas formas: como resultado de um gradiente de moléculas activadas (Skaar e Siau, 1981) ou devido a um gradiente de potencial químico (Nelson, 1991; Siau e Avrimidis, 1993; Peralta e Skaar, 1993), com base no uso dos princípios da termodinâmica dos processos irreversíveis.

Esta teoria tem sido usada para desenvolver modelos para o transporte de humidade em condições não isotérmicas, que têm em conta os efeitos cruzados entre as diferentes forças diretrizes. Por exemplo na difusão de massa e condução de calor simultâneos, o gradiente de temperatura pode originar transferência de massa (efeito de Soret) e um gradiente de concentração de massa pode originar fluxo de calor (efeito de Dufour). Luikov (1966) foi o percursor desta abordagem, tendo aplicado os princípios da termodinâmica dos processos irreversíveis para descrever os mecanismos de transporte de humidade em sólidos porosos por difusão térmica.

1.3.4 Transporte de massa e calor por convecção

O calor transferido para o colchão através dos pratos da prensa promove a vaporização da humidade, aumentando a pressão do vapor. Forma-se um gradiente de pressão parcial do vapor de água que vai dar origem ao fluxo de vapor por convecção em direcção ao centro do colchão. Por outro lado, o aumento de pressão no interior do colchão origina um gradiente de pressão horizontal, que vai promover o fluxo de calor e de vapor através dos bordos.

Na secagem convencional de madeira, este mecanismo de transporte do vapor é menos importante que o transporte por difusão (Liu *et al.*, 1994). A convecção é incluída apenas nos modelos referentes à secagem de madeira por convecção forçada (Ben Nasrallah e Perré, 1988), por vácuo a temperatura moderada (Fohr *et al.*, 1995) e convectiva a temperatura elevada (Basilico e Martin, 1984; Susheng e Keey, 1995).

No caso da prensagem de aglomerados de madeira em que a temperatura de prensagem é relativamente elevada, a convecção é um dos mecanismo mais importantes de transferência de calor (Humphrey e Bolton, 1989a; Kamke e Casey, 1988). Quando a temperatura do meio excede o ponto de ebulição da água, imposto pela pressão externa, o gradiente de pressão do gás torna-se a força directriz mais importante (Constant *et al.*, 1996).

Contudo, não é necessário atingir-se o ponto de ebulição para haver fluxo de vapor, uma vez que a variação de temperatura afecta a humidade de equilíbrio da madeira e portanto a pressão do vapor nos vazios. Desde que haja um gradiente significativo de pressão parcial do vapor, haverá fluxo de vapor que será mais importante que a difusão de água ligada (Liu *et al.*, 1994). Como a difusão de água ligada é bastante lenta admite-se que pode ser desprezada na presença de convecção. No modelo proposto assume-se que toda a humidade transferida é instantaneamente adsorvida.

Considerando o fluxo de gás (ar+vapor de água) através de corpos porosos, podem-se considerar diferentes tipos de escoamento: laminar, turbulento e de Knudsen. Com base no

trabalho de Sokunbi (1978), Humphrey (1984) considerou que na prensagem convencional de aglomerados de partículas, a presença de fluxo laminar é suficientemente importante para se poder desprezar a contribuição dos restantes tipos de escoamento. De facto, em qualquer meio poroso, o escoamento de Knudsen só se torna importante quando o raio de um dado capilar se aproxima do percurso livre médio das moléculas de água. Considerando a expressão para cálculo do percurso livre médio de uma molécula (Siau, 1984), obtém-se para ar húmido à pressão atmosférica um valor de aproximadamente 0,1 μm. Uma vez que o percurso livre médio diminui com o aumento de pressão, este tipo de escoamento será insignificante, tendo em atenção que durante a prensagem de aglomerados a pressão do gás não ultrapassa 3 bar (Kamke e Casey, 1988; Bolton *et al.*, 1989a). Além disso, os resultados de Sokunbi indicam que os vazios relativamente grandes entre as partículas de madeira constituem os percursos principais para o transporte de fluido.

Num meio poroso, verifica-se que se num capilar estreito e comprido o número de Reynolds (considerando o diâmetro desse capilar) ultrapassar os 2000, começam a aparecer perturbações no escoamento e o regime deixa de ser laminar. Siau (1984) refere que nos capilares da madeira não se atingem valores desta ordem, excepto nos vasos de madeira de primavera que possuem elevada razão área sobre volume, presentes em espécies como o carvalho vermelho. Contudo, Siau e Pretty (1979) observaram que devido às perdas de energia cinética que se verificam quando um fluido entra num capilar pequeno e curto, a queda de pressão era proporcional ao quadrado do débito volumétrico, o que é característico do regime turbulento. No caso da madeira, esta relação não linear pode verificar-se quando o fluido passa através das pontuações e para números de Reynolds bastante baixos (0,04 e 16). Isto significa que as perdas de carga são essencialmente provocadas pelos estrangulamentos, obstáculos e mudanças de direcção e não pelo atrito nas paredes. Este efeito constitui um desvio à lei de D'Arcy (1856), e deverá ser considerado quando o meio poroso é constituído por capilares curtos como é o caso de algumas espécies de madeira. Apesar disso, a lei de D'Arcy é considerada uma boa aproximação para descrever o escoamento viscoso de cada uma das fases (gasosa e líquida) através da madeira (Plumb *et al.*, 1985; Siau, 1984). No caso dos aglomerados, Sokunbi (1978) constatou, para a gama de pressões investigada (de 1 a 3 bar) uma relação linear entre a permeabilidade e a pressão média, o que aponta para o escoamento em regime laminar.

Pelas razões apontadas não se considera no modelo proposto a contribuição do escoamento de Knudsen, nem do escoamento turbulento. No caso do MDF, considerando o regime de escoamento laminar e considerando o meio poroso como homogéneo, será razoável adimitir-se como válida a lei de D'Arcy para a prensagem convencional, mas não para a

prensagem por injecção de vapor em que o escoamento turbulento poderá ter alguma importância.

Considerando válida a lei de D'Arcy (sem efeito gravitacional), a velocidade do gás pode ser calculada por:

$$v_{gz} = -\frac{K_{gz}}{\mu_g}\frac{\partial P}{\partial z} \qquad (2.1.1)$$

onde K_{gz} é a permeabilidade da placa na direcção z , μ_g a viscosidade do gás e P a pressão total do gás.

1.3.5 Transporte capilar

Embora seja adicionada água com a resina (teor de sólidos da ordem de 50-60 %), a secagem da fibra após pulverização da resina na *blow-line*, resulta numa descida da humidade, sendo lógico admitir-se que o equilíbrio possa ser atingido antes da prensagem e por isso a maior parte da água estará adsorvida nas fibras. A humidade do colchão à entrada da prensa é da ordem dos 11 % e admite-se que em nenhum ponto no interior do colchão, o teor de humidade atingirá o ponto de saturação das fibras. Esta suposição já foi verificada por observação experimental para o caso dos aglomerados de partículas (Kavvouras, 1977; Humphrey, 1984).

Contudo, não deve ser afastada a hipótese de poder haver condensação capilar nos poros. A condensação capilar resulta quer da proximidade da superfície do sólido (efeito da adsorção), quer da curvatura do menisco na interface líquido-gás (efeito de Kelvin) (Gregg e Sing, 1991). O primeiro efeito limita-se a uma distância de diâmetros moleculares e uma vez que os poros mais pequenos da madeira se limitam à zona dos mesoporos ($2<r<50$ nm), vamos considerar o segundo efeito. Considerando a equação de Kelvin para o caso de um capilar cilíndrico, a pressão de vapor relativa através de uma interface líquido-vapor é dada por:

$$\ln\frac{P_v}{P_{sat}} = -\frac{2\,\gamma\cos\theta\,MM}{\Re\,T\,\rho\,r} \qquad (2.1.2)$$

onde P_v é a pressão de vapor acima do menisco, P_{sat} é a pressão de vapor de saturação, γ é a tensão superficial do líquido, MM é a sua massa molecular, ρ a sua massa específica, θ o ângulo de contacto entre o líquido e a parede do capilar e r o raio do capilar. Desta equação pode inferir-se que se o menisco for côncavo, o que significa que o líquido molha o sólido ($\theta<90°$ ou seja $0<\cos\theta<1$), a condensação capilar num poro de raio r ocorre a uma pressão inferior à pressão de vapor de saturação. No caso da madeira considerando por exemplo uma humidade relativa de 90 %, ou seja uma pressão relativa de 0,9, o raio máximo do poro em que ocorrerá

condensação à temperatura ambiente será 0,01μm (γ =73 mJ/m^2 e molhabilidade completa θ = 0°), um pouco abaixo da gama de poros das membranas das pontuações (da ordem dos 0,05 μm). No caso da prensagem de aglomerados a humidade relativa não ultrapassa os 90% (Humphrey, 1984; Kamke e Casey, 1988) e, considerando uma temperatura da ordem dos 115 °C, obtém-se um raio de poro da ordem dos 0,007 μm. Utilizando a equação de Young-Laplace pode estimar-se a pressão capilar desenvolvida através da interface líquido-gás no equilíbrio:

$$P_c = P_g - P_l = \frac{2\gamma\cos\theta}{r} \qquad (2.1.3)$$

onde P_g é a pressão na fase gasosa e P_l na fase líquida abaixo do menisco. Para se restabelecer o equílibrio haverá migração de água dos poros grandes para os poros pequenos, ou seja das zonas de baixo potencial capilar para as zonas de elevado potencial capilar. Geralmente este tipo de transporte só é considerado para humidades acima do PSF, em que a fase líquida é contínua. Considerando as situações exemplificadas obtêm-se pressões capilares da ordem dos 146 bar e e 200 bar, respectivamente. Estas elevadas pressões capilares que se geram na madeira durante a secagem são muitas vezes responsáveis por fenómenos como o colapso da estrutura e pela aspiração das pontuações que reduz a permeabilidade da madeira. Apesar desta abordagem simplicada pode concluir-se que mesmo que haja condensação capilar, não é provável que haja deslocamento da água no estado líquido, uma vez que seria necessário um gradiente de pressão de maior ordem de grandeza que o gradiente máximo que pode ser observado durante a prensagem de aglomerado de partículas (Skaar, 1972).

1.3.6 Modelização matemática da secagem de madeira

Uma vez identificados os diversos mecanismos de transporte de massa e calor, será importante referir como tem sido abordada a modelização da secagem da madeira e quais as hipóteses que têm sido consideradas.

A secagem de madeira tem sido abordada como um processo de transferência simultânea de massa e calor. As dificuldades deparadas na modelização da secagem surgem principalmente devido ao facto da madeira ser um material heterogéneo, higroscópico e anisotrópico. Além disso, as variações de humidade causam variações dimensionais (retracção e inchamento) que provocam o aparecimento de tensões internas.

Uma das abordagens é baseada no modelo de Luikov (1966, 1975) que apresentou um sistema de equações diferenciais para descrever o transporte de calor e de massa em meios porosos, assumindo que a transferência de humidade era análoga à transferência de calor e que

o transporte capilar era proporcional aos gradientes de humidade e temperatura. Embora a abordagem de Luikov necessite de parâmetros para o modelo, a utilização do conceito de *difusão térmica*, para caracterizar a água na madeira permitiu-lhe uma abordagem mais simplificada ao tratar os processos de transporte de calor e de massa em simultâneo.

Whitaker (1977) propôs uma abordagem multicomponente. Considerou balanços de massa separados para a água líquida, vapor de água e mistura gasosa (vapor de água+ar) e uma equação de balanço energético para cada componente do sistema. As interacções multicomponente descritas ao nível microscópico são avaliadas considerando um volume de controlo representativo. Obteve então um sistema de equações macroscópicas, considerando os fluxos descritos usando coeficientes de transporte diferentes e diferentes forças diretrizes. Na maioria dos modelos o gradiente da pressão total é considerado como a força directriz da mistura gasosa. O fluxo de vapor de água é obtido tomando o componente vapor da mistura gasosa mais um termo que descreve a difusão do vapor de água sob efeito de um gradiente de concentração do vapor. Esta abordagem tem sido aplicada à madeira por vários autores (Plumb *et al.*, 1985; Ben Nasrallah e Perré, 1988; Liu *et al.*, 1994) e fornece uma descrição compreensível dos mecanismos envolvidos durante a secagem, mas resulta num sistema de equações diferenciais que requerem o conhecimento de propriedades de transporte e outros parâmetros que não são fáceis de obter.

A maioria dos modelos existentes são modelos unidimensionais, embora graças à evolução do *hardware* dos computadores tenha sido possível a extensão para duas dimensões da teoria existente para modelos unidimensionais, considerando um tratamento numérico adequado. Turner e Perré (1995) apresentaram uma comparação entre dois programas de modelização a duas dimensões, o que permitiu verificar se os resultados previstos estão de acordo e também a exactidão da formulação numérica e implementação do código.

Nenhum dos modelos referidos na tabela 2.1.3 consideram que haja variações dimensionais durante a secagem. Em relação às hipóteses termodinâmicas, alguns autores como Stanish *et al.* (1986) consideraram gás, líquido e sólido como fases separadas segundo a abordagem de Whitaker. Em alguns modelos foi também assumido equilíbrio local e comportamento ideal para o vapor e para o ar.

Tabela 2.1.3: Exemplo das principais hipóteses usadas em alguns modelos de sècagem de madeira

Transporte unidimensional	Basilico e Martin (1984), Dorri *et al.* (1985), Plumb *et al.* (1985), Stanish *et al.* (1986), Ben Nasrallah e Arnaud (1986), Ben Nasrallah e Perré (1988), Bonneau e Puiggali (1993), Sutherland (1994), Tang *et al.* (1994), Fohr *et al.* (1995), Liu *et al.* (1994), Pang e Haslett (1995), Susheng e Keey (1995), Constant et al. (1996)
Transporte bidimensional	Perré e Degiovani (1990), Perré e Moyne (1991), Turner (1995), Langrish *et al* (1993), Gui *et al* (1994), Boukadida e Ben Nasrallah (1995), Cai e Chang (1995), Turner e Perré (1995)
Transporte tridimensional	Droin-Josserand *et al.* (1989), Ferguson (1995), Wan e Langrish (1995)
Equilíbrio local	Ben Nasrallah e Arnaud (1986), Stanish *et al.* (1986), Ben Nasrallah e Perré (1988), Whitaker (1991), Boukadida e Ben Nasrallah (1995), Fahr *et al.* (1995), Pang e Haslett (1995), Turner e Perré, (1995), Constant *et al.* (1996)
Gás, líquido e sólido como fases separadas	Basilico e Martin (1984), Stanish *et al.* (1986), Plumb *et al.* (1985), Dorri *et al.* (1985), Ben Nasrallah e Arnaud (1986), Ben Nasrallah e Perré (1988), Bonneau e Puiggali (1993), Liu *et al.* (1994), Sutherland (1994), Boukadida e Ben Nasrallah (1995), Ferguson (1995), Susheng e Keey (1995), Turner e Perré, (1995), Constant *et al.* (1996)
Comportamento de gás ideal para o vapor de água e para o ar	Ben Nasrallah e Arnaud (1986), Stanish *et al.* (1986), Boukadida e Ben Nasrallah (1995)

1.4 Isotérmica de adsorção

1.4.1 Introdução

O conhecimento da relação entre a humidade de equilíbrio da madeira e a humidade relativa do ar a uma dada temperatura, ou seja a isotérmica de adsorção-dessorção é importante para o modelo.

Vários modelos teóricos foram postulados para explicar a adsorção na madeira, baseados em considerações cinéticas, termodinâmicas e estatísticas, entre outras. Venkateswaran (1970) apresenta uma revisão interessante sobre esta matéria. A teoria mais difundida admite que a forma da isotérmica é uma sigmoide com uma ligeira histerese. É importante referir que a madeira é essencialmente um sólido macroporoso, embora também possua poros na gama dos mesoporos, correspondentes aos poros das pontuações existentes na parede celular (diâmetros médios de 20-4000 nm nas resinosas e 5 a 170 nm nas folhosas). Até ao ponto de inflexão da curva, a adsorção restringe-se a uma camada fina na parede. A segunda região corresponde à adsorção em multicamadas, podendo existir condensação capilar nos poros mais pequenos (começo da histerese). A intersecção com a ordenada a 100 % de humidade relativa corresponderá ao ponto de saturação das fibras.

Na realidade o ponto de saturação das fibras produz-se a uma humidade relativa de 99,9 % e 99,99 %, correspondendo à condensação capilar nos poros maiores das paredes celulares que têm um diâmetro de um a algumas dezenas de microns (Kauman, 1983). Portanto, a definição correcta de ponto de saturação das fibras é a humidade atingida quando as fibras estão completamente saturadas com água, mas não existe água livre na estrutura capilar (macroporos).

O ponto de saturação das fibras é 1 a 2 % mais elevado para as folhosas do que para as resinosas, provavelmente devido ao facto da folhosas conterem um maior teor em hemiceluloses. Considerando os principais constituintes da madeira, as hemiceluloses são as que têm uma capacidade de adsorção mais elevada, seguida pela celulose e por último pela lenhina. Foi estimado que a celulose contribui aproximadamente com 47 %, as hemiceluloses com 37 % e a lenhina com 16 % para a adsorção total na madeira (Kollmann e Côté, 1968).

A adsorção de água na madeira apresenta uma ligeira histerese, ou seja as isotérmicas de adsorção e de dessorção não são coincidentes, verificando-se que para a mesma humidade relativa a humidade de equilíbrio atingida durante a dessorção é superior à atingida durante a adsorção (razão aproximada entre a adsorção e dessorção igual a 0,8). No caso da madeira este fenómeno não está completamente esclarecido. A histerese está normalmente associada ao

fenómeno da condensação capilar. Para baixas pressões, pode estar ligada à presença de microporos e à expansão da estrutura porosa. A adsorção da água pode causar o inchamento das hemiceluloses, quando a celulose já atingiu o equilíbrio, o que pode conduzir à quebra de ligações aumentando o número de sítios de adsorção. A contracção da estrutura durante a dessorção é retardada pela persistência da água ligada nesses novos "sítios". Inversamente, quando a madeira é submetida à secagem pode haver desaparecimento de sítios activos devido à aproximação dos grupos OH da celulose e da lenhina. Outra explicação para a histerese é a plasticidade da madeira (Venkateswaran, 1970).

Sobre a adsorção de água na madeira existem na literatura diversos exemplos de isotérmicas de adsorção obtidos experimentalmente para várias espécies que servem sobretudo para estimar a humidade de equilíbrio e controlar os processos de secagem. Os mais utilizados têm sido os dados do Wood Handbook (USDA Forest Products Laboratory), que apresentam isotérmicas para várias temperaturas de 30 até 100 °C e à pressão atmosférica obtidos com uma pícea de Stika (estas isotérmicas consideram-se representativas para a maioria das madeiras comerciais). Os valores apresentados correspondem a uma média entre a adsorção e a dessorção. Infelizmente para temperaturas superiores a 100 °C são escassos os dados experimentais existentes.

Keylwerth (1949) apresenta as isotérmicas de adsorção da pícea de Stika até à temperatura de 130 °C, sendo estes dados ainda bastante referidos para calcular a humidade de equilíbrio da madeira durante a secagem (CTBA, 1990). Dada a necessidade de utilização de temperaturas elevadas na secagem da madeira, Kauman (1956) apresenta um método para extrapolar os dados existentes para temperaturas mais elevadas. Este método consiste em traçar linhas de humidade de equilíbrio constantes, num sistema de coordenadas logarítmicas de pressão de vapor da água em função do inverso da temperatura absoluta. Este investigador apresenta então cartas psicométricas que relacionam as humidades relativas, humidades de equilíbrio da madeira, temperaturas secas e temperaturas do termómetro húmido para a pressão atmosférica. Estas cartas são válidas para valores de temperatura desde 80 °F (26 °C) até 400 °F (204 °C).

No caso do MDF existem apenas dados sobre a adsorção de humidade à temperatura ambiente. O comportamento higroscópico do MDF foi estudado por Suchland e Xu (1989), que apresentaram as isotérmicas de adsorção/dessorção para o MDF à temperatura ambiente. Estes autores verificaram que a histerese era considerável para o MDF, sendo superior à de um aglomerado de partículas.

Para a mesma humidade relativa as humidades do MDF são inferiores à dos aglomerados de partículas e às da própria madeira. Este facto pode ser atribuído aos tratamentos térmicos a que a madeira é submetida durante as operações de desfibração e secagem, o que pode provocar a perda de grupos OH livres para a adsorção. Comparando com a adsorção na madeira, o estabelecimento de ligações fibra-resina no MDF vai diminuir as possibilidades de adsorção de humidade. Na figura 2.1.3 apresenta-se uma comparação entre as isotérmicas de adsorção de água na madeira, no MDF e num aglomerado de partículas (Borchgrevink, 1980).

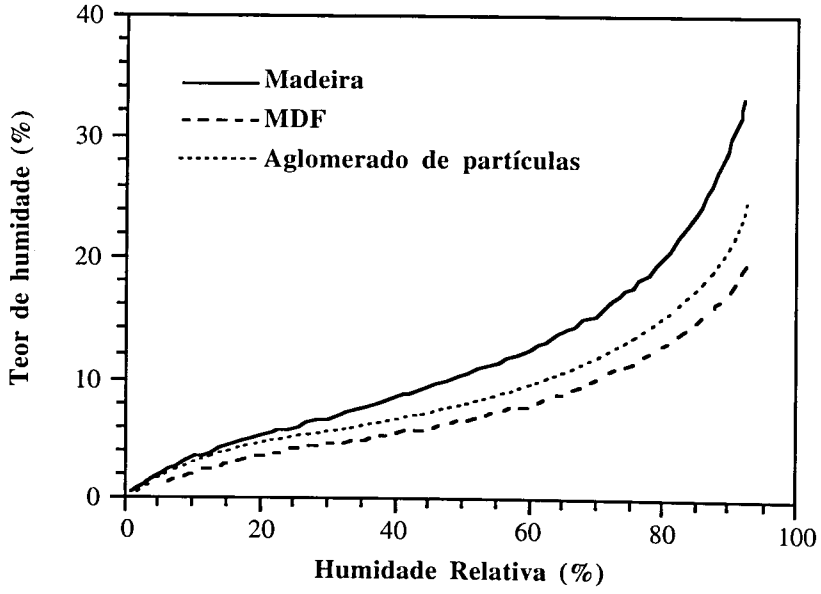


Figura 2.1.3: Comparação entre as isotérmicas de adsorção de água na madeira, no MDF e num aglomerado de partículas (Borchgrevink, 1980).

1.4.2 Modelos de adsorção da humidade na madeira

Foram vários os investigadores que tentaram aplicar várias teorias à adsorção de água na madeira.

Simpson (1971) tentou aplicar a equação de Hailwood Horobin (1946) aos dados experimentais de adsorção do Wood Handbook (USDA Forest Products Laboratory) para várias temperaturas de 30 até 100 °C e à pressão atmosférica. O modelo de Hailwood Horobin assume que a adsorção é governada pela formação de uma solução sólida de água no polímero e pela formação de pontes de hidrogénio entre a água e o polímero. Aplicando uma regressão não linear, obteve os diversos parâmetros em função da temperatura. O modelo é o seguinte na forma monohidratada (n=1):

$$\mathcal{H}_{eq} = \frac{1800}{W}\left(\frac{K_1K_2\mathrm{HR}}{1-K_1K_2\mathrm{HR}} + \frac{K_2\mathrm{HR}}{1-K_2\mathrm{HR}}\right) \qquad (2.1.4)$$

onde $\mathcal{H}_{eq}$ é o teor de humidade de equilíbrio e HR é a humidade relativa da fase gasosa. Os coeficientes da equação têm a seguinte dependência da temperatura:

$$W = 216{,}9 + 0{,}01961\ \mathrm{T} + 0{,}005720\ \mathrm{T}^2$$
$$K_1 = 3{,}730 + 0{,}03642\ \mathrm{T} + 0{,}001547\ \mathrm{T}^2$$
$$K_2 = 0{,}6740 + 0{,}001053\ \mathrm{T} - 1{,}742\times10^{6}\ \mathrm{T}^2 \qquad (\mathrm{T\ em\ °F})$$

Esta equação só é válida para temperaturas inferiores a 100 °C. Por essa razão, Simpson e Rosen (1981) apresentaram os valores extrapolados para temperaturas superiores a 100 °C e inferiores a 150 °C. Determinaram os parâmetros W, K_1, K_2 usando equações para extrapolar entre 100 °C e 150 °C e usaram estes valores para obterem os valores de humidade de equilíbrio para temperaturas elevadas a partir da equação de Hailwood-Horobin. Estes autores apresentam apenas os valores extrapolados, mas não indicam quais as equações usadas para extrapolar os parâmetros. Siau (1984) faz referência também ao modelo de Hailwood-Horobin para o cálculo da humidade de equilíbrio nos processos de secagem de madeira.

Simpson (1973) testou outros modelos ajustando os dados experimentais de adsorção do Wood Handbook (USDA Forest Products Laboratory) e tomando em conta a influência da temperatura. Aplicou uma regressão não linear para determinar os diversos parâmetros de cada modelo em função da temperatura. O melhor ajuste obtido para a humidade de equilíbrio em função de humidade relativa foi a equação de Hailwood Horobin (1946) (forma dihidratada ou seja n=2):

$$\mathcal{H}_{eq} = \frac{1800}{W}\left(\frac{K\ \mathrm{HR}}{1-K\ \mathrm{HR}} + \frac{K_1K\ \mathrm{HR} + 2K_1K_2K^2\mathrm{HR}^2}{1+K_1K\ \mathrm{HR} + K_1K_2\ \mathrm{HR}^2}\right) \qquad (2.1.5)$$

$$W = 349 + 1{,}29\ \mathrm{T} + 1{,}35\times10^{-2}\ \mathrm{T}^2$$
$$K = 8{,}05\times10^{-1} + 7{,}36\times10^{-4}\ \mathrm{T} - 2{,}73\times10^{-6}\ \mathrm{T}^2$$
$$K_1 = 6{,}18 + 5{,}07\times10^{-3}\ \mathrm{T} - 3{,}00\times10^{-4}\ \mathrm{T}^2$$
$$K_2 = 2{,}39 + 2{,}56\times10^{-2}\ \mathrm{T} - 3{,}03\times10^{-4}\ \mathrm{T}^2 \qquad (\mathrm{T\ em\ °C})$$

Kamke e Wolcott (1991) testaram os dois modelos de Hailwood-Horobin para os dados de Simpson e Rosen (1981) para temperaturas superiores a 100 °C e pressão atmosférica usando os coeficientes de Simpson (1973). A partir duma análise de covariância para comparar as equações de regressão entre os pontos experimentais e os valores previstos, concluíram que não havia diferença significativa. Considerando os limites dos dados experimentais, escolheram

o modelo de Hailwood-Horobin na forma dihidratada para calcularem o teor de humidade de equilíbrio para a modelização da transferência de massa e calor na prensagem dum aglomerado de macro-partículas (*flakeboard*).

Testou-se a forma desta equação para diversas temperaturas e chegou-se à conclusão que para temperaturas superiores a 170 °C as equações apresentam descontinuidades. Na figura 2.1.4 pode observar-se a forma destas isotérmicas para várias temperaturas.

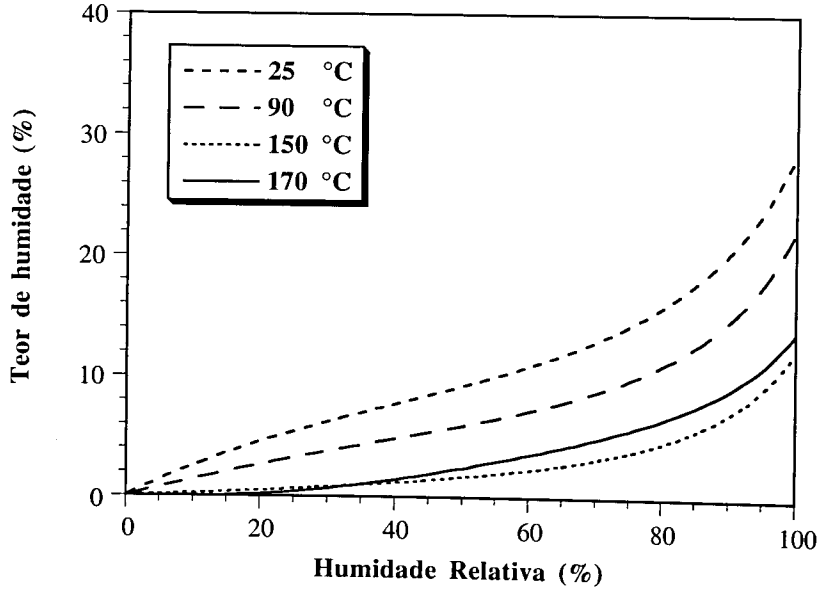


Figura 2.1.4: Representação do modelo de Hailwood-Horobin (forma dihidratada) para várias temperaturas.

O melhor ajuste obtido por Simpson (1973) para humidade relativa em função de humidade de equilíbrio ($\mathcal{H}$) foi para o modelo de Bradley (1936):

$$HR_{eq} = \exp\left[-\left(K_2 K_1^{\mathcal{H}} + K_3\right)\right] \qquad (2.1.6)$$

$$K_1 = 0{,}839 + 2{,}02\times10^{-5}\ T + 1{,}56\times10^{-6}\ T^2$$
$$K_2 = 3{,}56 + 3{,}92\times10^{-3}\ T + 4{,}45\times10^{-5}\ T^2$$
$$K_3 = 0{,}219 + 1{,}64\times10^{-5}\ T \qquad \text{(T em °F)}$$

Esta equação, na sua forma invertida foi também utilizada por Lartigue e Puiggali (1987) para ajustar os dados experimentais das isotérmicas de adsorção de pinho para temperaturas de 20 até 60 °C.

Nadler *et al.* (1985) apresentaram a seguinte correlação obtida a partir dos dados do Wood Handbook (USDA Forest Products Laboratory):

$$\mathcal{H}_{eq} = C_1 + C_2\ \mathrm{HR} + C_3\ \mathrm{HR}^2 + C_4\ \mathrm{HR}^3 + C_5\ \mathrm{T} + C_6\ \mathrm{T}\ \mathrm{HR} + \frac{C_7}{\mathrm{T}} \qquad (2.1.7)$$

$C_1 = 1{,}2969;\ C_2 = 36{,}6069;\ C_3 = -53{,}5160;\ C_4 = 45{,}9798$
$C_5 = -1{,}2245 \times 10^{-2};\ C_6 = -3{,}5224 \times 10^{-2};\ C_7 = -53{,}7984$ (T em °C)

Dorri *et al.* (1985) utilizaram, na modelização da secagem de partículas de madeira com transferência de massa longitudinal, a equação sugerida por Stamm (1964) ajustada aos dados experimentais das isotérmicas duma pícea de Stika que é a seguinte:

$$\mathcal{H}_{eq} = 10^{(0{,}0031 - 0{,}0022\ \mathrm{T})}\mathrm{HR}^{(0{,}3131 - 0{,}0026\ \mathrm{T})} \qquad (2.1.8)$$

(T em °C)

1.4.3 Aplicação dos modelos ao caso do MDF

Para temperaturas de prensagem inferiores a 170 °C, parece-nos legítimo utilizar a equação de Hailwood-Horobin dihidratada tomando os coeficientes de Simpson (1973). No entanto, a prensagem do MDF pode ser efectuada até cerca de 190 °C. Para esta temperatura existirão zonas do colchão que vão atingir temperaturas superiores a 170 °C. Por essa razão optou-se por utilizar os dados de Kauman (1956) que apresenta valores de adsorção de humidade na madeira até aos 200 °C. Bolton e Humphrey (1989) utilizaram também estes dados, mas a humidade de equilíbrio era interpolada a partir dos valores tabelados.

Tomando em conta os limites dos dados experimentais com os quais foram determinados os diversos parâmetros das equações referidas, testaram-se os diversos modelos com os dados de Kauman (1956) não tendo sido obtidos bons ajustes, o que indica que os modelos não se adaptam à adsorção de humidade na madeira para temperaturas elevadas.

Além destes modelos foi testada a equação de G.A.B. (Guggenheim-Anderson-de Boer) referida por Weisser (1985), para modelizar as isotérmicas de adsorção de água na celulose microcristalina e alimentos a várias temperaturas. Esta equação é uma extensão da equação de BET (Brunauer, Emmett, Teller, 1938), para levar em consideração as alterações das propriedades da água adsorvida em multicamada:

$$\mathcal{H}_{eq} = \frac{W_m\ C\ K\ \mathrm{HR}}{(1 - K\ \mathrm{HR})(1 - K\ \mathrm{HR} + C\ K\ \mathrm{HR})} \qquad (2.1.9)$$

W_m -teor de humidade com uma molécula de água por sítio activo (adsorção em monocamada)

C -constante de adsorção

K -constante de adsorção relacionada com as propriedades da multicamada

Considerando a influência da temperatura nos parâmetros, Wiesser (1985) propôs as seguintes equações de forma semelhante à equação de Arrhenius:

$$W_m(\mathrm{T}) = W_m^* \exp(\Delta H^* / \Re\, \mathrm{T}) \tag{2.1.10}$$

$$C(\mathrm{T}) = C^* \exp((H_l - H_m)/\Re\, \mathrm{T}) \tag{2.1.11}$$

$$K(\mathrm{T}) = K^* \exp((H_L - H_m)/\Re\, \mathrm{T}) \tag{2.1.12}$$

H_l -calor de adsorção na primeira camada

H_m -calor de adsorção da multicamada

H_L -calor de condensação do vapor de água

W_m^*, ΔH^*, C^*, K^* são parâmetros do modelo

Para cada temperatura, obteve-se um bom ajuste entre os dados de Kauman (1956) e o modelo. Contudo quando se tentou ajustar os parâmetros obtidos com a temperatura usando as equações acima descritas, verificou-se que as equações não se podem aplicar para a gama de temperaturas estudadas, uma vez que se identificaram comportamentos diferentes em três gamas de temperatura (30 - 100 °C, 100 - 130 °C e 130 - 200 °C).

Face às razões apontadas, a solução adoptada foi ajustar os dados de Kauman (1956) usando um método de interpolação polinomial a duas dimensões, uma vez que a humidade de equilíbrio depende da humidade relativa e da temperatura.

Desenvolveu-se então um programa que utiliza funções B-*splines* para ajustar os dados. Este programa chama diversas subrotinas obtidas na literatura (De Boor, 1978) e permite calcular a humidade de equilíbrio para uma dada humidade relativa e temperatura e ainda a derivada da isotérmica (ver apêndice). Na figura 2.1.5 apresentam-se os resultados do ajuste dos dados de Kauman (1956) por *splines* cúbicas para várias temperaturas. Como já foi referido estes dados correspondem a uma média dos valores experimentais da adsorção e dessorção.

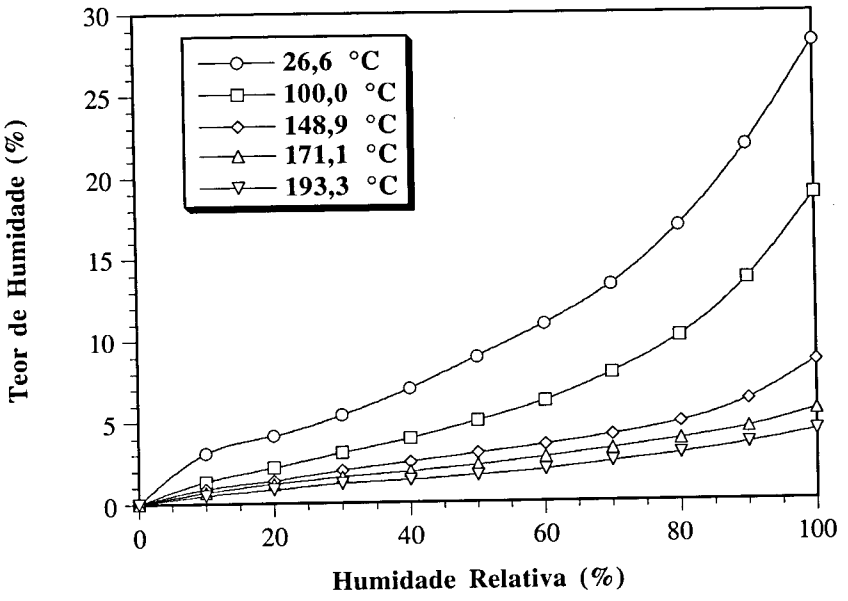


Figura 2.1.5: Ajuste dos dados de Kauman (1956) por *splines* cúbicas (——).

2. MODELO UNIDIMENSIONAL

2.1 Descrição do modelo

Numa primeira abordagem desenvolveu-se um modelo unidimensional, que é o mais simples e que por isso pode estar um pouco afastado da realidade. Este modelo permite prever a variação da temperatura, da pressão e da humidade com o tempo e a posição ao longo da espessura. Para a descrição do modelo são importantes as seguintes considerações e simplificações:

a. O colchão é uma placa plana, desprezando-se os gradientes de temperatura, pressão e humidade no plano horizontal e portanto a libertação de água pelos bordos;

b. O meio é constituído por 2 Fases (Fase sólida + Fase gasosa) em equilíbrio termodinâmico. Despreza-se qualquer resistência à transferência de calor e de massa entre a fase gasosa e a fase sólida adjacente;

c. A água ligada (adsorvida) nas fibras está em equilíbrio com o vapor existente nas cavidades. O teor de humidade e a humidade relativa obedecem a uma isotérmica de adsorção à temperatura local;

d. Fecho instantâneo da prensa, a espessura final é atingida instantaneamente e não se considera a densificação do colchão ou seja a variação de porosidade. O esforço mecânico é suportado pela fase gasosa do colchão;

e. O calor que entra provém exclusivamente dos pratos quentes da prensa. A contribuição do calor da reacção exotérmica de cura da resina de UF é desprezável comparado com o calor necessário para vaporizar a água contida no colchão. O calor de compressão é também desprezado;

f. Despreza-se a água produzida pelas reacções de condensação da resina;

g. O escoamento convectivo da fase gasosa segue a lei de D'Arcy;

h. A mistura gasosa obedece à lei dos gases ideais;

i. As propriedades físicas em determinada posição do colchão dependem da temperatura, do teor de humidade e da pressão do vapor nessa posição. As propriedades de transporte dependem das propriedades físicas que variam no espaço e no tempo;

j. Os mecanismos de transferência de massa e calor são:
   - Condução entre os pratos aquecidos e a camada central.
   - Mudança de fase da água da fase adsorvida para a fase de vapor.
   - Convecção de calor e de massa: o calor transferido para o colchão vai originar a vaporização da humidade criando um gradiente de pressão total do gás.

Na figura seguinte apresenta-se um esquema simplificado da prensa em que T_p é a temperatura do prato e T_∞ é a temperatura ambiente.

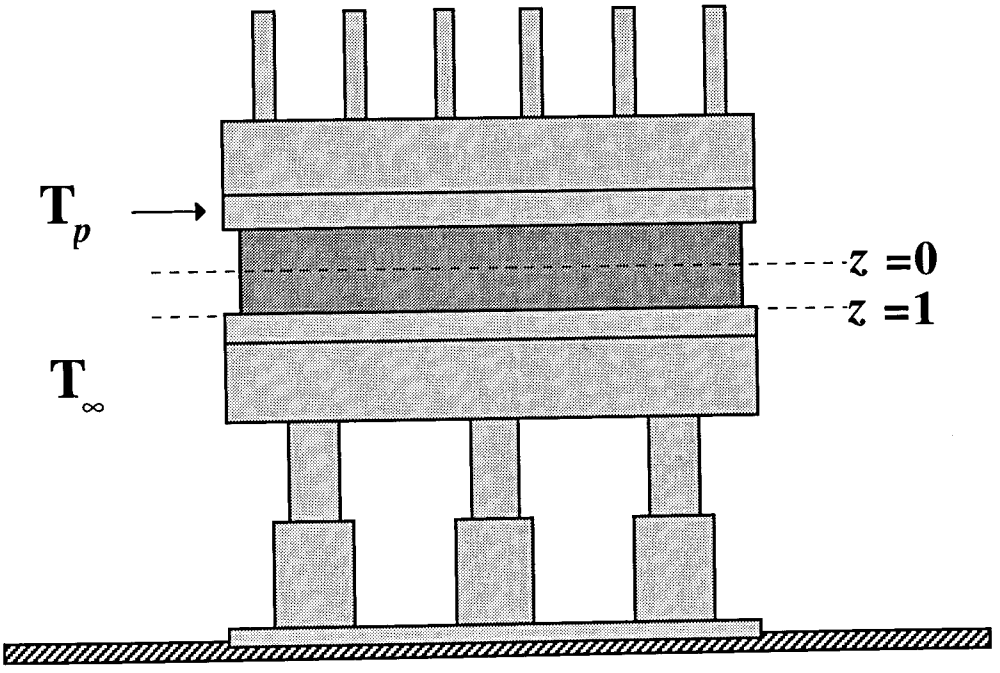


Figura 2.2.1: Esquema simplificado da prensa

Embora as duas superfícies do colchão em contacto com os pratos da prensa possam estar sujeitas a condições ligeiramente diferentes, assume-se simetria geométrica, o que simplifica o problema.

Neste modelo simplificado consideram-se quatro variáveis dependentes (temperatura, pressão do vapor de água, pressão total da fase gasosa e teor de humidade do colchão) e quatro equações: duas equações de conservação da massa (uma para a mistura gasosa e outra para o vapor de água), uma equação de balanço energético e uma equação de equilíbrio que representa a isotérmica de adsorção de humidade. Além destas equações, é também necessário conhecer as condições iniciais da temperatura, da pressão do vapor de água e da pressão do gás, bem como as condições fronteira. Considera-se que a temperatura na fronteira em contacto com o prato da prensa é igual à temperatura do prato ou seja despreza-se a resistência externa à condução de calor. Do mesmo modo a pressão na fronteira corresponde à pressão exercida pela prensa.

Balanço energético:

$$\rho_s C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_g C_{pg} v_g T) + \dot{m}(\lambda + Q_l) = -\frac{\partial}{\partial z}\left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) \tag{2.2.1}$$

CI $T(z,0) = T_\infty$ (2.2.2)

CF $\left.\frac{\partial T}{\partial z}\right|_{z=0} = 0 \qquad T(L_z,t) = T_p$ (2.2.3)

onde T é a temperatura, z a coordenada horizontal na direcção da espessura, t o tempo, $\dot{m}$ a quantidade de água vaporizada por unidade de tempo e volume, ρ_s a massa específica do aglomerado seco considerada constante, C_p o calor específico do aglomerado e k a sua condutividade térmica; ρ_g, C_{pg} e v_g são respectivamente, a massa específica, o calor específico e a velocidade da fase gasosa (ar+vapor de água); λ é o calor de vaporização da água, Q_l o calor de dessorção; T_p a temperatura dos pratos e T_∞ a temperatura ambiente; L_z corresponde à semi-espessura.

Balanço mássico (vapor de água)

$$\dot{m} = -\frac{\varepsilon MM_w}{\Re} \frac{\partial}{\partial z}\left(D_v \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{P_v}{T}\right) - \frac{v_g P_v}{\varepsilon T} \right) \tag{2.2.4}$$

$$\rho_s \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} = -\dot{m} \tag{2.2.5}$$

CI $P_v(z,0) = P_v(\mathcal{H} = \mathcal{H}_i; T = T_\infty)$ (2.2.6)

CF $\left.\frac{\partial P_v}{\partial z}\right|_{z=0} = 0 \qquad \left.\frac{\partial P_v}{\partial z}\right|_{z=L_z} = 0$ (2.2.7)

onde P_v é a pressão do vapor de água, $\mathcal{H}$ o teor de humidade, ε a porosidade do aglomerado, D_v a difusividade do vapor de água, $\Re$ a constante universal dos gases perfeitos e MM_w a massa molecular da água.

Balanço mássico (gás:ar+vapor de água)

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{P}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{K_g}{\mu_g}\frac{P}{T}\frac{\partial P}{\partial z}\right) \tag{2.2.8}$$

CI $$P(z,0) = P_\infty \tag{2.2.9}$$

CF $$\left.\frac{\partial P}{\partial z}\right|_{z=0} = 0 \qquad P(L_z,t) = P_p \tag{2.2.10}$$

onde P é a pressão do gás, μ_g e K_g são respectivamente, a viscosidade e a permeabilidade da fase gasosa, MM_a a massa molecular do ar e P_p a pressão exercida pela prensa.

Desenvolvendo o termo correspondente à acumulação de calor no sistema (com a massa específica do aglomerado constante), obtém-se:

$$\rho_s \frac{\partial (C_p T)}{\partial t} = \rho_s T \frac{\partial C_p}{\partial t} + \rho_s C_p \frac{\partial T}{\partial t} \tag{2.2.11}$$

Embora o calor específico do aglomerado dependa da temperatura e do teor de humidade (ver equação 2.2.24) do aglomerado, verificou-se que, mesmo nas condições limite de temperatura e de humidade, o produto da temperatura pela derivada do calor específico em ordem ao tempo é desprezável, comparado com o produto do calor específico pela derivada da temperatura, ou seja:

$$T \frac{\partial C_p}{\partial t} << C_p \frac{\partial T}{\partial t} \tag{2.2.12}$$

Na equação de balanço mássico à mistura gasosa desprezou-se a contribuição da taxa de evaporação de água em comparação com o fluxo de gás, uma vez que se admite que a fase gasosa é que suporta a pressão exercida pela prensa.

Considerou-se que na prensagem convencional do colchão de fibras, o escoamento em regime laminar é suficientemente importante para se poderem desprezar as contribuições dos restantes tipos de escoamento para o fluxo de gás em corpos porosos. Portanto, a velocidade do gás é dada por:

$$v_g = -\frac{K_g}{\mu_g}\frac{\partial P}{\partial z} \tag{2.2.13}$$

De seguida apresentam-se as variáveis e parâmetros adimensionais:

$$\theta = \frac{t}{\tau} \qquad Z = \frac{z}{L_z}$$

$$T = \frac{T - T_\infty}{T_0 - T_\infty} \qquad P = \frac{P}{P_0} \qquad P_v = \frac{P_v}{P_0}$$

$$\rho_g = \frac{\rho_g}{\rho_{g0}} \qquad C_p = \frac{C_p}{C_{p0}} \qquad k = \frac{k}{k_0}$$

$$C_{pg} = \frac{C_{pg}}{C_{pg0}} \qquad v_g = \frac{v_g}{v_{g0}} \qquad D_v = \frac{D_v}{D_{v0}}$$

$$K_g = \frac{K_g}{K_{g0}} \qquad \mu_g = \frac{\mu_g}{\mu_{g0}}$$

em que ρ_{g0}, C_{p0}, k_0, C_{pg0}, D_{v0z}, v_{g0}, K_{g0}, μ_{g0} são as propriedades de referência; P_0 é a pressão total máxima e T_0 é igual à temperatura da prensa (T_P), que se considera constante; τ é o tempo total do ciclo de prensagem. A velocidade de referência é calculada por:

$$v_{g0} = \frac{L_z}{\tau}$$

Os números adimensionais são os seguintes:

$$Fo = \frac{\tau\, k_0}{\rho_s C_{p0} L_z^{\,2}}$$ -nº de Fourier energético

$$Pe = \frac{\rho_{g0} C_{pg0} v_{g0} L_z}{k_0}$$ -nº de Peclet energético

$$Fo_m = \frac{\varepsilon\, D_{v0} \tau}{L_z^{\,2}}$$ -nº de Fourier mássico

$$Pe_m = \frac{v_{g0} L_z}{\varepsilon D_{v0}}$$ -nº de Peclet mássico

$$N_p = \frac{P_0 K_{g0} \tau}{\varepsilon \mu_{g0} L_z}$$ -permeabilidade relativa

O número de Peclet (*Pe*) representa neste caso, a razão entre o calor transferido por convecção na fase gasosa e por condução na fase sólida, nas condições de referência. Da mesma forma, o número de Peclet (Pe_m) para a transferência de massa é a razão entre os fluxos convectivo e difusivo. Os números de Fourier para a transferência de calor e massa (*Fo* e Fo_m)

exprimem a relação entre o calor ou massa transferidos por condução e ou por difusão, respectivamente e a variação de energia térmica ou de concentração de vapor devido à transferência em estado não estacionário de calor ou de massa, respectivamente (Hall, 1992). O parâmetro N_{pz} é a permeabilidade relativa. Definiram-se ainda os seguintes parâmetros, com dimensão de uma massa específica, para o vapor de água e para o ar:

$$\rho_{v0} = \frac{MM_w P_0}{\Re(T_0 - T_\infty)} \qquad \rho_0 = \frac{MM_a P_0}{\Re(T_0 - T_\infty)}$$

Introduzindo as variáveis e parâmetros adimensionais nas equações (2.2.1 a 2.2.10), obtêm-se estas equações na forma adimensional:

Balanço energético:

$$\frac{\partial T}{\partial \theta} = -\frac{Fo}{C_p}\left(\frac{\partial \varphi_t}{\partial Z}\right) - \frac{\dot{m}(\lambda + Q_t)\tau}{\rho_s C_p C_{p0}(T_0 - T_\infty)}$$

$$\varphi_t = -k\frac{\partial T}{\partial Z} + Pe\,\rho_g C_{pg} v_g \left(T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right) \qquad (2.2.14)$$

Condições iniciais e fronteira:

CI $T(Z,0) = 0$ (2.2.15)

CF $\left.\frac{\partial T}{\partial Z}\right|_{Z=0} = 0 \qquad T(1,\theta) = 1$ (2.2.16)

Balanço mássico (vapor):

$$\dot{m} = \frac{\rho_{v_0} Fo_m}{\tau}\left(\frac{\partial \varphi_v}{\partial Z}\right)$$

$$\varphi_v = -\frac{D_v}{\left(T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right)}\left(\frac{\partial P_v}{\partial Z} - \frac{P_v}{\left(T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right)}\frac{\partial T}{\partial Z} - \frac{Pe_m v_g P_v}{D_v}\right) \qquad (2.2.17)$$

$$\rho_s \frac{\partial P_v}{\partial \theta}\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial HR}\right)_T \frac{P_0}{P_{sat}\tau} = -\dot{m} \qquad \text{sendo} \qquad HR = \frac{P_v}{P_{sat}} \qquad (2.2.18)$$

Condições iniciais e fronteira:

CI $$P_v(Z,0) = P_v\left(\mathcal{H} = \mathcal{H}_i; T = 0\right) \tag{2.2.19}$$

CF $$\left.\frac{\partial P_v}{\partial Z}\right|_{Z=0} = 0 \qquad \left.\frac{\partial P_v}{\partial Z}\right|_{Z=1} = 0 \tag{2.2.20}$$

Balanço mássico (gás:vapor de água+ar):

$$\frac{\partial P}{\partial \theta} = -N_p\left(T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right)\left(\frac{\partial \varphi_{gz}}{\partial Z}\right) + \frac{P}{\left(T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right)}\frac{\partial T}{\partial \theta}$$

$$\varphi_g = -\frac{K_g}{\mu_g}\frac{P}{\left(T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right)}\frac{\partial P}{\partial Z} \tag{2.2.21}$$

Condições iniciais e fronteira:

CI $$P(Z,0) = \frac{P_\infty}{P_0} \tag{2.2.22}$$

CF $$\left.\frac{\partial P}{\partial Z}\right|_{Z=0} = 0 \qquad P(1,\theta) = \frac{P_p}{P_0} \tag{2.2.23}$$

2.2 Correlações para o cálculo das propriedades

2.2.1 Propriedades físicas e de transporte

As propriedades físicas e de transporte foram estimadas usando correlações obtidas na literatura. A maioria destas relações foram desenvolvidas para a madeira ou aglomerado de partículas, dada a escassez de dados existentes na literatura relativamente ao MDF. Para ultrapassar este problema, foi assumido que estas correlações podem ser aplicadas para o MDF e, de forma a conhecer a importância destes parâmetros na resposta do sistema, foi realizada uma análise de sensibilidade cujos resultados serão apresentados posteriormente.

Calor específico do aglomerado

O calor específico foi calculado usando uma expressão obtida por Siau (1984) para a madeira verde. Esta equação foi obtida com base na lei das misturas, considerando a madeira como a mistura aditiva de material da parede celular e água para calcular o calor específico. Por outro lado, considerou também a influência da temperatura a partir de dados empíricos. Nesta abordagem despreza-se a contribuição do calor específico da resina.

$$C_p = 4180 \times \frac{0{,}268 + 0{,}0011(T - 273{,}15) + \mathcal{H}}{1 + \mathcal{H}} \qquad (2.2.24)$$

onde C_p vem expresso em J Kg^{-1} K^{-1} e T em K.

Condutividade térmica do aglomerado

Para estimar a condutividade térmica normal ao plano da placa, utilizou-se uma relação empírica obtida por Humphrey e Bolton (1989a); esta expressão inclui um termo de correcção para a temperatura e outro para o teor de humidade. A relação entre condutividade e a massa específica foi obtida experimentalmente usando aglomerado de partículas. Contudo, o termo de correcção para a humidade é mais difícil de se obter experimentalmente e por isso optaram por utilizar dados existentes para a madeira maciça. Em relação à variação da condutividade com a temperatura, existe um grande volume de literatura para a madeira maciça, o mesmo não se verificando para os derivados de madeira. Este factor de correcção foi obtido a partir de dados da literatura e inclui o efeito da densidade na relação entre a condutividade e a temperatura, embora alguns investigadores o tenham considerado perfeitamente desprezável.

$$k_z = (0{,}01172 + 0{,}0001319\rho_s)\,\mathrm{Fm}\;Ft \qquad (2.2.25)$$

$$\mathrm{Fm} = 0{,}000103\mathcal{H} + 1{,}00000$$
$$\mathrm{F}t = 0{,}001077\mathrm{T} + 0{,}97$$

onde Fm e Ft são os termos de correcção da humidade e da temperatura, respectivamente. k_z vem expresso em W $m^{-1}K^{-1}$.

Para a condutividade paralela ao plano da placa (k_x), Humphrey (1982) considerou um valor dado pela equação anterior multiplicado por 1,5, baseado no trabalho experimental de Ward e Skaar (1963) para um aglomerado de partículas de UF (ureia-formaldeído).

Permeabilidade do aglomerado

A permeabilidade de uma placa de aglomerado na direcção transversal é altamente dependente da densificação do colchão durante a prensagem. A permeabilidade transversal das placas de aglomerado de partículas é normalmente inferior à permeabilidade longitudinal mas bastante superior à da madeira maciça a partir da qual é fabricado o aglomerado, o que parece indicar que a permeabilidade será sobretudo determinada pelos poros existentes entre as partículas de madeira (Denisov *et al.*, 1975). A equação considerada foi obtida por ajuste dos dados apresentados por Humphrey (1982) e obtidos a partir do trabalho de Sokunbi (1978).

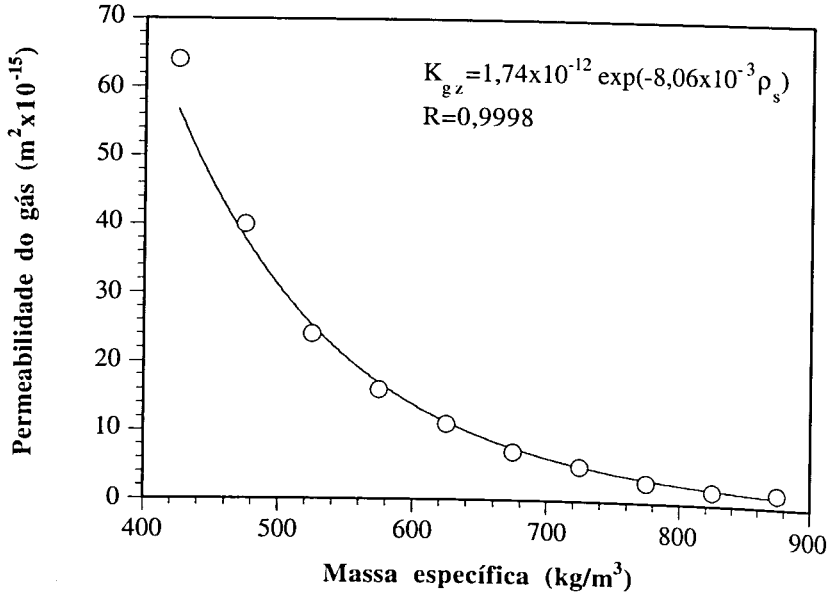


Figura 2.2.2: Ajuste dos dados obtidos por Humphrey (1982) para a permeabilidade do gás na direcção transversal em função da massa específica.

Este investigador mediu a permeabilidade a diferentes níveis da secção transversal de aglomerados de partículas. Humphrey (1982) obteve experimentalmente a distribuição da massa específica o que lhe permitiu, por comparação com os dados de Sokunbi (1978) para o mesmo tipo de aglomerado estabelecer uma relação entre a massa específica e a permeabilidade. Embora este procedimento não conduza a uma estimativa rigorosa da permeabilidade e não existindo dados mais próximos da realidade, a solução adoptada foi usar nas simulações a equação de ajuste seguinte (ver fig.2.2.2), obtida a partir dos dados de Humphrey (1982):

$$K_{gz} = 1{,}74 \times 10^{-12} \exp\left(-8{,}06 \times 10^{-3} \rho_s\right) \tag{2.2.26}$$

com K_{gz} em m^2 e ρ_s em kg/m^3.

Como no modelo proposto não é considerada a densificação do colchão durante a prensagem, o valor da massa específica anidra do MDF é constante e por isso a permeabilidade obtida pela equação também é constante.

Na ausência de dados, considerou-se tal como Humphrey e Bolton (1989a), que a razão entre a permeabilidade paralela ao plano da placa e a permeabilidade normal ao plano da placa é de 59:1. Estes investigadores consideraram também que esta razão é válida em toda a gama de densidades encontradas no interior das placas de aglomerado de partículas de madeira. No caso do MDF, foram observados vazios bastante grandes entre as fibras, o que explica a sua elevada permeabilidade (Bolton e Humphrey, 1994).

Difusividade do vapor de água

O coeficiente de difusão do vapor de água no ar é calculado pela seguinte equação semi-empírica (Stanish, 1986):

$$D_a = 2{,}20 \times 10^{-5} \left(\frac{101325}{P}\right)\left(\frac{T}{273{,}15}\right)^{1{,}75} \tag{2.2.27}$$

onde D_a vem em $m^2\ s^{-1}$, P em $N\ m^{-2}$ e T em K.

A difusividade do vapor de água no ar na direcção da espessura e no interior dos vazios de um aglomerado de partículas de madeira foi estimado por Hata *et al.* (1990) como:

$$D_{vz} = 0{,}1 D_a \tag{2.2.28}$$

Na direcção horizontal Hata *et al.* (1990) consideraram que a difusividade do vapor que se move entre as partículas é igual ao seu valor no ar:

$$D_{vx} = D_{vy} = D_a \tag{2.2.29}$$

A massa específica do material tem influência sobre a difusividade do vapor. A redução de vazios entre as fibras ou partículas que ocorre durante a compressão, deve originar uma diminuição da difusividade do vapor. Jensen e Emmler(1996) determinaram a resistência do MDF à difusão do vapor de água, na direcção transversal para placas de MDF com massas específicas diferentes. A partir dos dados fornecidos por estes autores foi obtida a figura (2.2.3), onde se observa uma diminuição da difusividade do vapor com a massa específica. Estes dados têm apenas um interesse indicativo em termos de utilização do produto, uma vez que foram obtidos utilizando placas fabricadas em laboratório e os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente. De facto, comparando com uma placa de MDF fabricada industrialmente, obtiveram um valor de resistência à difusão bastante superior. A equação 2.2.27 para as mesmas condições fornece valores um pouco inferiores aos obtidos por estes autores, ainda que na mesma gama.

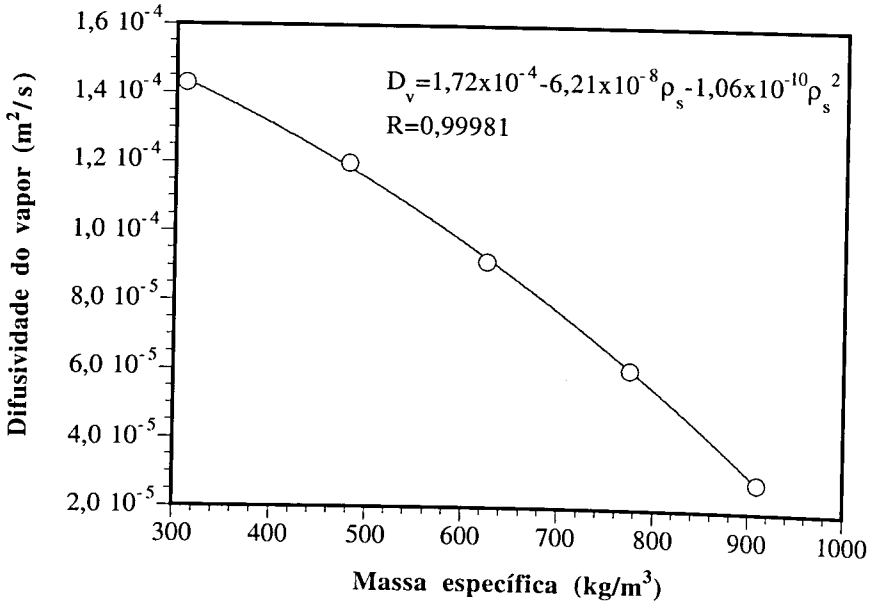


Figura 2.2.3: Ajuste dos dados obtidos por Jensen e Emmler(1996) para a difusividade do vapor na direcção transversal em função da massa específica.

Viscosidade do gás

A teoria cinética dos gases sugere que, para pressões moderadas, a viscosidade é independente da pressão e varia com o quadrado da temperatura absoluta (Bird, 1960). A viscosidade do vapor de água saturado apenas se desvia significativamente deste

comportamento para pressões abaixo de 10^3 e acima de 10^6 N/m^2. Em nenhum instante da prensagem de aglomerados se atingem estes limites. Substituindo os dados obtidos por Keenan e Keyes (1936) na equação de Sutherland (1893), Humphrey (1982) obteve a seguinte equação empírica:

$$\mu_g = 1{,}12 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{(T - 273{,}15) + 3211{,}0} \right)^{1{,}5} \qquad (2.2.30)$$

com μ_g em N s/m^2 e T em K.

Massa específica do gás

Uma vez que se admitiu comportamento ideal para o gás, a massa específica do gás foi calculada pela equação dos gases ideais:

$$\rho_g = \frac{P\, MM_a}{\Re\, T} \qquad (2.2.31)$$

onde ρ_g vem em kg/m^3, P em N m^{-2}, T em K, MM_a em kg/mol, sendo a constante universal dos gases ideais ($\Re$) igual a 8,314 kJ kgmol^{-1} K^{-1}.

Porosidade do aglomerado

De acordo com a suposição de que a porosidade do MDF se mantém constante durante a prensagem e dado não existirem na literatura dados relativos à porosidade do MDF, optou-se por estimar a porosidade a partir da equação obtida por Susuki e Kato (1989):

$$\varepsilon = 1 - \rho_s \frac{1/\rho_f + y_r/\rho_r}{1 + y_r} \qquad (2.2.32)$$

Considerou-se a massa específica da fibra (ρ_f) igual a 900 kg/m^3 e massa específica da resina ureia-formaldeído (ρ_r) igual a 1100 kg/m^3, tal como propuseram os mesmos autores. y_r é o teor de resina do aglomerado expresso em massa de sólidos da resina por massa de fibra seca.

2.2.2 Propriedades termodinâmicas

Calor latente de vaporização da água

O calor latente de vaporização da água (em J/kg) é dado pela equação seguinte, adaptada da equação de Clausius Clapeyron (Humphrey, 1982):

$$\lambda = 2{,}511 \times 10^6 - 2{,}48 \times 10^3 (T - 273{,}15) \qquad (2.2.33)$$

com T em K.

Calor de molhagem para o sistema madeira-água

O calor diferencial de dessorção ou molhagem para o sistema madeira-água depende do teor de água, de acordo com a equação de Bramhall (1979). Esta equação foi utilizada por Humphrey (1982) obtendo-se o calor de dessorção (Q_l) em J/kg ($\mathcal{H}$ em %):

$$Q_l = 1{,}176 \times 10^6 \exp(-0{,}15\,\mathcal{H}) \qquad (2.2.34)$$

Pressão de saturação

A pressão de saturação pode ser calcula pela seguinte expressão, obtida por ajuste dos dados de Keenan e Keyes (1936):

$$\log P_{sat} = 10{,}745 - \frac{2141{,}0}{T} \qquad (2.2.35)$$

onde P_{sat} vem expresso em N/m^2 e T em K.

2.3 Solução Numérica

Trata-se dum problema de estado não estacionário, sendo as propriedades das fibras de madeira, da água e do sistema madeira-água dependentes da temperatura, do grau de humidade do aglomerado e da pressão de vapor da água.

As equações do modelo são três equações de derivadas parciais de 2ª ordem (EDP's) e uma equação de equilíbrio; no caso do modelo unidimensional, temos apenas uma coordenada espacial.

Para resolução deste problema de simulação recorreu-se à biblioteca FORSIM VI (Carver, 1979) que utiliza o método das diferenças finitas para a discretização das variáveis no espaço, sendo o problema de valor inicial resultante resolvido por um integrador temporal, que pode ser Runge-Kutta, Adams ou Gear. As diferenças finitas podem ser centradas em 2n+1 pontos ou não centradas com dois pontos para a frente (*forward*) ou para trás (*backward*). Optou-se pelo método das diferenças finitas devido à sua aplicação ser mais simples, rápida e de

precisão análoga ao método dos elementos finitos no caso de modelos que descrevem geometrias regulares e condições fronteira simples.

A escolha correcta das opções do método de integração é um aspecto importante a ter em conta. Neste caso, o sistema de equações diferenciais ordinárias resultante é um sistema de difícil resolução, dado pertencer à classe *stiff*, ou seja o jacobiano $\frac{\partial f_j}{\partial y_i}$ tem um valor próprio cuja parte real é negativa e elevada comparada com o inverso do intervalo de tempo que se pretende integrar. Por esta razão foi aplicado o algoritmo de Gear que utiliza fórmulas de diferenciação para trás para sistemas de equações *stiff* e cujas características principais são a utilização de um par de equações do tipo predictor-corrector (Adams), para gerar o passo de integração de ordem e dimensão variável e uma função de manipulação de Jacobianos esparsos bastante eficiente (aproximação diagonal).

A exactidão do método numérico usado depende da dimensão da grelha, da ordem e tipo de diferenças finitas e do erro de truncatura utilizado no algorítmo de integração.

Utilizou-se um esquema de diferenças finitas centradas em três pontos para todas as equações. Verificou-se que para as simulações com este modelo eram suficientes 11 pontos de discretização. Duplicando o número de pontos, o tempo de computação aumentava muito. As diferenças centradas são geralmente mais exactas do que as para trás ou para a frente e devem ser usadas no caso de equações parabólicas (Carver, 1979).

Em relação ao erro de truncatura usado no algoritmo de integração temporal considerou-se o seu valor relativo máximo igual a $1x10^{-3}$; se este for excedido o algorítmo diminui o passo de integração até se atingir uma convergência satisfatória (passo de integração mínimo igual a $1x10^{-20}$), se o erro estimado para todas as variáveis é menor que o máximo, então o passo de integração aumenta.

Foi elaborada uma rotina UPDATE em linguagem FORTRAN onde foram introduzidas as equações do problema na forma diferencial, juntamente com as condições iniciais e fronteira, de acordo com as instruções do manual. Esta rotina foi introduzida num programa onde constam também as funções para cálculo das diversas propriedades e do equilíbrio a partir das isotérmicas de adsorção para várias temperaturas, ajustadas por *splines* cúbicas.

2.4 Simulação da prensagem do MDF usando o modelo unidimensional

Foram já realizadas algumas simulações considerando as condições típicas de prensagem deste aglomerado.

No fabrico industrial do MDF, o tempo do ciclo de prensagem depende sobretudo da espessura da placa que se pretende fabricar. Escolheu-se arbitrariamente uma espessura de 15 mm, que é uma espessura padrão com grande procura. Para esta espessura o tempo de prensagem típico é de 330 s (o tempo de fecho da prensa é de cerca de 30 s). A temperatura é mantida constante e igual a 190 °C. A massa específica aparente é de cerca de 750 kg/m^3 e este valor permanece constante, uma vez que não se considera a densificação do colchão. O teor de resina é de cerca de 8,5 %, que é também um valor típico para placas da espessura considerada.

Considera-se que o ar ambiente na fronteira se encontra nas condições normais de pressão e de temperatura.

Tabela 2.2.1 Condições operatórias e propriedades típicas consideradas nas simulações

Tempo total do ciclo de prensagem	$\tau = 330$ s
Metade da espessura da placa	$L_z = 15/2$ mm
Temperatura dos pratos da prensa	$T_p = 190\,^{\circ}C$
Temperatura ambiente	$T_\infty = 25\,^{\circ}C$
Pressão ambiente	$P_\infty = 1$ bar
Teor de humidade inicial	$\mathcal{H}_i = 11\,\%$
Massa específica final do sólido	$\rho_s = 750$ kg m^{-3}
Teor de resina	$y_r = 8{,}5\,\%$

Atribuiu-se particular importância à análise da influência das propriedades físicas do sistema nos gradientes de temperatura, humidade do colchão e pressão de vapor. Para isso efectuaram-se simulações considerando as propriedades físicas do sistema constantes e variáveis.

2.4.1 Resultados considerando as propriedades físicas do sistema constantes

Nas figuras 2.2.4 e 2.2.5 pode ver-se o resultado das simulações que foram efectuadas considerando as propriedades físicas do colchão calculadas, quer nas condições iniciais da prensagem, quer nas das condições fronteira.

Em cada figura apresenta-se em sobreposição a variação da pressão imposta pela prensa durante o ciclo de prensagem, considerando-se fecho instantâneo da prensa.

Da análise destas figuras pode concluir-se que as propriedades físicas do sistema aglomerado-água têm uma influência significativa sobre a transferência de calor e de massa, sobretudo nas camadas centrais do aglomerado. No entanto, seria interessante efectuar-se uma análise de sensibilidade para cada propriedade, que permitiria determinar quais as propriedades com maior influência. Esta análise será realizada posteriormente com o modelo tridimensional.

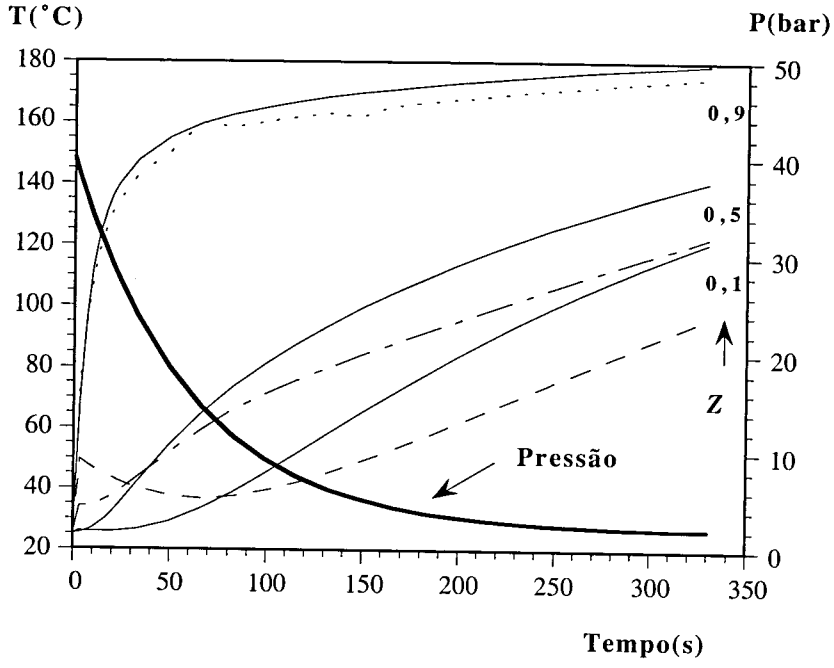


Figura 2.2.4: Variação da temperatura com o tempo após o fecho da prensa para 3 posições contadas a partir do centro do painel, considerando as propriedades nas condições fronteira (——) e nas condições iniciais (---).

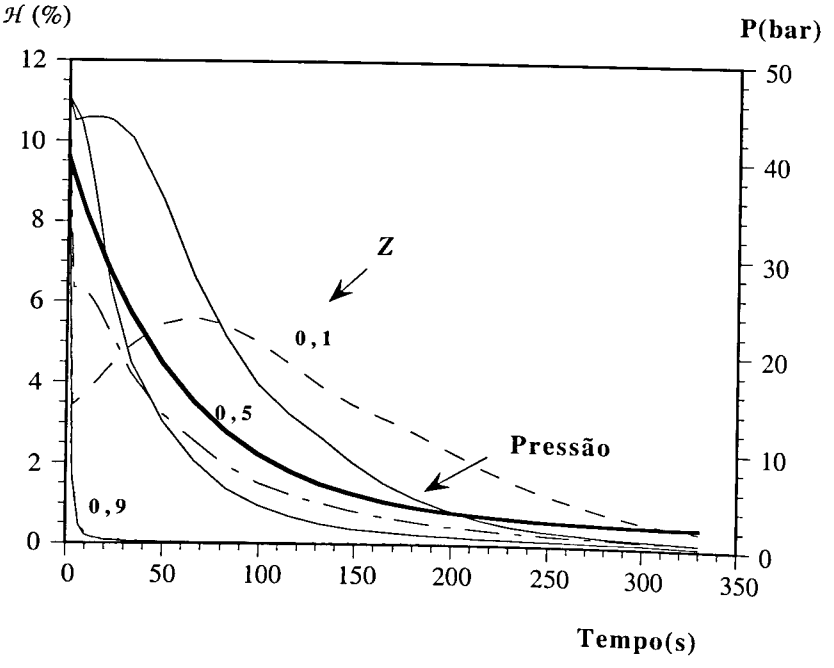


Figura 2.2.5: Variação da humidade com o tempo após o fecho da prensa para 3 posições contadas a partir do centro, considerando as propriedades calculadas nas condições fronteira (——) e nas condições iniciais (---).

2.4.2 Resultados considerando as propriedades físicas do sistema variáveis

Nas figuras 2.2.6 a 2.2.9 apresenta-se a variação da temperatura, teor de humidade, pressão do vapor de água e humidade relativa com o tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições medidas a partir do plano central colchão, considerando as propriedades do sistema variáveis.

Na figura 2.2.6 pode observar-se que a temperatura aumenta mais nas camadas centrais do aglomerado do que à superfície. A transferência de calor pode ser detectada no plano central do painel logo após os primeiros segundos. O aumento da temperatura é acompanhado pela diminuição brusca da humidade que pode ter origem no facto de considerarmos equilíbrio instantâneo entre a humidade da madeira e a humidade relativa do gás. Inicialmente o aumento da temperatura é linear devido à secagem ser efectuada a caudal constante. A diminuição da velocidade de subida da temperatura deve-se à diminuição da transferência de calor para o sistema à medida que o gradiente de temperatura perto da superfície diminui.

A diminuição de humidade patente na figura 2.2.7 é acompanhada por um aumento do calor de molhagem perto da superfície, o que pode resultar numa diminuição de água evaporada por unidade de energia fornecida pelo prato aquecido. A evolução da temperatura à superfície atinge quase um patamar, quando o vapor ganho nas camadas próximas do prato é inferior ao vapor perdido e a temperatura deixa de subir. O aumento gradual da temperatura à medida que nos aproximamos do centro pode ser devido à condução de calor ser menos importante que a convecção.

Na análise da evolução da pressão parcial do vapor deve ter-se em conta o facto do modelo ser unidimensional e ter-se considerado que não há transferência de vapor de água para o exterior. A tendência para uma diminuição de pressão de vapor ao longo do tempo é o resultado do aumento de temperatura. No entanto, verifica-se que para os instantes finais de prensagem há uma inversão na evolução da pressão parcial do vapor de água nas camadas superficiais, devido à transferência de massa do interior em direcção a superfície. O problema deste modelo é que sendo fechado à difusão, os resultados referentes a esta variável não são plausíveis, e portanto estarão afastados da realidade.

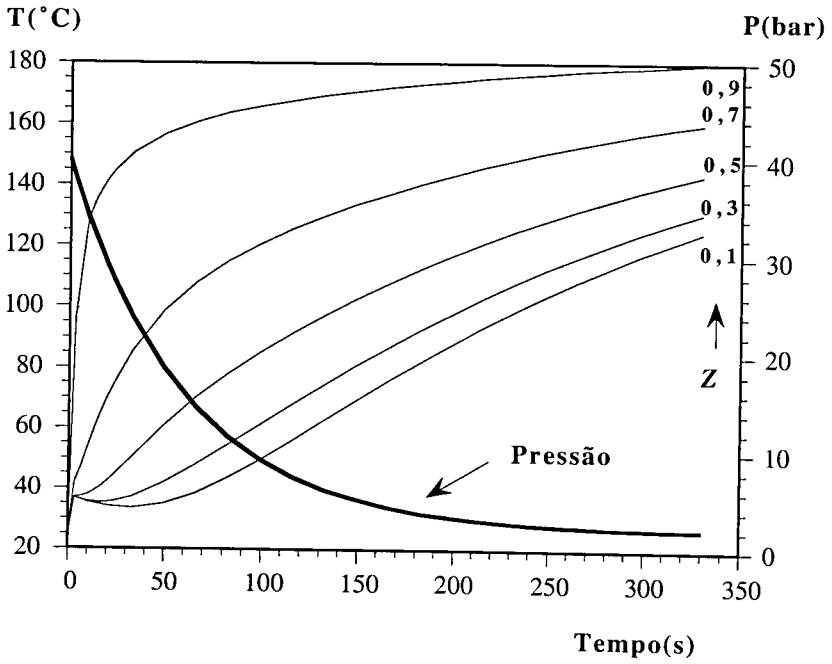


Figura 2.2.6: Variação da temperatura com o tempo após o fecho da prensa para várias posições medidas a partir do plano central da placa.

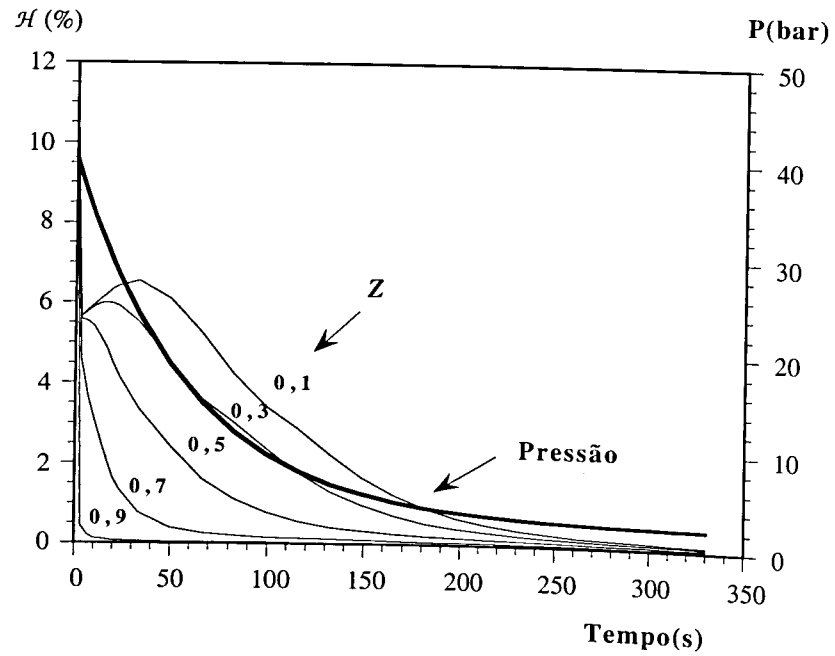


Figura 2.2.7: Variação do teor de humidade com o tempo após o fecho da prensa para várias posições medidas a partir do plano central da placa.

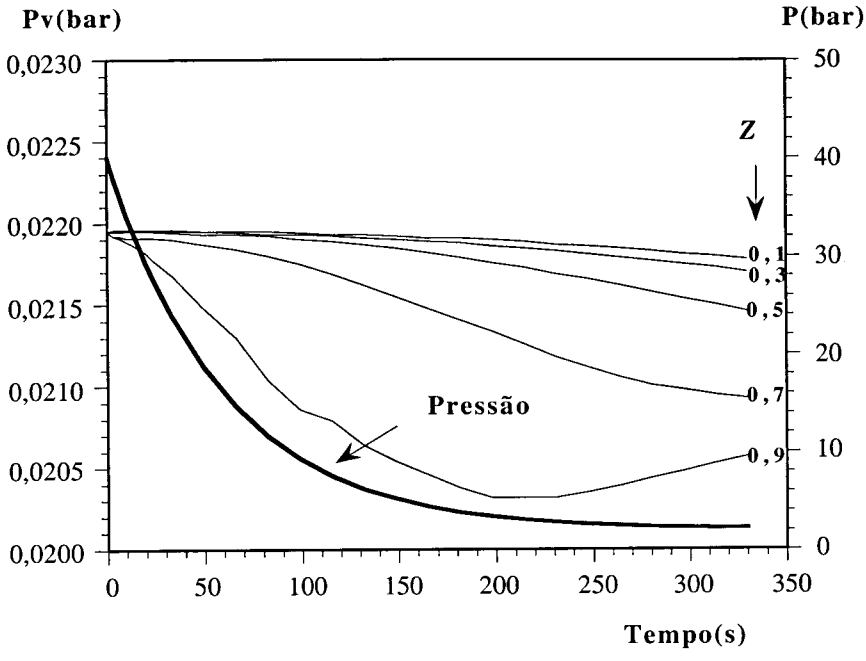


Figura 2.2.8 Variação da pressão do vapor de água com o tempo para várias posições medidas a partir do plano central da placa.

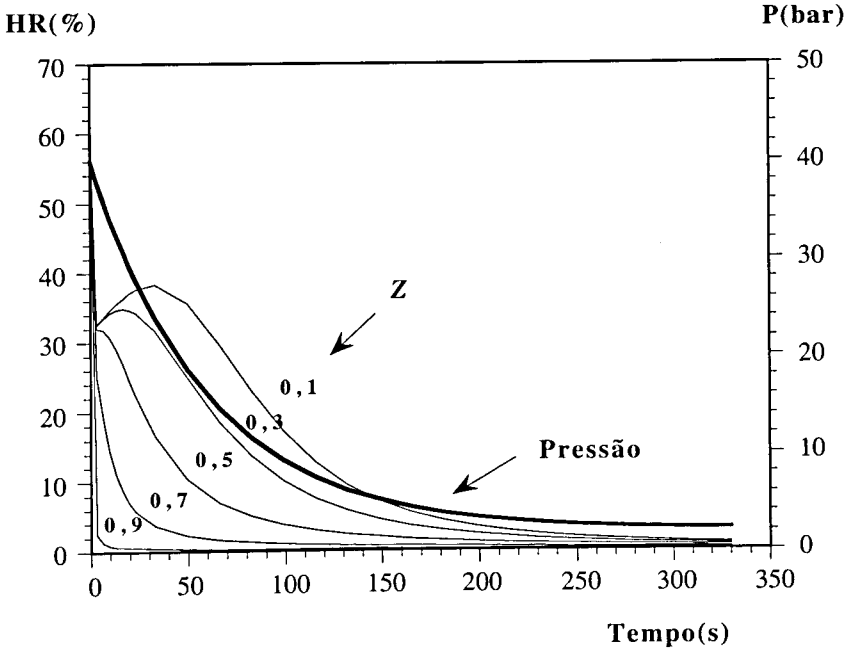


Figura 2.2.9: Variação da humidade relativa com o tempo para várias posições medidas a partir do plano central da placa.

Da observação da figura 2.2.8 verifica-se que não há variação significativa da pressão parcial do vapor de água para o tempo de prensagem considerado, embora haja um aumento da pressão do vapor de água para as camadas superficiais do aglomerado, devido ao fluxo de vapor em direcção à superfície.

Como foi considerado no modelo que se mantinha o equilíbrio em cada região do colchão entre a água ligada na madeira e o vapor de água nos espaços vazios, a variação da humidade relativa é similar à variação da humidade no colchão. No entanto, estes dados são importantes, pois existem evidências que permitem supor que a cura das resinas que polimerizam por condensação seja afectada pela humidade relativa do meio. Tendo em conta a dificuldade na medição experimental da humidade e da humidade relativa, a modelização do comportamento destes parâmetros durante a prensagem fornece informação para uma melhor compreensão, em termos quantitativos, da estabilidade dimensional dos painéis. O modelo permite prever a variação da humidade e da humidade relativa com o tempo num painel prensado por pratos quentes.

Nas figuras seguintes (2.2.10 a 2.2.12) podem observar-se os perfis de temperatura, pressão parcial do vapor e humidade ao longo da espessura para vários tempos decorridos após o fecho da prensa. É importante notar-se que decorrido o tempo total de prensagem, a temperatura é superior a 100°C no centro do painel, que corresponde à temperatura necessária para a cura da resina.

No caso dos perfis de humidade observa-se um aumento de humidade no plano central para os instantes iniciais do ciclo de prensagem e, à medida que o tempo passa, a descida da humidade é mais abrupta. Isto significa que a resistência à transferência de massa se verifica sobretudo na superfície. Em relação aos perfis de pressão parcial do vapor de água observa-se nitidamente um aumento junto à superfície para os últimos instantes do ciclo, o que pode significar que a onda de concentração do vapor avançou na direcção da superfície da placa. Neste contexto, dado que se considerou fronteira fechada à difusão, haverá aumento da pressão parcial do vapor.

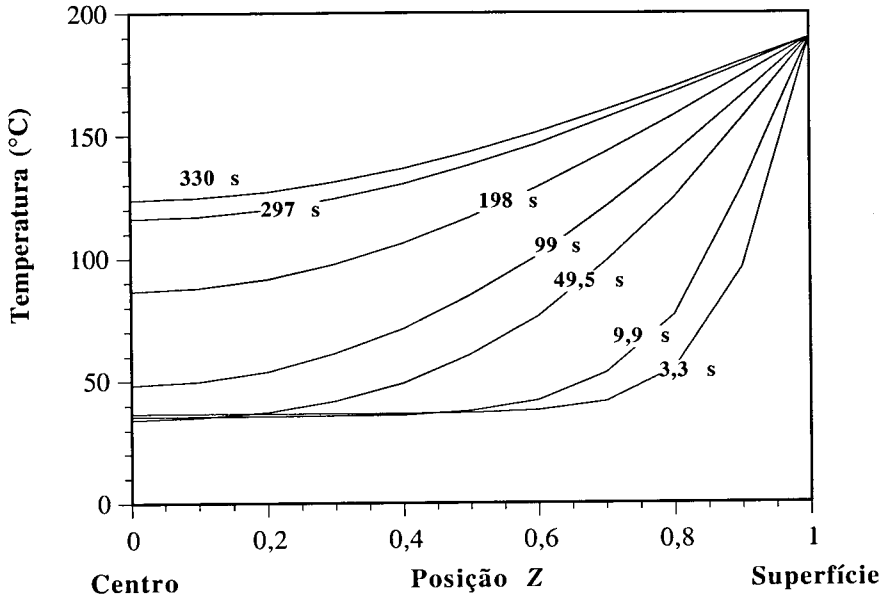


Figura 2.2.10: Perfis de temperatura para vários tempos decorridos após o fecho da prensa para um painel com 15 mm de espessura.

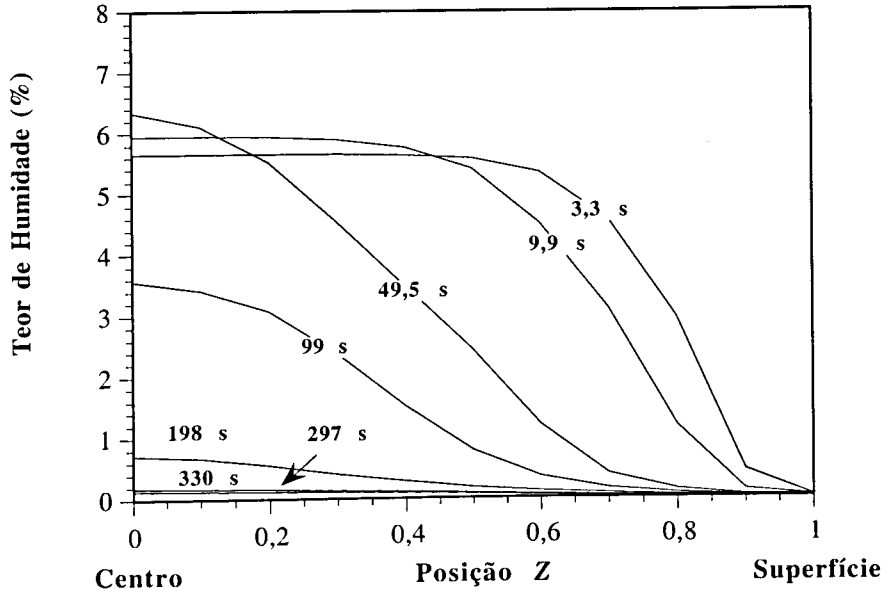


Figura 2.2.11: Perfis do teor de humidade para vários tempos decorridos após o fecho da prensa para um painel com 15 mm de espessura.

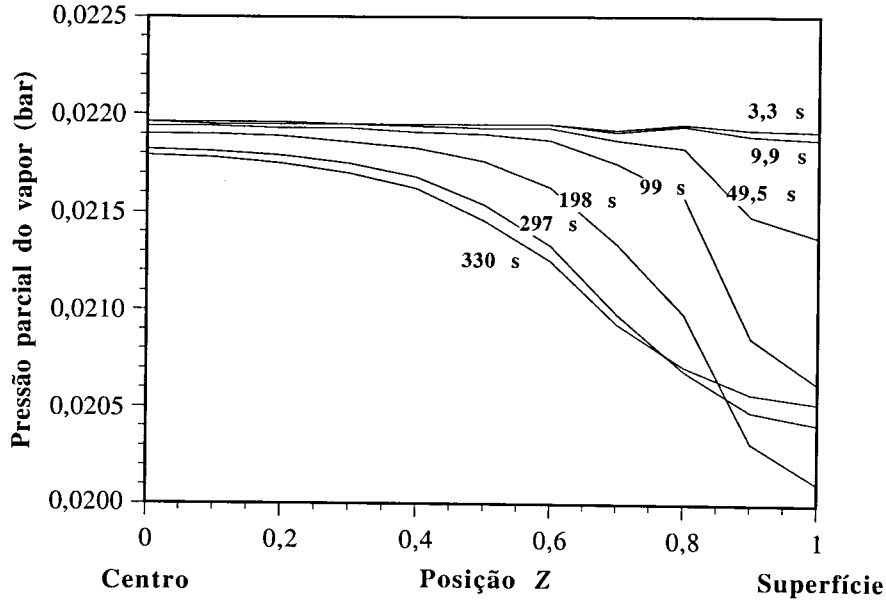


Figura 2.2.12: Perfis de pressão parcial do vapor de água para vários tempos decorridos após o fecho da prensa para um painel com 15 mm de espessura.

2.5 Conclusões

Os resultados obtidos permitem-nos concluir que o modelo proposto permite prever a variação de temperatura e de humidade ao longo do tempo e da espessura do painel, assim como os perfis de temperatura e de humidade. As propriedades físicas do sistema têm uma influência significativa nos resultados, sobretudo nas camadas centrais do aglomerado. Para aprofundar este problema seria necessária uma análise de sensibilidade para cada propriedade. Para uma melhor previsão das variáveis do comportamento do sistema será necessário avançar para a construção dum modelo tridimensional, mais próximo da realidade.

Seria também importante considerar a variação de massa específica do aglomerado ao longo da espessura, bem como a influência da presença da reacção de polimerização, especialmente no que diz respeito à produção de água.

3. MODELO TRIDIMENSIONAL

3.1 Descrição do modelo

O modelo tridimensional (3D) apresentado é bastante mais complexo que o anterior pois, embora os pressupostos de base considerados anteriormente sejam os mesmos, o colchão é modelizado para três dimensões. Portanto este modelo será mais próximo da realidade, embora ainda não se considere a densificação do colchão e os fenómenos mecânicos que ocorrem como resultado da prensagem. A reacção de policondensação da resina não é incluída e portanto, basicamente este modelo considera apenas a transferência simultânea de calor e de massa. Na construção do modelo tridimensional foram consideradas as mesmas hipóteses que no modelo unidimensional, excepto as seguintes:

a. O modelo é tridimensional;

i. As propriedades físicas em determinada posição do colchão dependem da temperatura, do teor de humidade e pressão do vapor nessa posição. As propriedades de transporte dependem das propriedades físicas que variam no espaço e no tempo. Em qualquer plano paralelo à superfície as propriedades são iguais;

j. Os mecanismos de transferência de massa e calor são:
   - Condução entre os pratos aquecidos e a camada central.
   - Mudança da água da fase adsorvida para a fase de vapor.
   - Convecção de calor e de massa: o calor transferido para o colchão vai originar a vaporização da humidade, aumentando a pressão total do gás na superfície. O gradiente de pressão resultante entre a superfície e o interior do colchão origina um fluxo de calor e de vapor para o interior. Estabelece-se então uma diferença de pressões positiva entre o interior e os bordos, o que provoca o escoamento de uma mistura de ar e de vapor através dos bordos do colchão;

l. Apesar de poder haver vitrificação ou plastificação da madeira nas superfícies encostadas aos pratos, não se considera uma resistência adicional à transferência de calor e de massa.

No modelo tridimensional, tal como no modelo simplificado, consideram-se também quatro variáveis dependentes (temperatura, pressão parcial do vapor de água, pressão do gás (ar+vapor de água) e teor de humidade do colchão) e quatro equações: duas equações de conservação da massa (uma para a mistura gasosa e outra para o vapor de água), uma equação

de balanço energético e uma equação de equilíbrio que representa a isotérmica de adsorção/dessorção de humidade.

De forma a simplificar o modelo assume-se também simetria geométrica. Considera-se três planos de simetria: um plano horizontal, paralelo à superfície do colchão e dois planos verticais, paralelos aos bordos. Desta forma, é necessário modelizar apenas um oitavo da placa. Esta simplificação implica também que todos os bordos estarão sujeitos às mesmas condições ambientais. Na figura 2.3.1 representa-se esquematicamente a placa tridimensional com os planos de simetria considerados.

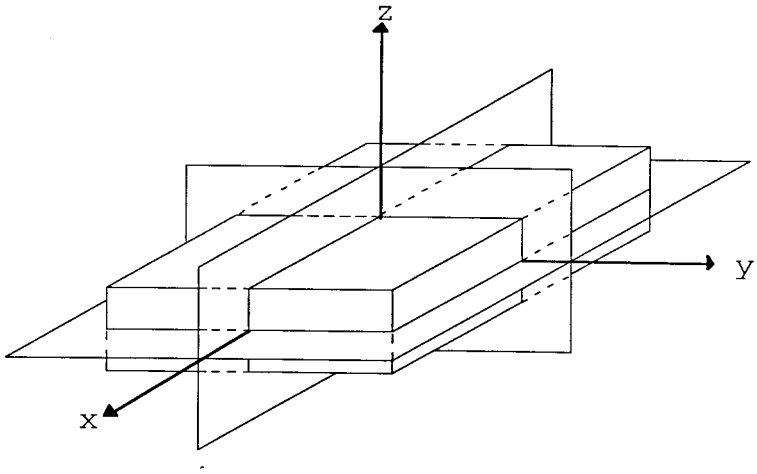


Figura 2.3.1: Representação esquemática do modelo 3D.

Antes de se apresentar as equações de balanço do modelo, apresentam-se as diversas variáveis, propriedades físicas e de transporte e parâmetros adimensionais do modelo. As coordenadas espaciais X, Y e Z representam as posições no colchão contadas a partir do centro da placa e são normalizadas pelas metades do comprimento, largura e espessura do colchão, respectivamente. O tempo é normalizado pelo tempo do ciclo de prensagem. As variáveis dependentes, temperatura, pressão do gás e pressão parcial do vapor de água são normalizadas da mesma forma que no modelo anterior; P_0 é a pressão total máxima e T_0 é igual à temperatura da prensa (T_p). As propriedades físicas e de transporte para as três direcções são normalizadas pelos valores de referência (ρ_{g0}, C_{p0}, k_{0z}, C_{pg0}, D_{v0z}, v_{g0z}, K_{g0z}, μ_{g0}) que neste caso se consideram os valores dessas propriedades, na direcção da espessura para as condições iniciais. Consideram-se ainda os factores de forma R_x e R_y definidos como a razão entre as dimensões na direcção z e na direcção x ou y.

$$X = \frac{x}{L_x} \qquad Y = \frac{y}{L_y} \qquad Z = \frac{z}{L_z}$$

$$R_x = \frac{L_z}{L_x} \qquad R_y = \frac{L_z}{L_y} \qquad \theta = \frac{t}{\tau}$$

$$T = \frac{T - T_\infty}{T_0 - T_\infty} \qquad P = \frac{P}{P_0} \qquad P_v = \frac{P_v}{P_0}$$

$$\rho_g = \frac{\rho_g}{\rho_{g0}} \qquad C_p = \frac{C_p}{C_{p0}} \qquad C_{pg} = \frac{C_{pg}}{C_{pg0}}$$

$$k_x = \frac{k_x}{k_{0z}} \qquad k_y = \frac{k_y}{k_{0z}} \qquad k_z = \frac{k_z}{k_{0z}}$$

$$v_{gx} = \frac{v_{gx}}{v_{g0z}} \qquad v_{gy} = \frac{v_{gy}}{v_{g0z}} \qquad v_{gz} = \frac{v_{gz}}{v_{g0z}}$$

$$D_{vx} = \frac{D_{vx}}{D_{v0z}} \qquad D_{vy} = \frac{D_{vy}}{D_{v0z}} \qquad D_{vz} = \frac{D_{vz}}{D_{v0z}}$$

$$K_{gx} = \frac{K_{gx}}{K_{g0z}} \qquad K_{gy} = \frac{K_{gy}}{K_{g0z}} \qquad K_{gz} = \frac{K_{gz}}{K_{g0z}}$$

$$\mu_g = \frac{\mu_g}{\mu_{g0}}$$

Os números adimensionais são os seguintes:

$$Fo_z = \frac{\tau k_{0z}}{\rho_s C_{p0} L_z^2} \qquad Fo_x = R_x^2 Fo_z \qquad Fo_y = R_y^2 Fo_z$$

$$Pe_z = \frac{\rho_{g0} C_{pg0} v_{g0z} L_z}{k_{0z}} \qquad Pe_x = \frac{Pe_z}{R_x} \qquad Pe_y = \frac{Pe_z}{R_y}$$

$$Fo_{mz} = \frac{\varepsilon D_{v0z} \tau}{L_z^2} \qquad Fo_{mx} = R_x^2 Fo_{mz} \qquad Fo_{my} = R_y^2 Fo_{mz}$$

$$Pe_m = \frac{v_{g0} L_z}{\varepsilon D_{v0}} \qquad Pe_{mx} = \frac{Pe_{mz}}{R_x} \qquad Pe_{my} = \frac{Pe_{mz}}{R_y}$$

$$N_{pz} = \frac{P_0 K_{g0z} \tau}{\varepsilon \mu_{g0} L_z^2} \qquad N_{px} = R_x^2 N_{pz} \qquad N_{py} = R_y^2 N_{pz}$$

As velocidades do gás para cada uma das direcções são calculadas usando a lei de D'Arcy, tal como no modelo unidimensional:

$$v_{gx} = -\frac{K_{gx}}{\mu_g}\frac{\partial P}{\partial x} \qquad v_{gy} = -\frac{K_{gy}}{\mu_g}\frac{\partial P}{\partial y} \qquad v_{gz} = -\frac{K_{gz}}{\mu_g}\frac{\partial P}{\partial z}$$

As equações na forma adimensional são as seguintes:

Balanço energético:

$$\frac{\partial T}{\partial \theta} = -\frac{Fo_z}{C_p}\left[R_x{}^2\frac{\partial \varphi_{tx}}{\partial X} + R_y{}^2\frac{\partial \varphi_{ty}}{\partial Y} + \frac{\partial \varphi_{tz}}{\partial Z}\right] - \frac{\dot{m}(\lambda + Q_l)\tau}{\rho_s C_p C_{p0}(T_0 - T_\infty)}$$

$$\varphi_{tx} = -k_x\frac{\partial T}{\partial X} + \frac{Pe_z}{R_x}\rho_g C_{pg} v_{gx}\left(T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right)$$

$$\varphi_{ty} = -k_y\frac{\partial T}{\partial Y} + \frac{Pe_z}{R_y}\rho_g C_{pg} v_{gy}\left(T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right)$$

$$\varphi_{tz} = -k_z\frac{\partial T}{\partial Z} + Pe_z\rho_g C_{pg} v_{gz}\left(T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right)$$

(2.3.1)

CI $T(X,Y,Z,0) = 0$

(2.3.2)

CF $\left.\frac{\partial T}{\partial X}\right|_{X=0} = 0 \qquad \left.\frac{\partial T}{\partial Y}\right|_{Y=0} = 0 \qquad \left.\frac{\partial T}{\partial Z}\right|_{Z=0} = 0$

$$T(X,Y,1,\theta) = 1$$

$$T(1,Y,Z,\theta) = 0$$

$$T(X,1,Z,\theta) = 0$$

(2.3.3)

Balanço mássico (vapor de água)

$$\dot{m} = \frac{\rho_{v_0} Fo_{mz}}{\tau}\left[R_x{}^2\frac{\partial \varphi_{vx}}{\partial X} + R_y{}^2\frac{\partial \varphi_{vy}}{\partial Y} + \frac{\partial \varphi_{vz}}{\partial Z}\right]$$

$$\varphi_{vx} = -D_{vx}\frac{\partial}{\partial X}\left(\frac{P_v}{T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}}\right) + \frac{Pe_{mz}}{R_x}v_{gx}\left(\frac{P_v}{T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}}\right)$$

$$\varphi_{vy} = -D_{vy}\frac{\partial}{\partial Y}\left(\frac{P_v}{T+\frac{T_\infty}{T_0-T_\infty}}\right)+\frac{Pe_{mz}}{R_y}v_{gy}\left(\frac{P_v}{T+\frac{T_\infty}{T_0-T_\infty}}\right)$$

$$\varphi_{vz} = -D_{vz}\frac{\partial}{\partial Z}\left(\frac{P_v}{T+\frac{T_\infty}{T_0-T_\infty}}\right)+Pe_{mz}v_{gz}\left(\frac{P_v}{T+\frac{T_\infty}{T_0-T_\infty}}\right) \qquad (2.3.4)$$

$$\rho_s\frac{\partial P_v}{\partial\theta}\left(\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial HR}\right)_T\frac{P_0}{P_{sat}\tau} = -\dot{m} \qquad (2.3.5)$$

sendo $HR = \frac{P_v}{P_{sat}}$

CI $$P_v(X,Y,Z,0) = P_v\left(\mathcal{H}=\mathcal{H}_i;T=0\right) \qquad (2.3.6)$$

CF $$\left.\frac{\partial P_v}{\partial X}\right|_{X=0}=0 \qquad \left.\frac{\partial P_v}{\partial Y}\right|_{Y=0}=0 \qquad \left.\frac{\partial P_v}{\partial Z}\right|_{Z=0}=0$$

$$P_v(1,Y,Z,\theta) = P_v\left(\mathcal{H}=\mathcal{H}_i;T=0\right)$$

$$P_v(X,1,Z,\theta) = P_v\left(\mathcal{H}=\mathcal{H}_i;T=0\right)$$

$$\left.\frac{\partial P_v}{\partial Z}\right|_{Z=1}=0 \qquad (2.3.7)$$

Balanço mássico (gás:vapor de água+ar)

$$\frac{\partial P}{\partial\theta} = -N_{pz}\left[R_x{}^2\frac{\partial\varphi_{gx}}{\partial X}+R_y{}^2\frac{\partial\varphi_{gy}}{\partial Y}+\frac{\partial\varphi_{gz}}{\partial Z}\right]\left(T+\frac{T_\infty}{T_0-T_\infty}\right)$$

$$+\frac{\dot{m}\tau}{\varepsilon\rho_0}\left(T+\frac{T_\infty}{T_0-T_\infty}\right)+\frac{P}{\left(T+\frac{T_\infty}{T_0-T_\infty}\right)}\frac{\partial T}{\partial\theta}$$

$$\varphi_{gx} = -\frac{K_{gx}}{\mu_g}\frac{P}{\left(T+\frac{T_\infty}{T_0-T_\infty}\right)}\frac{\partial P}{\partial X}$$

$$\varphi_{gy} = -\frac{K_{gy}}{\mu_g} \frac{P}{\left(T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right)} \frac{\partial P}{\partial Y}$$

$$\varphi_{gz} = -\frac{K_{gz}}{\mu_g} \frac{P}{\left(T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right)} \frac{\partial P}{\partial Z}$$

(2.3.8)

CI $$P(X,Y,Z,0) = \frac{P_\infty}{P_0} \qquad (2.3.9)$$

CF $$\left.\frac{\partial P}{\partial X}\right|_{X=0} = 0 \qquad \left.\frac{\partial P}{\partial Y}\right|_{Y=0} = 0 \qquad \left.\frac{\partial P}{\partial Z}\right|_{Z=0} = 0$$

$$P(1,Y,Z,\theta) = \frac{P_\infty}{P_0}$$

$$P(X,1,Z,\theta) = \frac{P_\infty}{P_0}$$

$$\left.\frac{\partial P}{\partial Z}\right|_{Z=1} = 0$$

(2.3.10)

3.2 Solução Numérica

Para resolver este problema de simulação (3D e estado não estacionário) utilizou-se o método das diferenças finitas para discretização das variáveis no espaço. O sistema de EDO's resultante foi resolvido usando um integrador para equações *stiff*.

No modelo 3D, temos novamente três equações de derivadas parciais de 2ª ordem (EDP's) e uma equação de equilíbrio, mas o problema torna-se mais complicado uma vez que a discretização das variáveis terá de seguir três direcções.

Foi seguida a abordagem de Patankar (1980) que é baseada na noção de domínio ou volume de controlo. Nesta abordagem, a natureza discreta do modelo de diferenças finitas é reconhecida e o princípio de conservação representado pela EDP é reforçado nos volumes de controlo estabelecidos na grelha de diferenças finitas (Minkowycz *et al.*, 1988). Portando, a abordagem de volume de controlo tem a vantagem de assegurar a conservação dos fluxos (evitando que se gerem efeitos parasitas).

Em primeiro lugar foi estabelecida a grelha e só depois os volumes de controlo. No nosso caso, os pontos não coincidem com as fronteiras, o que facilita a introdução das condições fronteira em termos de fluxos e não de valores de uma determinada propriedade. Normalmente, não é usado este procedimento, ou seja, os pontos são colocados nas fronteiras e só depois é estabelecida a grelha (ver figura 2.3.2). As fronteiras dos volumes de controlo encontram-se a metade da distância entre dois pontos adjacentes da grelha. Os pontos situam-se no centro dos volumes de controlo (ver figura 2.3.3). Uma vez que foram admitidos três planos de simetria e que o meio é ortotrópico, a simulação é realizada sobre um oitavo da placa que foi discretizado em 1000 pontos, 10 em cada direcção, igualmente espaçados.

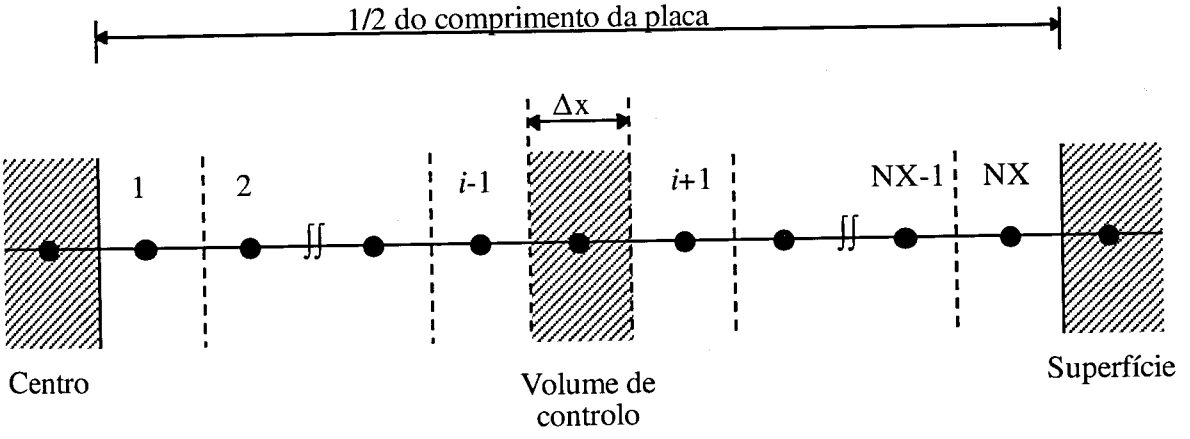


Figura 2.3.2: Grelha de discretização na direcção do comprimento do painel, NX é número de pontos considerados nessa direcção e Δx é a espessura do volume de controlo.

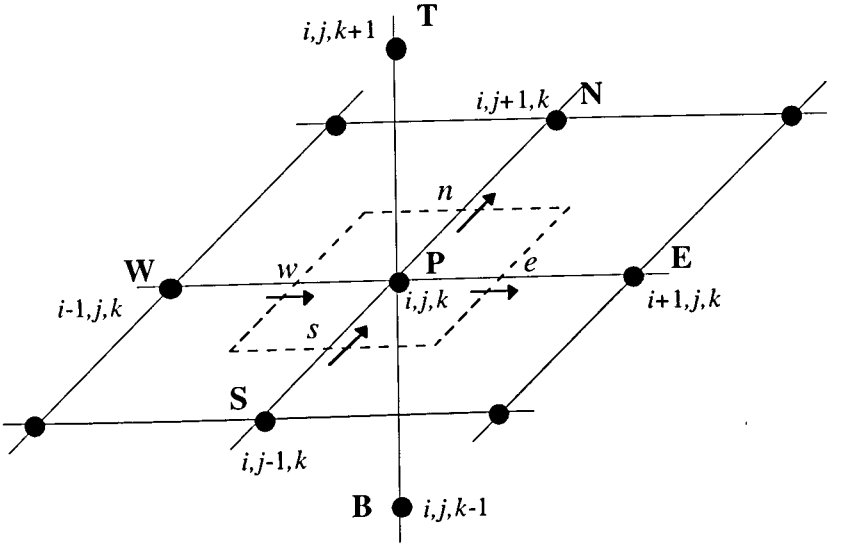


Figura 2.3.3: Volume de controlo para o modelo 3D.

Utilizou-se então o esquema de Patankar para discretizar o lado direito das equações diferenciais de balanço 2.3.1, 2.3.4 e 2.3.8. Nesta abordagem é utilizado um esquema de diferenças finitas centradas implícitas de primeira ordem para os termos de condução/difusão (equações 2.3.11, 2.3.16 e 2.3.19). Para que a discretização se mantenha estável, utilizou-se o esquema *upwind* para os termos convectivos (equações 2.3.12 e 2.3.20). A representação das derivadas parciais por diferenças finitas é consistente se a diferença entre uma quantidade e a representação por diferenças finitas diminui à medida que a grelha de representação é refinada, ou seja se forem aumentados os pontos de discretização (Minkowics *et al.*, 1988). Verificou-se que duplicando o número de pontos da grelha, as diferenças diminuem. No entanto, o ganho na diminuição do erro de truncatura não é compensado pelo tempo de execução do programa e, consequentemente optou-se por manter o número de pontos referidos, ou seja 10 em cada direcção para as simulações que se vão apresentar.

O problema da inconsistência das condições fronteira (aresta/vértice) é minimizado, pois as fronteiras não contêm nenhum ponto de discretização e assim as arestas e vértices são puramente virtuais. Portanto, os balanços são calculados nos pontos da grelha, enquanto os fluxos são calculados nas fronteiras de cada volume de controlo. Daqui resulta que as derivadas dos fluxos de condução/difusão têm que ser avaliados nestes pontos fictícios, dando origem a diferenças finitas centradas. Se não fosse adoptada esta abordagem seria necessário considerar-se os diversos casos particulares (6 superfícies, 12 arestas e 8 vértices).

No caso da temperatura, a interface aço-colchão é definida como a fronteira de uma fonte de calor infinita. A descontinuidade do gradiente de temperatura na interface é resolvida também pelo facto das fronteiras não coincidirem com os pontos e portanto a descida da temperatura na fronteira é resolvida considerando que a resistência interna é igual à resistência externa. Contudo, a "margem" do prato exposta para além dos limites do colchão vai aquecer o ar que o rodeia. Poderão ser atingidas temperaturas da ordem dos 125 °C. Para já no modelo considerou-se gradiente nulo de temperatura na fronteira coincidente com os topos do colchão, ou seja, exclui-se a transferência de calor para além do ponto NX+1 ou NY+1. Na figura 2.3.4 representam-se os perfis de temperatura junto à superfície em contacto com o prato e junto ao plano central.

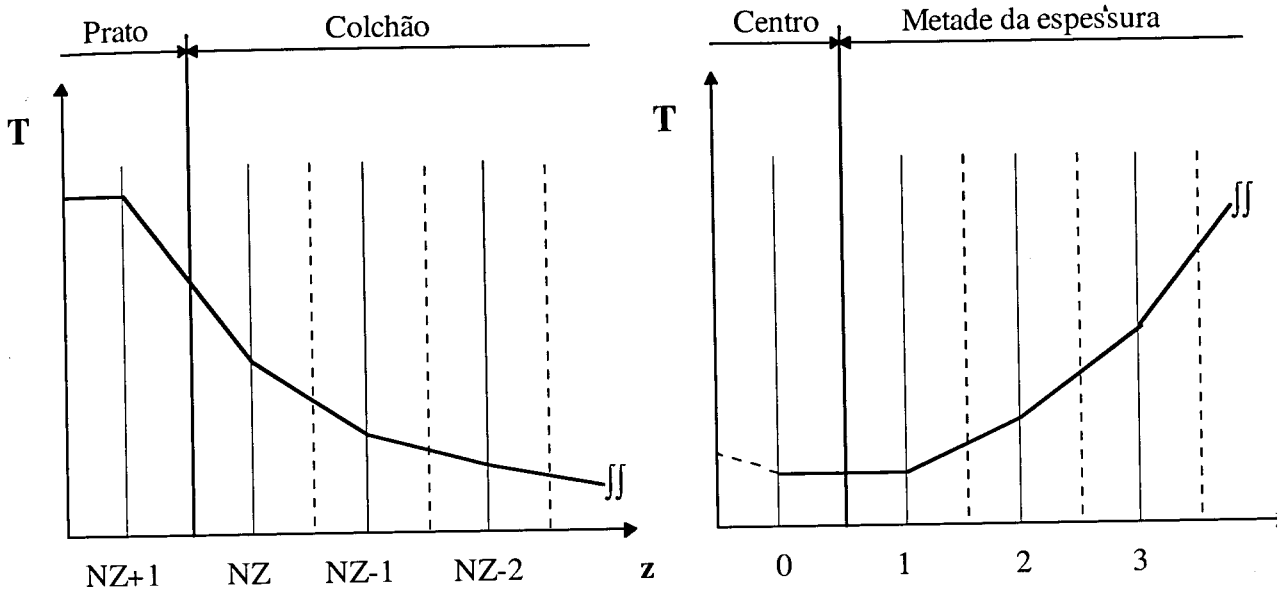


Figura 2.3.4: Perfil de temperatura na fronteira e no centro da placa.

De seguida apresentam-se as equações de balanço com as derivadas espaciais discretizadas. Apresentam-se também as condições fronteira, tomando em conta a grelha considerada. Utilizou-se a nomenclatura patente na figura 2.3.3; os pontos no centro de cada volume de controlo representam-se por letras maiúsculas, enquanto que os pontos fictícios situados nas fronteiras, são representados por letras minúsculas.

Balanço energético:

$$\boxed{\frac{\partial T^P}{\partial \theta} = -\frac{Fo_z}{C_p{}^P}\left[R_x{}^2\frac{\varphi_{tx}{}^e - \varphi_{tx}{}^w}{\Delta X} + R_y{}^2\frac{\varphi_{ty}{}^n - \varphi_{ty}{}^s}{\Delta Y} + \frac{\varphi_{tz}{}^t - \varphi_{tz}{}^b}{\Delta Z}\right] - \frac{\dot{m}\left(\lambda^P + Q_l{}^P\right)\tau}{\rho_s{}^P C_p{}^P C_{p0}\left(T_0 - T_\infty\right)}}$$

$$\varphi_{tx} = -k_x{}^e\frac{T^E - T^P}{\Delta X} + \frac{Pe_z}{R_x}\rho_g{}^e C_{pg}{}^e v_{gx}{}^e\left(T^e + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right)$$

(2.3.11)

O esquema *upwind* usado para os termos convectivos consiste em atribuir às grandezas presentes nestes termos o valor a montante, em relação à direcção do fluxo, ou seja:

$$\text{Se } v_{gx}{}^{e} < 0 \text{ então } \rho_g{}^{e} C_{pg}{}^{e} v_{gx}{}^{e}\left(T^{e} + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right) = \rho_g{}^{E} C_{pg}{}^{E} v_{gx}{}^{e}\left(T^{E} + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right)$$

$$\text{Se } v_{gx}{}^{e} > 0 \text{ então } \rho_g{}^{e} C_{pg}{}^{e} v_{gx}{}^{e}\left(T^{e} + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right) = \rho_g{}^{P} C_{pg}{}^{P} v_{gx}{}^{e}\left(T^{P} + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right)$$

(2.3.12)

As propriedades avaliadas nas fronteiras dos volumes de controlo são calculadas considerando a média aritmética dos pontos adjacentes na direcção do fluxo. Por exemplo, as propriedades no ponto e , com coordenadas (i+1/2, j, k), são avaliadas por:

$$k_x{}^{e} = \frac{k_x{}^{E} + k_x{}^{P}}{2} \qquad v_{gx}{}^{e} = \frac{v_{gx}{}^{E} + v_{gx}{}^{P}}{2} \tag{2.3.13}$$

Nas outras direcções, utilizou-se um procedimento análogo.

Condições Fronteira

Planos centrais:

$$\left.\frac{\partial T}{\partial X}\right|_{1/2,j,k} = 0 \qquad \varphi_{tx1/2,j,k} = 0$$

$$\left.\frac{\partial T}{\partial Y}\right|_{i,1/2,k} = 0 \qquad \varphi_{ty i,1/2,k} = 0$$

$$\left.\frac{\partial T}{\partial Z}\right|_{i,j,1/2} = 0 \qquad \varphi_{tzi,j,1/2} = 0 \tag{2.3.14}$$

Superfícies exteriores:

$$T_{NX+1,j,k} = 0 \qquad \left.\frac{\partial T}{\partial X}\right|_{NX+1/2,j,k} = \frac{0 - T_{NX,j,k}}{\Delta X}$$

$$T_{i,NY+1,k} = 0 \qquad \left.\frac{\partial T}{\partial Y}\right|_{i,NY+1/2,k} = \frac{0 - T_{i,NY,k}}{\Delta Y}$$

$$T_{i,j,NZ+1} = 1 \qquad \left.\frac{\partial T}{\partial Z}\right|_{i,j,NZ+1/2} = \frac{1 - T_{i,j,NZ}}{\Delta Z} \tag{2.3.15}$$

Balanço mássico (vapor de água)

$$\dot{m}^P = \frac{\rho_{v_0}{}^P Fo_{mz}}{\tau}\left[R_x{}^2\frac{\varphi_{vx}{}^e - \varphi_{vx}{}^w}{\Delta X} + R_y{}^2\frac{\varphi_{vy}{}^n - \varphi_{vy}{}^s}{\Delta Y} + \frac{\varphi_{vz}{}^t - \varphi_{vz}{}^b}{\Delta Z}\right]$$

$$\varphi_{vx}{}^e = -D_{vx}{}^e\frac{\left(\frac{P_v}{T+\frac{T_\infty}{T_0-T_\infty}}\right)^E - \left(\frac{P_v}{T+\frac{T_\infty}{T_0-T_\infty}}\right)^P}{\Delta X} + \frac{Pe_{mz}}{R_x}v_{gx}{}^e\left(\frac{P_v}{T+\frac{T_\infty}{T_0-T_\infty}}\right)^e$$

(2.3.16)

Para os termos convectivos utilizou-se o mesmo esquema, descrito anteriormente.

Condições Fronteira

Planos centrais

$$\left.\frac{\partial P_v}{\partial X}\right|_{1/2,j,k} = 0 \qquad \varphi_{vx1/2,j,k} = 0$$

$$\left.\frac{\partial P_v}{\partial Y}\right|_{i,1/2,k} = 0 \qquad \varphi_{vy_{i,1/2,k}} = 0$$

$$\left.\frac{\partial P_v}{\partial Z}\right|_{i,j,1/2} = 0 \qquad \varphi_{vzi,j,1/2} = 0 \qquad (2.3.17)$$

Superfícies exteriores:

$$P_{vNX+1,j,k} = P_v\left(\mathcal{H} = \mathcal{H}_i; T = 0\right) \qquad \left.\frac{\partial P_v}{\partial X}\right|_{NX+1/2,j,k} = \frac{P_v(\mathcal{H} = \mathcal{H}_i; T = 0) - P_{vNX,j,k}}{\Delta X}$$

$$P_{vi,NY+1,k} = P_v\left(\mathcal{H} = \mathcal{H}_i; T = 0\right) \qquad \left.\frac{\partial P_v}{\partial Y}\right|_{i,NY+1/2,k} = \frac{P_v(\mathcal{H} = \mathcal{H}_i; T = 0) - P_{vi,NY,k}}{\Delta Y}$$

$$\left.\frac{\partial P_v}{\partial Z}\right|_{i,j,NZ+1/2} = 0 \qquad \left.\frac{\partial P_v}{\partial Z}\right|_{i,j,NZ+1/2} = 0$$

(2.3.18)

BIBLIOTECA F.E. PORTO

Balanço mássico (gás:vapor+ar)

$$\frac{\partial P^P}{\partial \theta} = -N_{pz}\left[R_x{}^2 \frac{\varphi_{gx}{}^e - \varphi_{gx}{}^w}{\Delta X} + R_y{}^2 \frac{\varphi_{gx}{}^n - \varphi_{gx}{}^s}{\Delta Y} + \frac{\varphi_{gx}{}^t - \varphi_{gx}{}^b}{\Delta Z} \right]\left(\mathrm{T} + \frac{\mathrm{T}_\infty}{\mathrm{T}_0 - \mathrm{T}_\infty} \right)$$

$$+ \frac{\dot{m}\tau}{\varepsilon \rho_0}\left(T^P + \frac{\mathrm{T}_\infty}{\mathrm{T}_0 - \mathrm{T}_\infty} \right) + \frac{P^P}{\left(T^P + \frac{\mathrm{T}_\infty}{\mathrm{T}_0 - \mathrm{T}_\infty} \right)} \frac{\partial T^P}{\partial \theta}$$

$$\varphi_{gx}{}^e = -\frac{K_{gx}{}^e}{\mu_g{}^e} \frac{P^e}{\left(T^e + \frac{\mathrm{T}_\infty}{\mathrm{T}_0 - \mathrm{T}_\infty} \right)} \frac{P^E - P^P}{\Delta X}$$

(2.3.19)

Por questões de compatibilidade, calcularam-se as propriedades usando o mesmo princípio usado nos termos convectivos.

$$\text{Se } \frac{P^E - P^P}{\Delta X} > 0 \text{ então } \frac{K_{gx}{}^e}{\mu_g{}^e} \frac{P^e}{\left(T^e + \frac{\mathrm{T}_\infty}{\mathrm{T}_0 - \mathrm{T}_\infty} \right)} = \frac{K_{gx}{}^E}{\mu_g{}^E} \frac{P^E}{\left(T^E + \frac{\mathrm{T}_\infty}{\mathrm{T}_0 - \mathrm{T}_\infty} \right)}$$

$$\text{Se } \frac{P^E - P^P}{\Delta X} < 0 \text{ então } \frac{K_{gx}{}^e}{\mu_g{}^e} \frac{P^e}{\left(T^e + \frac{\mathrm{T}_\infty}{\mathrm{T}_0 - \mathrm{T}_\infty} \right)} = \frac{K_{gx}{}^P}{\mu_g{}^P} \frac{P^P}{\left(T^P + \frac{\mathrm{T}_\infty}{\mathrm{T}_0 - \mathrm{T}_\infty} \right)}$$

(2.3.20)

Condições Fronteira

Planos centrais

$$\left.\frac{\partial P}{\partial \mathrm{X}}\right|_{1/2,j,k} = 0 \qquad \varphi_{gx_{1/2,j,k}} = 0$$

$$\left.\frac{\partial P}{\partial Y}\right|_{i,1/2,k} = 0 \qquad \varphi_{gy_{i,1/2,k}} = 0$$

$$\left.\frac{\partial P}{\partial Z}\right|_{i,j,1/2} = 0 \qquad \varphi_{gz_{i,j,1/2}} = 0 \qquad (2.3.21)$$

Superfícies exteriores:

$$P_{NX+1,j,k} = \frac{P_\infty}{P_0} \qquad \left.\frac{\partial P_v}{\partial X}\right|_{NX+1/2,j,k} = \frac{P_\infty / P_0 - P_{NX,j,k}}{\Delta X}$$

$$P_{i,NY+1,k} = \frac{P_\infty}{P_0} \qquad \left.\frac{\partial P_v}{\partial Y}\right|_{i,NY+1/2,k} = \frac{P_\infty / P_0 - P_{i,NY,k}}{\Delta Y}$$

$$\left.\frac{\partial P_v}{\partial Z}\right|_{i,j,NZ+1/2} = 0 \qquad \left.\frac{\partial P_v}{\partial Z}\right|_{i,j,NZ+1/2} = 0 \qquad (2.3.22)$$

A dificuldade deste problema reside no número de EDO's a serem resolvidas, considerando 3 dimensões e a não linearidade das equações. Apesar disso, conseguiu-se resolver este sistema *stiff* usando a biblioteca LSODES e o tempo de computação é francamente aceitável (CPU de cerca de 2 horas e 20 minutos num IBM RISC 6000 modelo 530).

Este programa usa o método de Gear para discretização temporal e trata a matriz Jacobiana na forma esparsa, evitando entrar com os valores nulos no Jacobiano.

O programa tem um sistema automático de controlo do passo e da ordem de integração. A partir do Jacobiano calculado internamente, gera o passo de integração conveniente.

Os parâmetros da LSODES foram escolhidos de acordo com as instruções do manual. O programa LSODES controla o vector e=e(i) dos erros locais de acordo com a inequação:

$$\sum_i \left(\frac{e(i)}{rtol \,.\, y(i) + atol(i)} \right)^2 \leq \mathrm{NEQ} \qquad (2.3.23)$$

NEQ -número de equações do sistema = 3 x NX x NY x NZ

rtol -erro relativo = $0{,}125 \times 10^{-4}$

atol -erro absoluto = $0{,}125 \times 10^{-6}$

y(i) -variável dependente sendo i =1, NEQ

Para estimar os erros globais (em cada ponto) foram efectuadas várias corridas com erros locais do integrador sucessivamente menores (metade). Nas figuras 2.3.5 a 2.3.9 apresenta-se a influência dos parâmetros do integrador (atol e rtol) nos erros globais da integração temporal, para a temperatura, pressão do gás, pressão parcial do vapor de água, teor de humidade e humidade relativa. Os erros globais são calculados considerando como referência os valores pontuais de cada variável, obtidos com os erros locais do integrador mais baixos (rtol=$0{,}125\times10^{-4}$ e atol=$0{,}125\times10^{-6}$). Estamos a supor que, na realidade estes parâmetros conduzirão a erros globais mais baixos.

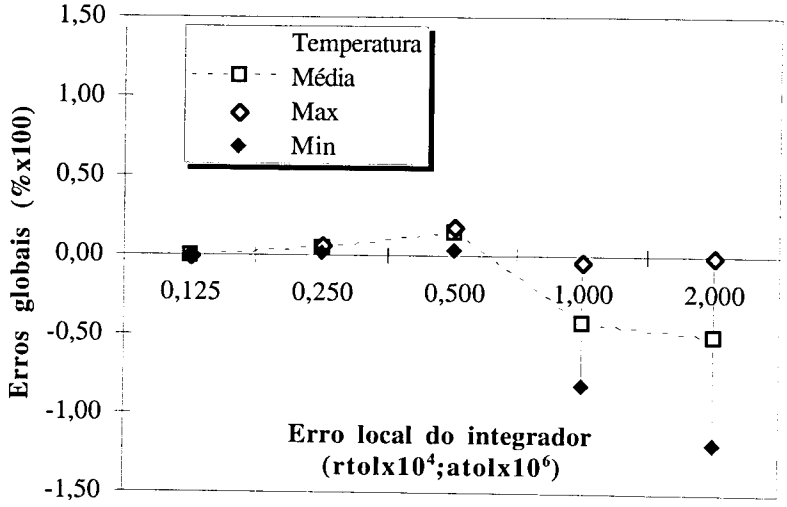


Figura 2.3.5: Influência dos erros locais do integrador nos erros globais observados na temperatura, considerando como valor de referência o do erro local mais baixo (rtol=0,125x10^{-4} e atol=0,125x10^{-6}).

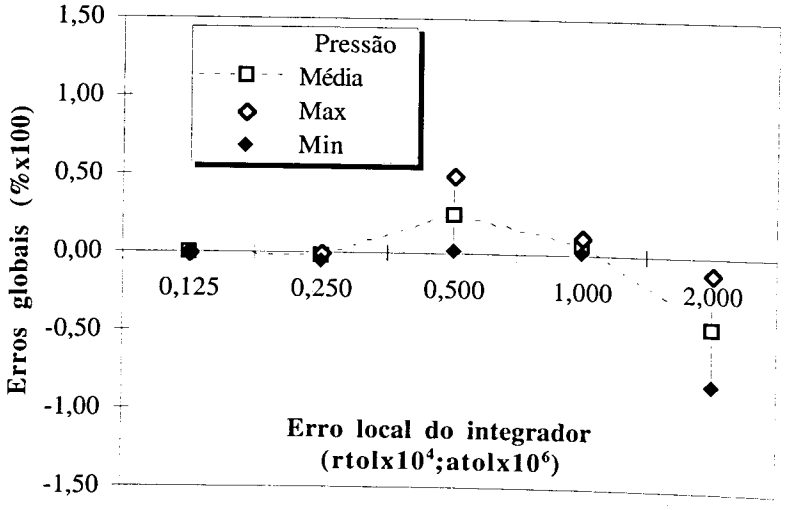


Figura 2.3.6: Influência dos erros locais do integrador nos erros globais observados na pressão do gás, considerando como valor de referência o do erro local mais baixo (rtol=0,125x10^{-4} e atol=0,125x10^{-6}).

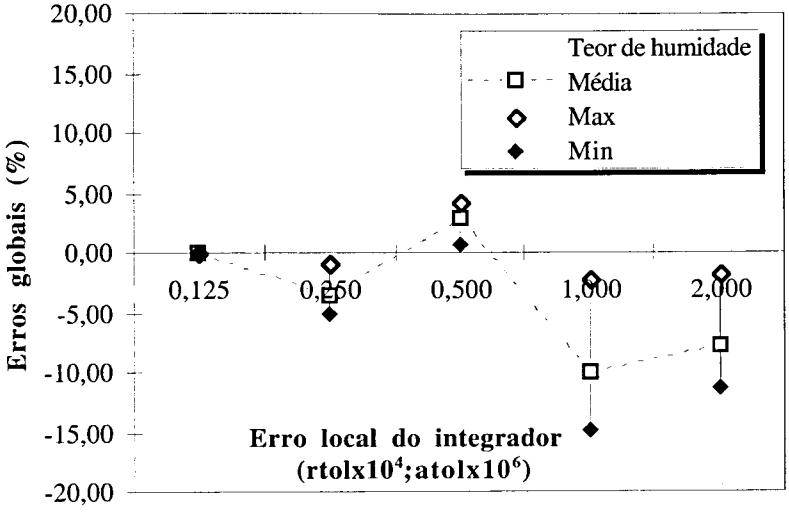


Figura 2.3.7: Influência dos erros locais do integrador nos erros globais observados no teor de humidade, considerando como valor de referência o do erro local mais baixo (rtol=0,125x10^{-4} e atol=0,125x10^{-6}).

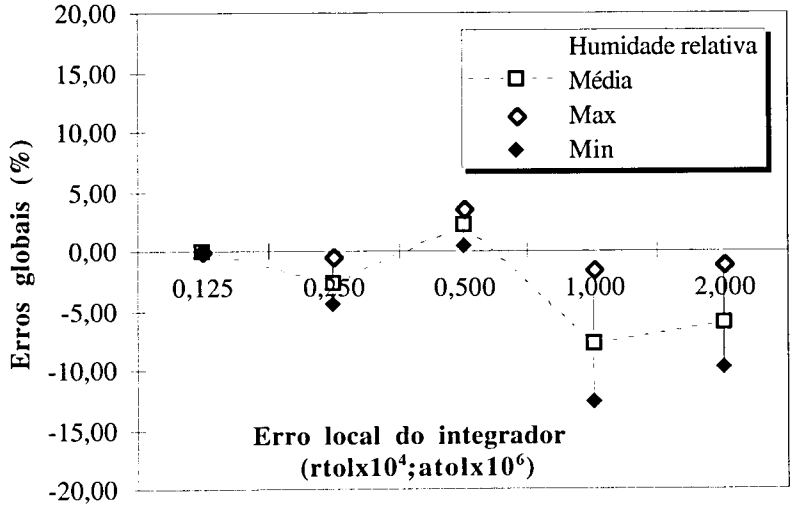


Figura 2.3.8: Influência dos erros locais do integrador nos erros globais observados na humidade relativa, considerando como valor de referência o do erro local mais baixo (rtol=0,125x10^{-4} e atol=0,125x10^{-6}).

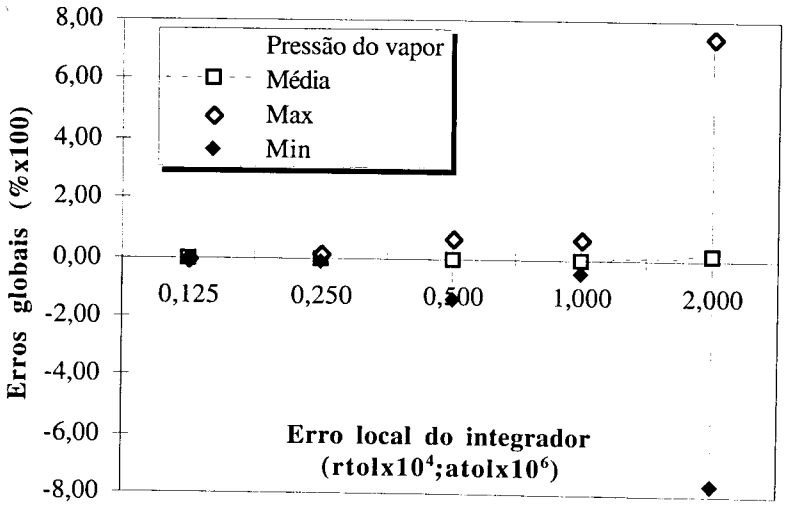


Figura 2.3.9: Influência dos erros locais do integrador nos erros globais observados na pressão parcial do vapor de água, considerando como valor de referência o do erro local mais baixo (rtol=0,125x10^{-4} e atol=0,125x10^{-6}).

Em todas as variáveis representadas nas figuras se nota um amortecimento dos erros globais à medida que se diminui o erro de truncatura do integrador. Esta tendência indica que o sistema já atingiu um nível de estabilidade suficiente para se poder ter confiança nos resultados.

Como se pode observar nas figuras 2.3.5 a 2.3.9, os erros globais podem ser considerados aceitáveis, excepto para o teor de humidade e para a humidade relativa. Ambas as variáveis mostram o mesmo tipo de comportamento, pois há uma relação de dependência entre elas, dado que a humidade relativa é calculada a partir do teor de humidade e da temperatura, recorrendo à isotérmica de adsorção. Os erros elevados observados na humidade podem ser o reflexo da acumulação dos erros nas outras variáveis. Por outro lado, a isotérmica de adsorção foi obtida por ajuste de dados da literatura por *splines* cúbicas, o que constitui uma fonte de instabilidade considerável.

3.3 Simulação da prensagem do MDF usando o modelo tridimensional

3.3.1 Resultados para as condições típicas de prensagem

O modelo 3D foi utilizado para prever a evolução da temperatura, teor de humidade, pressão do gás e humidade relativa com o tempo, para uma dada posição no colchão. Foram realizadas várias simulações com o objectivo de constatar a capacidade de funcionamento do método para uma gama alargada de valores dos diversos parâmetros.

Em primeiro lugar serão apresentados os resultados para as condições típicas de prensagem, nomeadamente a evolução temporal e os perfis na direcção vertical e horizontal. De seguida, será apresentada uma análise da variação das diversas variáveis, quando se modificam algumas condições de prensagem (temperatura dos pratos, espessura, humidade inicial). Finalmente será apresentada uma análise da sensibilidade do sistema a algumas propriedades (massa específica, permeabilidade, porosidade, difusividade do vapor e condutividade térmica). Na tabela 2.3.1 apresentam-se as condições típicas de prensagem para o MDF, consideradas nas simulações, cujos resultados se apresentam nesta secção.

Tabela 2.3.1 Condições operatórias e propriedades típicas consideradas nas simulações

Tempo total do ciclo de prensagem	$\tau = 330$ s
Metade do comprimento da placa	$L_x = 8{,}44/2$ m
Metade da largura da placa	$L_y = 2{,}44/2$ m
Metade da espessura da placa	$L_z = 15/2$ mm
Temperatura dos pratos da prensa	$T_p = 190\,^{\circ}C$
Temperatura ambiente	$T_\infty = 25\,^{\circ}C$
Pressão ambiente	$P_\infty = 1$ bar
Humidade inicial	$\mathcal{H}_i = 11\,\%$
Massa específica final do sólido (6% de humidade)	$\rho_s = 750\ kg\,m^{-3}$
Teor de resina	$y_r = 8{,}5\,\%$

Os resultados obtidos serão discutidos em termos qualitativos e serão confrontados com os resultados previstos por outros modelos teóricos, assim como dados experimentais da literatura.

Na figura 2.3.10 está representada a evolução das variáveis dependentes em função do tempo, no plano central do colchão para várias posições ao longo da espessura. Em cada gráfico as curvas representadas estão numeradas de 1(posição adjacente ao centro da placa) até 10(posição adjacente à superfície). Como já foi referido estas posições verticais situam-se no centro de cada volume de controlo. Como foi considerada uma semi-espessura da placa igual a 7,5 mm, a espessura de cada volume de controlo é 0,75 mm e as distâncias a cada posição são as representadas na tabela 2.3.2

Tabela 2.3.2: Localização das posições na placa consideradas nas figuras

Posição vertical (1,1,K)	Distância ao plano central z (mm)	Posição horizontal (I,1,1)	Distância ao plano central x (m)
(1,1,1)	0,375	(1,1,1)	0,211
(1,1,3)	1,875	(3,1,1)	1,055
(1,1,5)	3,375	(5,1,1)	1,899
(1,1,7)	4,875	(7,1,1)	2,743
(1,1,9)	6,375	(9,1,1)	3,587
(1,1,10)	7,125	(10,1,1)	4,009

Como está patente no gráfico da evolução da temperatura, a transferência de calor na camada central só é detectada após 50 s de tempo de prensagem. Contudo, para os instantes iniciais do ciclo de prensagem é difícil comparar os resultados com dados experimentais, uma vez que no modelo foi assumido o fecho instantâneo da prensa.

A velocidade de subida da temperatura é maior nas camadas superficiais, uma vez que a temperatura no interior é menos afectada pela temperatura dos pratos (Kamke e Casey, 1988). No centro da placa, a transferência de calor por condução é menos importante do que por convecção. De facto, a subida da temperatura será o resultado do balanço de dois mecanismos: o gradiente de pressão total que origina o fluxo de vapor de água em direcção ao centro e o efeito da libertação de água da placa. Observa-se que o aumento de temperatura no centro é linear e este facto foi constatado também em outros modelos (Humphrey e Bolton, 1989a) e dados experimentais (Kamke e Casey, 1988). No modelo de Humphrey e Bolton (1989a), a forma da curva de temperatura em função do tempo é semelhante para qualquer posição na direcção vertical e corresponde à forma da curva de temperatura prevista nas camadas

superficiais. Apenas se verifica um atraso no aumento da temperatura e o patamar atingido é mais baixo. Esta evolução não é confirmada experimentalmente. Kamke e Casey (1988) mediram em tempo real a evolução da temperatura no centro e junto à superfície durante a prensagem de aglomerados de partículas. A temperatura de prensagem era a mesma que no caso presente e os resultados apresentados mostram uma evolução semelhante à da figura 2.3.10. Os resultados de Hata *et al.* (1989) também confirmam esta tendência.

A razão entre o calor perdido com a humidade libertada através dos bordos e o calor fornecido pelos pratos da prensa é menor numa placa industrial do que numa placa laboratorial; observa-se um aumento mais lento de temperatura no centro da placa do que no modelo de Humphrey e Bolton (1989) para uma placa à escala laboratorial. Este facto já tinha sido detectado pelos mesmos autores e pode ser o resultado de uma produção de vapor elevada no centro de uma placa industrial, o que vai originar um aumento da pressão total (Humphrey e Bolton, 1989b).

A diminuição progressiva na velocidade de aumento da temperatura após este período, pode ser atribuída à diminuição da transferência de calor para o sistema à medida que os gradientes de temperatura próximos da superfície da placa diminuem e também ao aumento de vapor perdido pelos bordos da placa. Humphrey (1982) também atribui este facto ao aumento do calor de molhagem à medida que a humidade baixa, o que resulta numa redução da água evaporada por unidade de energia que entra a partir dos pratos aquecidos. A variação da temperatura na superfície atinge quase um patamar, quando o fluxo de vapor que chega à superfície se torna inferior ao fluxo lateral de vapor nas camadas superficiais, o que implica uma diminuição da pressão total.

O teor de humidade diminui rapidamente à medida que a temperatura do colchão aumenta. Os resultados previstos por Bolton *et al.* (1989b) mostram uma evolução semelhante para as camadas superficiais. Contudo, para o plano central a humidade aumenta mantendo-se constante até ao fim da prensagem; o interior do colchão nunca chega a secar. Pelo contrário, Kamke e Wolcott (1991) previram o mesmo tipo de comportamento que o apresentado na figura 2.3.10. Será importante mencionar que dada a importância da transferência de calor por convecção, a interposição duma resistência interna à transferência de calor poderá alterar esta evolução.

Embora Humphrey e Bolton (1989a) tenham assumido que no colchão a fase gasosa só continha vapor de água, constata-se a mesma evolução qualitativa da pressão total. Contudo, os valores previstos por estes autores para uma placa laboratorial eram bastante superiores aos observados experimentalmente (Bolton *et al.*, 1989a). No caso duma prensa industrial

(Humphrey e Bolton, 1989b), apenas se pode afirmar que o nível de pressão do gás é da mesma ordem de grandeza, mas não é possível comparar estes resultados de uma forma quantitativa, uma vez que as condições de prensagem são bastante diferentes. A subida da pressão do gás é afectada pela temperatura dos pratos (Kamke e Casey, 1988) e também pelas propriedades da placa sobretudo a permeabilidade dos bordos. O modelo apresentado por (Humphrey e Bolton, 1989b) conduz a níveis de pressão três vezes maiores que os verificados experimentalmente. Este facto pode ser atribuído ao facto de terem considerado um modelo cilíndrico. No caso presente os níveis de pressão do gás estão bastante próximos dos dados experimentais apresentados por Bolton *et al.* (1989a) e por Kamke e Casey (1988), apesar das condições de prensagem não serem todas as mesmas.

Uma permeabilidade elevada resulta num aumento da velocidade de escoamento do gás através dos bordos, o que poderá retardar a subida da pressão e portanto o patamar de temperatura atingido será mais baixo. Além disso, é de referir que o modelo não inclui a densificação do colchão e portanto não há alteração da permeabilidade nem da densidade durante o ciclo de prensagem. Tendo em conta a hipótese avançada de que a água ligada está em equilíbrio com o vapor nos vazios, a evolução da humidade relativa da fase gasosa é semelhante à do teor de humidade das fibras, tal como se verificou no modelo unidimensional.

A figura 2.3.11 mostra os perfis horizontais da temperatura, pressão do gás, teor de humidade e humidade relativa no plano médio da placa para diferentes instantes após o fecho da prensa que variam de 10 a 330s (duração do ciclo de prensagem).

Durante o tempo de residência do colchão na prensa, os gradientes horizontais persistem ao longo de quase todo o plano central da placa. Para a temperatura, o perfil horizontal é linear em todo o plano central, o que significa que a transferência de calor na direcção horizontal é menos importante do que na direcção vertical. A resistência à transferência de calor na direcção horizontal é muito menor do que na direcção vertical. No entanto, é importante salientar que a razão entre o comprimento na direcção horizontal e vertical é de cerca de 500, o que implica que o ponto adjacente à superfície na direcção horizontal se encontra a uma distância correspondente a 25 vezes metade da espessura da placa. Este facto pode explicar as diferenças entre estes resultados e os previstos por Humphrey e Bolton (1989b) em relação aos perfis horizontais, onde pode ser observado uma ligeira diminuição da temperatura próxima dos bordos.

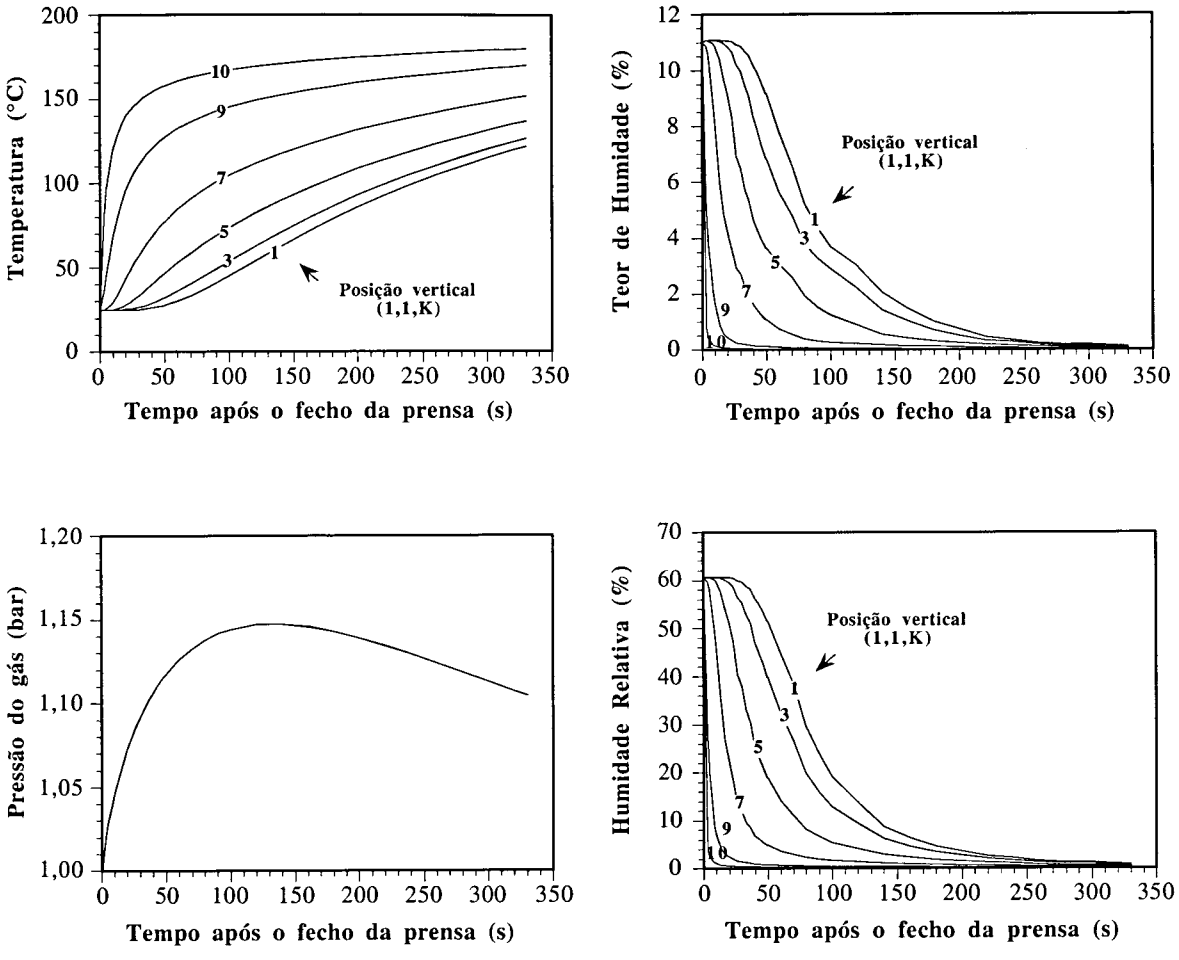


Figura 2.3.10 Evolução da temperatura, pressão total, teor de humidade e humidade relativa, no plano central da placa em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa).

Tal como foi observado no modelo unidimensional verifica-se que, decorrido o tempo total de prensagem, a temperatura no centro do colchão é superior a 100 °C, o que vai permitir a cura da resina de ureia-formaldeído e portanto o aumento da resistência interna.

A figura 2.3.12 mostra os perfis verticais de temperatura, pressão do gás, teor de humidade e humidade relativa no plano médio da placa para vários tempos decorridos após o fecho da prensa, variando de 10 a 330 s (duração do ciclo de prensagem).

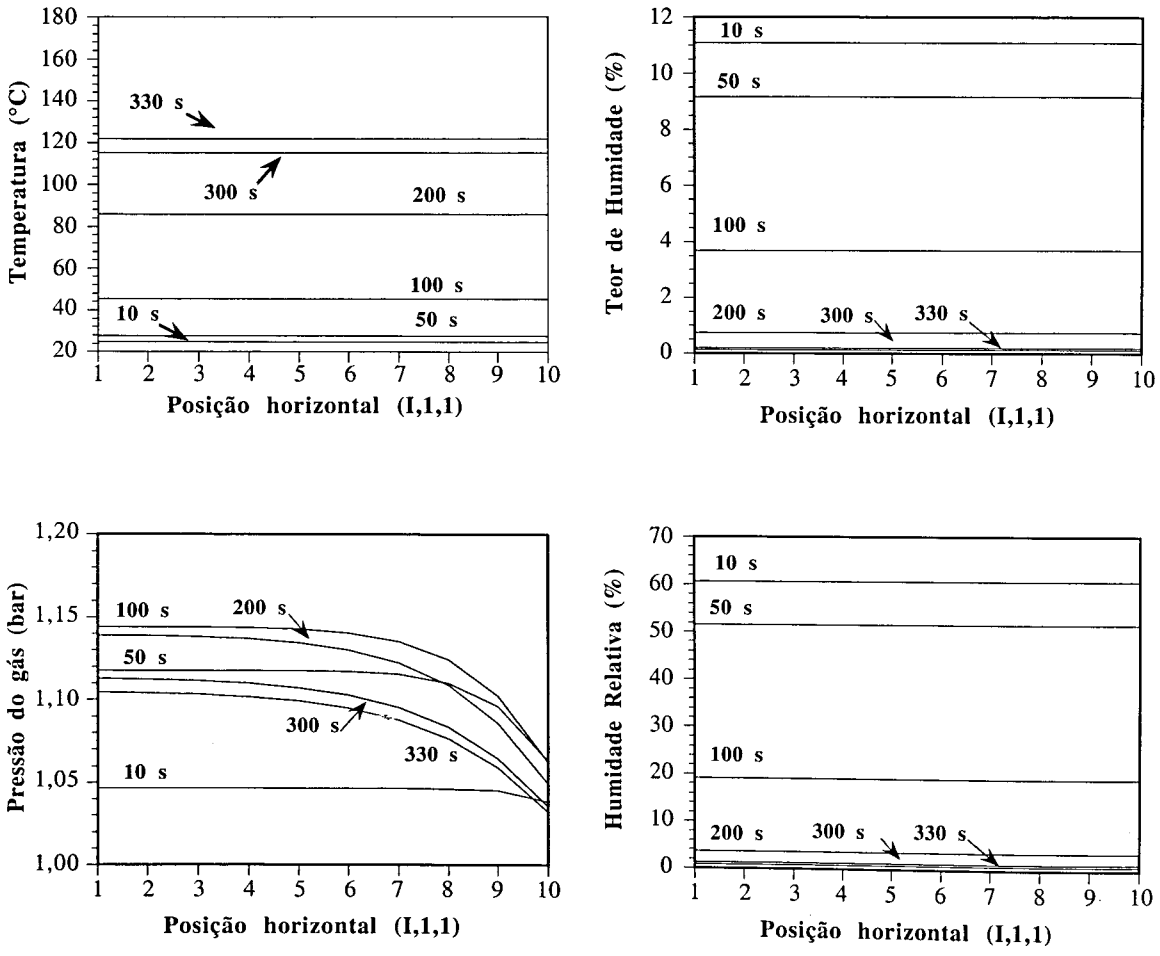


Figura 2.3.11: Perfis horizontais de temperatura, pressão do gás, teor de humidade e humidade relativa ao longo do eixo dos xx, no plano central da placa para vários instantes após o fecho da prensa, variando de 10 a 330 s. As posições na direcção x (comprimento) estão numeradas de 1 (adjacente ao plano central) até 10 (adjacente à face lateral da placa).

As figuras 2.3.11 e 2.3.12 mostram que no caso dos perfis de pressão do gás o comportamento é oposto; a transferência de massa é mais importante na direcção horizontal do que na direcção vertical, pois nesta direcção a pressão do gás é praticamente constante em toda a extensão do plano central da placa.

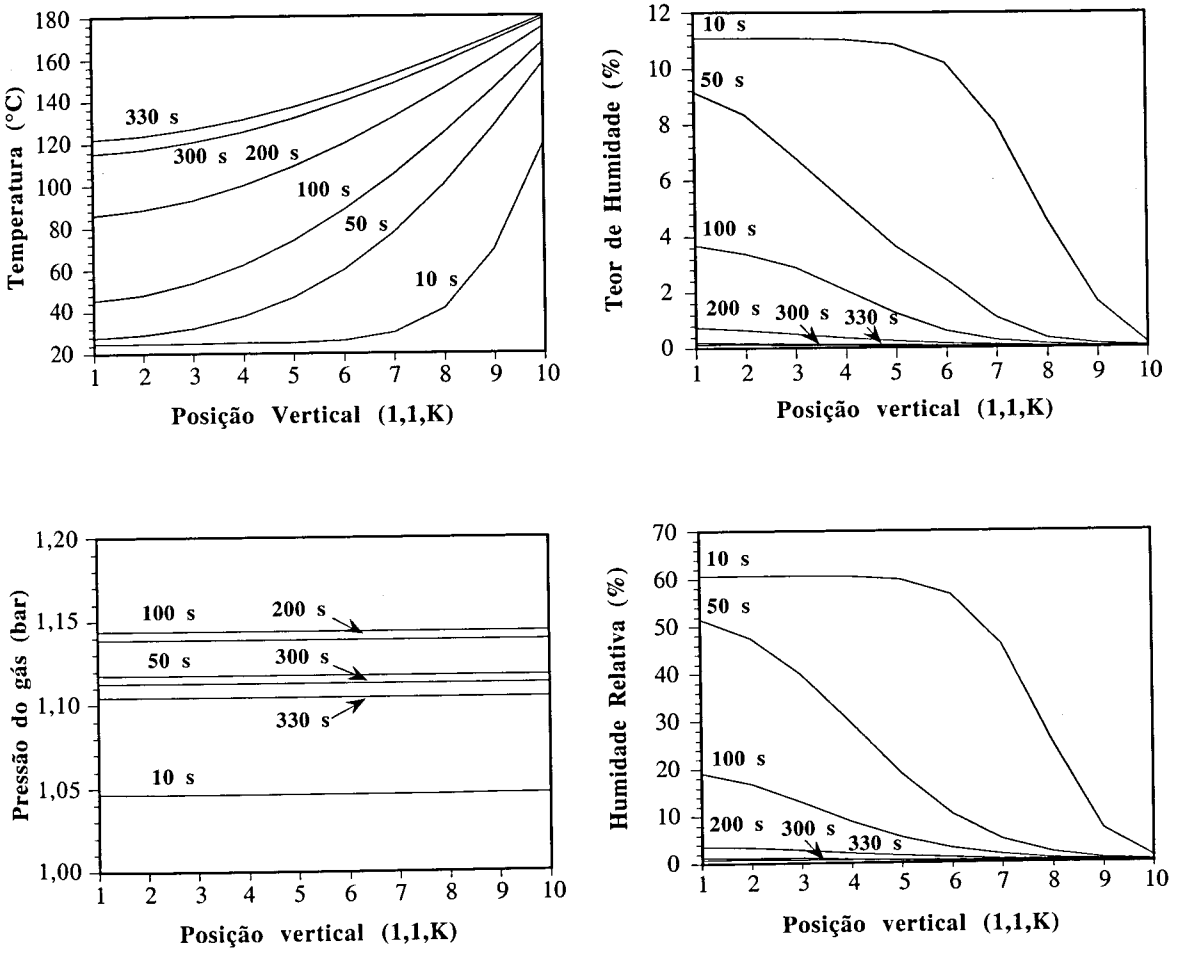


Figura 2.3.12: Perfis verticais de temperatura, pressão do gás, teor de humidade e humidade relativa ao longo do eixo dos zz, no plano central da placa para vários instantes após o fecho da prensa, variando de 10 a 330 s. As posições na direcção z (comprimento) estão numeradas de 1 (adjacente ao plano central) até 10 (adjacente à superfície).

O gradiente horizontal entre os bordos e o centro origina um fluxo de vapor através dos bordos do colchão. Numa placa fabricada industrialmente é necessário atingir-se uma pressão do gás mais elevada do que numa placa laboratorial, para que o fluxo de vapor através dos bordos seja favorecido, uma vez que o caminho a percorrer na direcção longitudinal é maior. A evolução da pressão do gás com a posição no colchão está de acordo, qualitativamente, com os resultados previstos por Bolton *et al.* (1989a).

3.3.2 Efeito da temperatura de prensagem

Foram realizadas simulações para diferentes temperaturas de prensagem com o objectivo de observar a resposta do sistema a diferentes entradas de calor. As outras variáveis de processo foram mantidas nos valores de referência (ver tabela 2.3.1). Na tabela 2.3.3 apresentam-se os números adimensionais de referência, para as três temperaturas consideradas nas simulações.

Tabela 2.3.3 Números adimensionais de referência para diferentes temperaturas de prensagem

	$T_p = 190\,^{\circ}C$	$T_p = 175\,^{\circ}C$	$T_p = 160\,^{\circ}C$
Nº de Fourier energético Fo_z	0,517	0,527	0,540
Nº de Peclet energético Pe_z	$0{,}104 \times 10^{-2}$	$0{,}109 \times 10^{-2}$	$0{,}115 \times 10^{-2}$
Nº de Fourier mássico Fo_{mz}	7,32	6,91	6,51
Nº de Peclet mássico Pe_{mz}	0,137	0,145	0,154
Permeabilidade relativa N_{pz}	467	487	512

Na figura 2.3.13 estão representadas as histórias das variáveis do sistema previstas pelo modelo, ao longo do eixo dos zz (plano central da placa), para temperaturas de prensagem de 190, 175 e 160 °C.

Como pode ser observado na figura 2.3.13, o aumento de temperatura de prensagem conduz a maiores velocidades de subida da temperatura e também a um patamar de temperatura mais elevado, junto à superfície. As diferenças de temperatura são mais nítidas nas camadas superficiais, o que pode ser o resultado da condução de calor ser o mecanismo mais importante e, por isso, o gradiente de temperatura nesta zona irá contribuir substancialmente para a transferência de calor. Um aumento de temperatura resulta num aumento da condutividade térmica e portanto na diminuição do número de Peclet (tab. 2.3.3). Nas camadas centrais, o aumento da temperatura com a temperatura de prensagem só se manifesta ao fim de cerca de 100 s, ou seja quando a onda térmica chega ao plano central. À medida que se aproxima o fim do ciclo as diferenças são cada vez mais importantes. A pressão do gás aumenta com o aumento da temperatura de prensagem, pois embora a quantidade de água que vai ser vaporizada seja a mesma, o vapor é produzido mais rapidamente do que é perdido pelos bordos do colchão, para o mesmo gradiente de pressão. Em relação ao teor de humidade da placa, o efeito da temperatura de prensagem manifesta-se mais no centro do que na superfície.

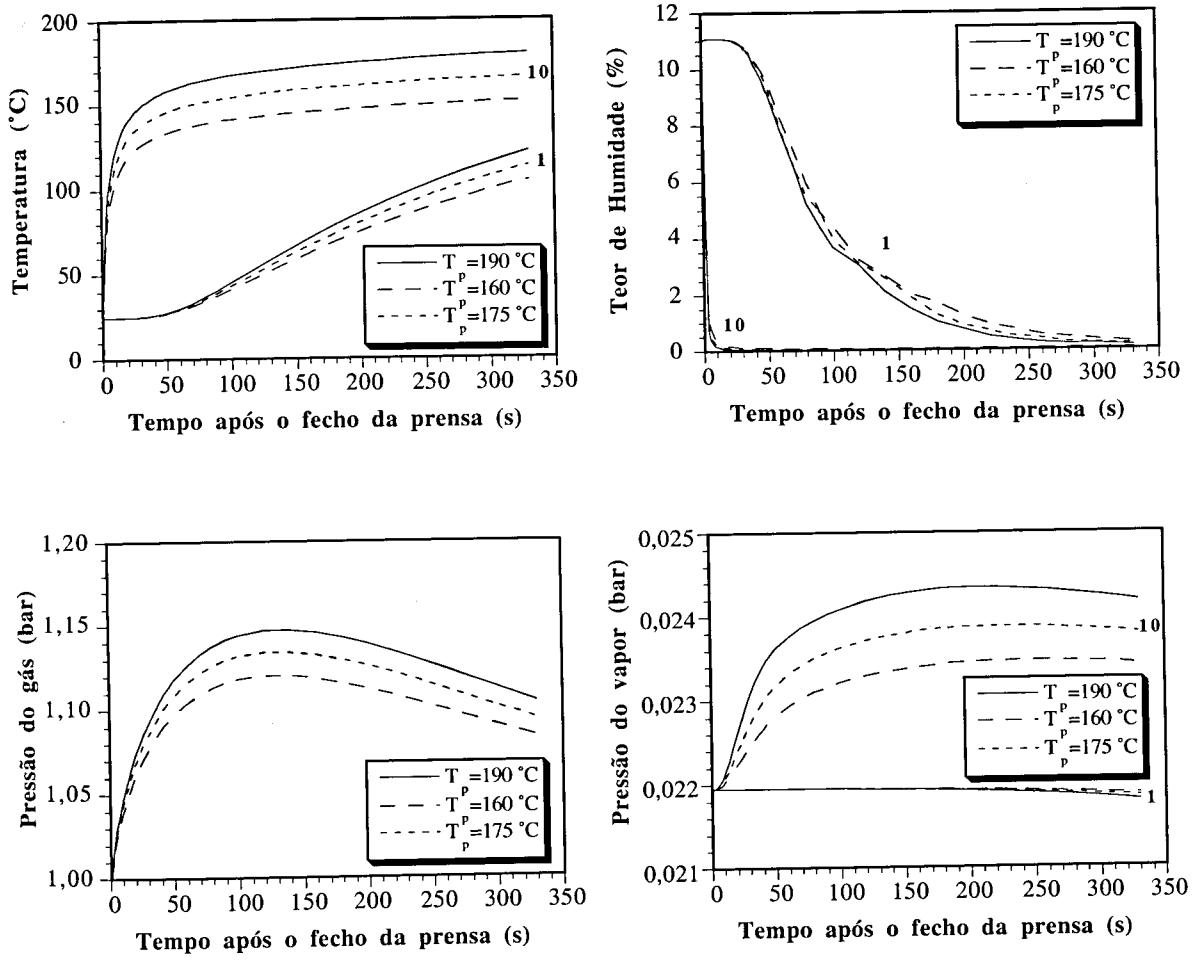


Figura 2.3.13 Evolução da temperatura, pressão do gás, teor de humidade e pressão parcial do vapor de água, no plano central da placa em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa), considerando três temperaturas de prensagem.

Uma vez que se admitiu equilíbrio instantâneo, a humidade relativa tem um comportamento análogo e portanto optou-se por apresentar a evolução da pressão parcial do vapor de água. Verifica-se um aumento da pressão parcial do vapor de água com a temperatura de prensagem, sobretudo no interior da placa, o que corresponde a uma secagem mais rápida. O aumento da temperatura origina um aumento da difusividade do vapor e portanto o fluxo de vapor por difusão em direcção ao centro será maior; o número de Fourier mássico assim o comprova.

3.3.3 Efeito da espessura da placa

Para estudar a influência da espessura do aglomerado, efectuaram-se simulações adicionais mantendo todas as condições de referência, excepto a espessura. Foram usados valores de 18, 15 e 12 mm. Na tabela 2.3.4 pode observar-se a variação dos parâmetros adimensionais em consequência da alteração da espessura da placa.

Tabela 2.3.4 Números adimensionais de referência para diferentes espessuras.

	L_z=18/2 mm	L_z=15/2 mm	L_z=12/2 mm
Nº de Fourier energético Fo_z	0,359	0,517	0,807
Nº de Peclet energético Pe_z	$0{,}150\times10^{-2}$	$0{,}104\times10^{-2}$	$0{,}668\times10^{-3}$
Nº de Fourier mássico Fo_{mz}	5,08	7,32	11,4
Nº de Peclet mássico Pe_{mz}	0,197	0,137	0,087
Permeabilidade relativa N_{pz}	324	467	730

No início do ciclo de prensagem a temperatura aumenta mais rapidamente para as placas mais finas e o patamar atingido é mais elevado. A influência deste parâmetro está mais evidenciada no centro da placa; quanto menor for a espessura, maior é a temperatura atingida. Portanto, para se atingir a temperatura necessária à cura da resina (cerca de 100 °C) no plano central, é necessário maior tempo de prensagem para as placas de maior espessura. A pressão do gás atingida é tanto maior quanto menor for a espessura. Como os percursos horizontais do vapor são os mesmos, pois o comprimento e a largura se mantêm, esta ocorrência pode ser atribuída à transferência de calor mais rápida em direcção ao centro, e portanto a uma vaporização de água mais rápida do que a perda de vapor pelos bordos da placa. Todas as curvas parecem tender para o mesmo valor de pressão do gás. Esta tendência é confirmada pela história da pressão parcial do vapor; inicialmente a pressão de vapor aumenta mais nas placas mais finas, mas a sua diminuição é também mais rápida, devido à existência de menor quantidade de água no interior da placa e de o gradiente de pressão de vapor de água ser maior. No início do ciclo, o gradiente de temperatura nas camadas superficiais é elevado, o que dá origem a uma elevada transferência de calor. À medida que o tempo passa, a transferência de massa torna-se significativa fazendo diminuir a pressão parcial do vapor. Pelo contrário, no centro da placa o gradiente de temperatura é pequeno e consequentemente todo o vapor produzido desloca-se para a periferia; a pressão parcial do vapor mantém-se estável. Na sequência deste raciocínio importa salientar que é junto à superfície que o teor de humidade diminui mais rapidamente, mas o efeito é mais importante no centro do colchão.

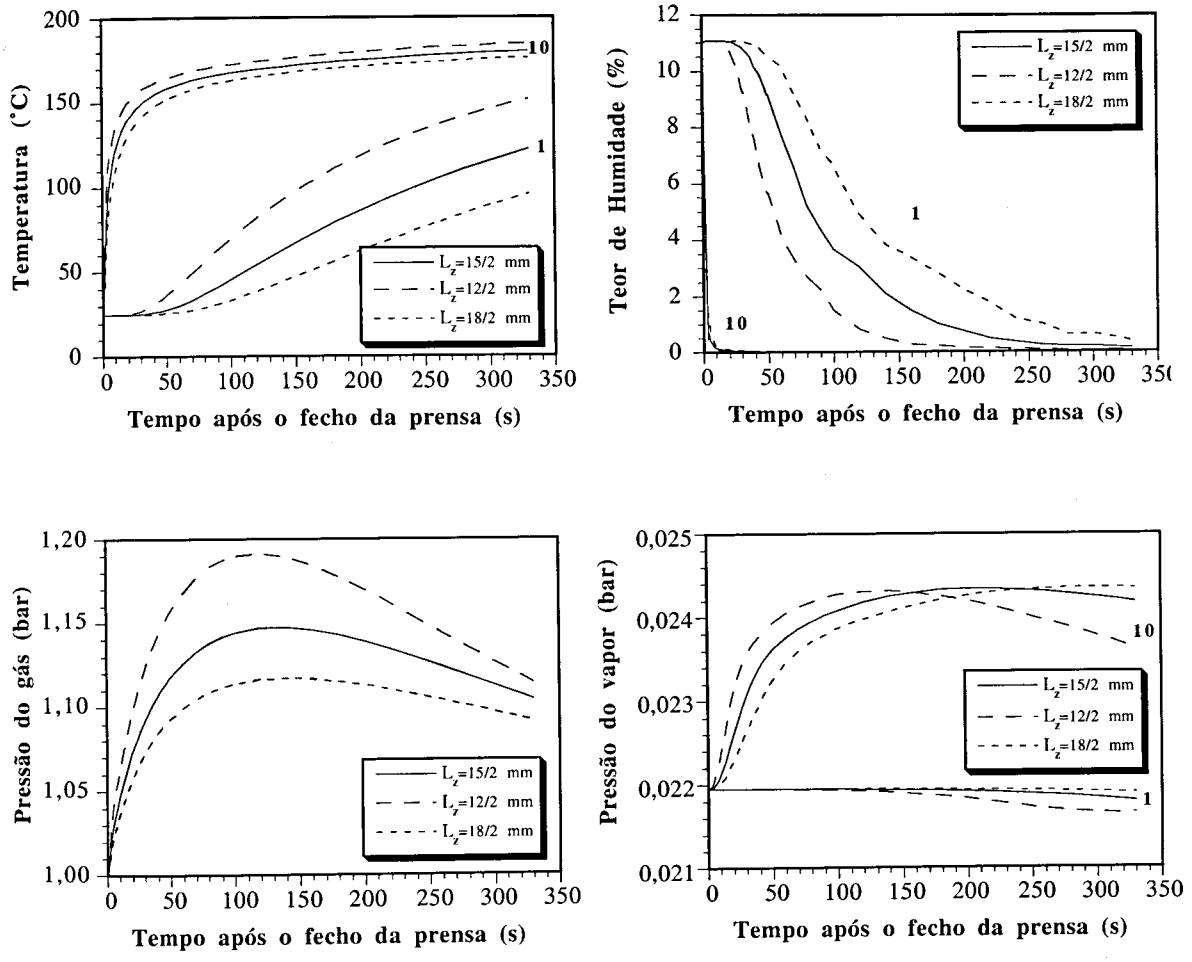


Figura 2.3.14 Evolução da temperatura, pressão do gás, teor de humidade e pressão parcial do vapor de água, no plano central da placa em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa), considerando placas com três espessuras diferentes.

O comportamento das variáveis do sistema face ao efeito da espessura é confirmado experimentalmente (Bolton *et al.*, 1989a e b). No entanto, os dados experimentais apresentados por estes autores apontam para um atraso considerável do aumento de pressão do gás para placas sucessivamente mais espessas. Este facto poderá ser atribuído aos fenómenos decorrentes da transferência de massa durante o fecho da prensa. No caso presente foi admitido fecho instantâneo.

3.3.4 Efeito da humidade inicial

Para avaliar o efeito da humidade inicial do colchão simulou-se a prensagem nas condições de referência, mas variando o teor de humidade inicial do colchão. Compararam-se com este caso duas situações: teor de humidade de 14 e 8%. Estes níveis foram escolhidos tendo em conta que, na prensagem do MDF, estes valores nunca são ultrapassados, uma vez que no processo de fabrico a secagem da fibra se processa após a adição de resina.

Como os números adimensionais que constam da tabela 2.3.5 se referem às condições de referência (valores das propriedades na fronteira) e estas são independentes da humidade inicial da madeira, os seus valores são iguais nos três casos.

Tabela 2.3.5 Números adimensionais de referência para diferentes humidades iniciais

	$H_i = 14\ \%$	$H_i = 11\ \%$	$H_i = 8\ \%$
Nº de Fourier energético Fo_z	0,517	0,517	0,517
Nº de Peclet energético Pe_z	$0{,}104 \times 10^{-2}$	$0{,}104 \times 10^{-2}$	$0{,}104 \times 10^{-2}$
Nº de Fourier mássico Fo_{mz}	7,32	7,32	7,32
Nº de Peclet mássico Pe_{mz}	0,137	0,137	0,137
Permeabilidade relativa N_{pz}	467	467	467

Para os níveis de humidade considerados, não se verificam variações significativas na evolução das variáveis do sistema, excepto para o teor de humidade. Este comportamento parece um pouco estranho, pois à primeira vista seria de esperar um aumento na pressão do gás devido à vaporização de maior quantidade de água.

Em relação à temperatura os dados experimentais existentes na literatura apontam para um aumento muito ligeiro da velocidade de subida da temperatura mas estes dados referem-se a diferenças de 5 %, no mínimo de humidade (Bolton *et al.*, 1989a). Kamke e Casey (1988) consideraram humidades de 6 e 15 % e embora os resultados sejam apresentados em paralelo não se constatam diferenças muito significativas para a temperatura. Pelo contrário, para a pressão do gás as diferenças já são apreciáveis. Os resultados previstos pelo presente modelo podem ser suportados pelo facto da porosidade considerada ser demasiado baixa e este parâmetro, assim como a permeabilidade, ter um efeito considerável sobre a evolução da pressão do gás.

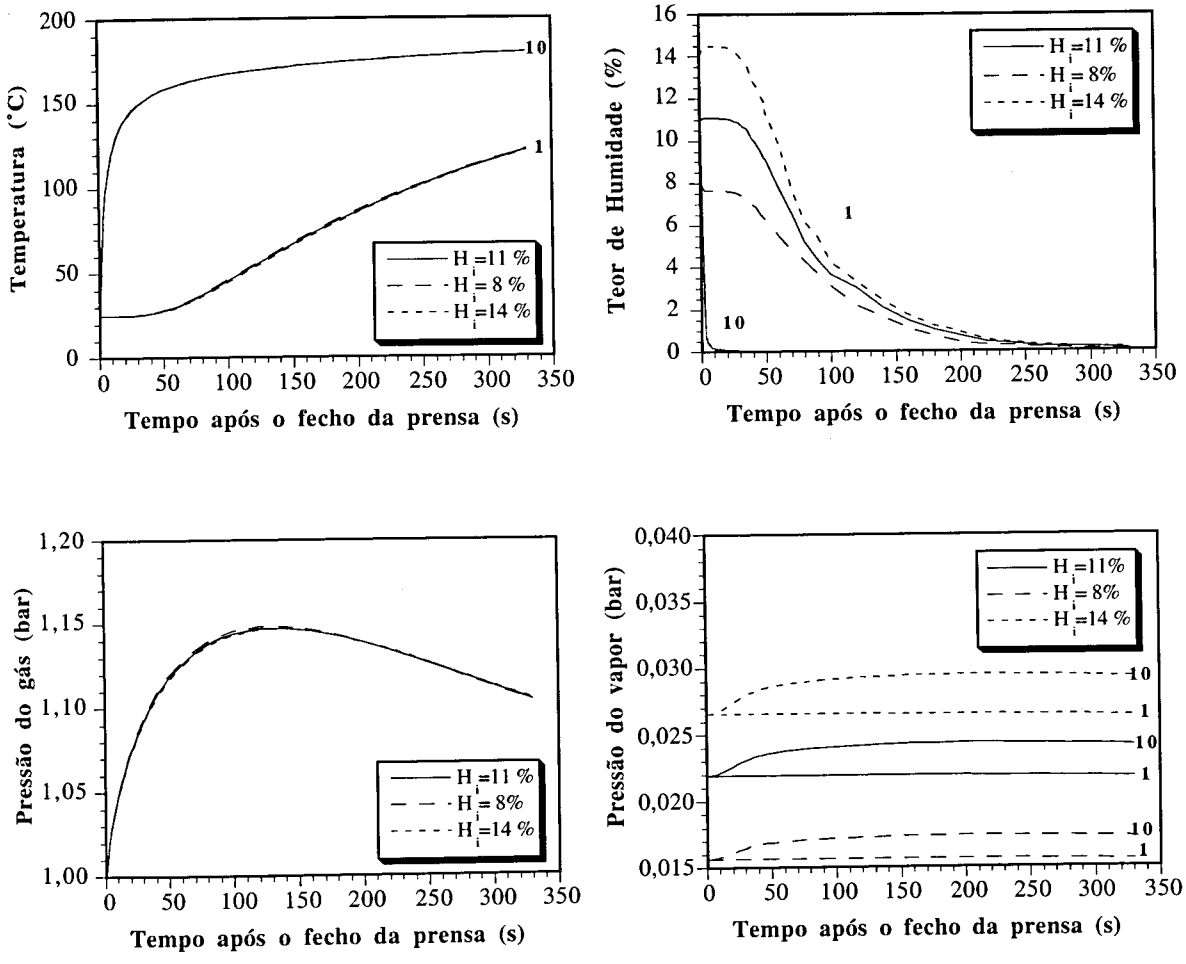


Figura 2.3.15 Evolução da temperatura, pressão do gás, teor de humidade e pressão parcial do vapor de água, no plano central da placa em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa), considerando três teores de humidade inicial do colchão.

3.3.5 Efeito da massa específica

O efeito da massa específica do colchão de fibras foi estudado comparando as simulações em que se considera as condições de referência, mas variando a massa específica. Consideraram-se três situações; massa específica igual ao valor de referência (750 kg/m^3) e igual a 650 e 850 kg/m^3. Da observação da tabela 2.3.6 verifica-se que há diferenças em todos os números adimensionais; a alteração desta propriedade terá repercussões noutras propriedades nomeadamente a condutividade, calor específico do sólido, permeabilidade e porosidade. O estudo deste efeito terá bastante importância na construção do modelo mecânico, como resultado dos fenómenos reológicos que ocorrem durante a densificação.

Tabela 2.3.6 Números adimensionais de referência para diferentes massa específicas.

	ρ_s=850 kg m^{-3}	ρ_s=750 kg m^{-3}	ρ_s=650 kg m^{-3}
Nº de Fourier energético Fo_z	0,510	0,517	0,526
Nº de Peclet energético Pe_z	0,932x10^{-3}	0,104x10^{-2}	0,118x10^{-2}
Nº de Fourier mássico Fo_{mz}	3,96	7,32	10,7
Nº de Peclet mássico Pe_{mz}	0,253	0,137	0,094
Permeabilidade relativa N_{pz}	404	467	685

Os resultados apresentados na figura 2.3.16 mostram que esta propriedade afecta muito pouco as histórias da temperatura e da humidade, só se verificando diferenças na camada central da placa. Bolton *et al.* (1989a) observaram experimentalmente pequenas variações da temperatura, mas os resultados previstos pelo modelo apontam para uma subida da temperatura no centro, que é tanto mais elevada quanto maior a massa específica. Estes resultados não são consistentes com a realidade, facto que atribuíram a erro cometido nas hipóteses do modelo. Esta inconsistência também foi verificada por estes autores para a humidade no interior da placa; os resultados experimentais mostravam um efeito pouco importante da massa específica, contrariamente ao previsto pelo modelo.

No caso presente, a massa específica tem uma influência apreciável sobre a pressão do gás, verificando-se que quanto maior é a densidade maior é o aumento da pressão. Estes resultados estão de acordo com os dados experimentais apresentados por Bolton *et al.* (1989a), e poderão reflectir a influência conjugada da massa específica na permeabilidade e na porosidade.

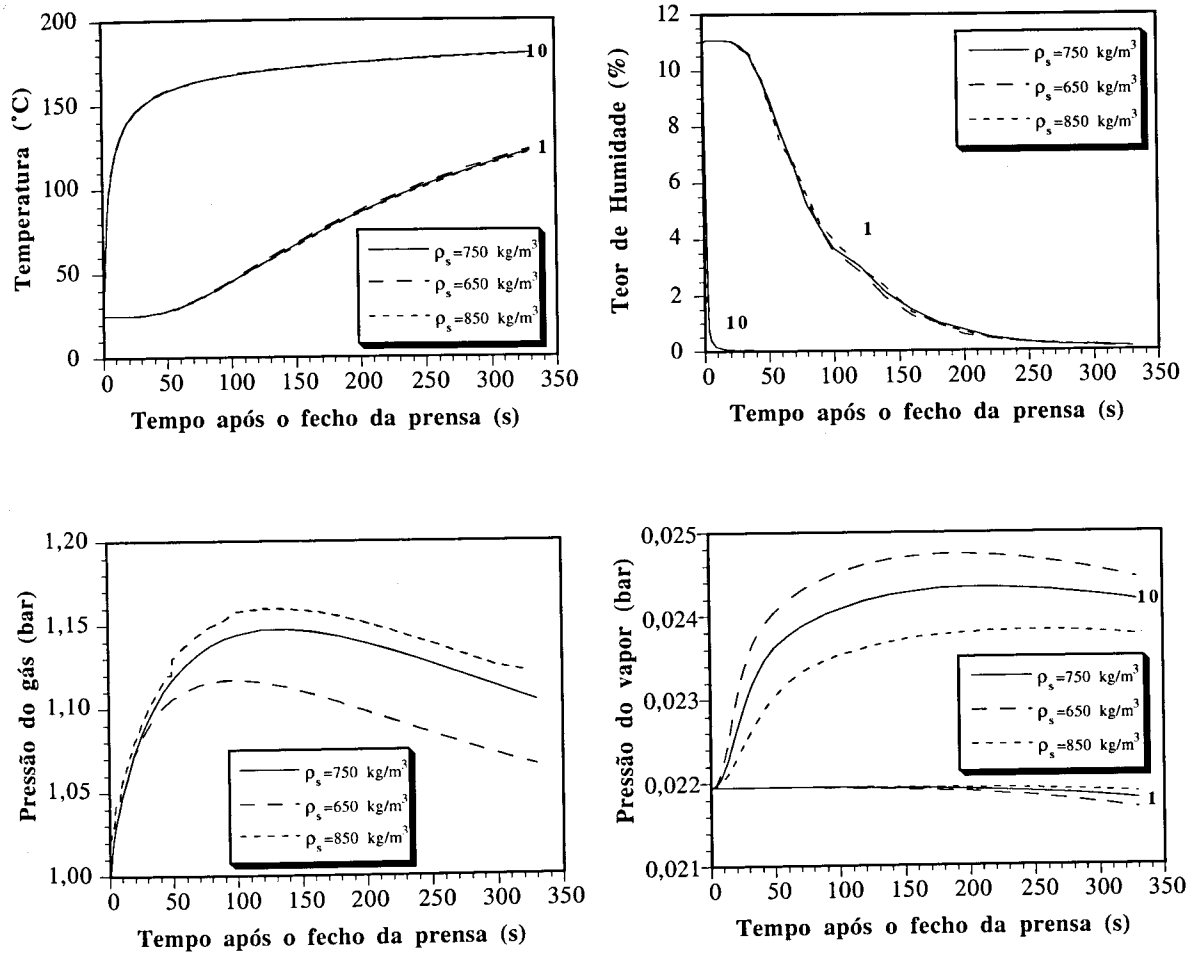


Figura 2.3.16 Evolução da temperatura, pressão do gás, teor de humidade e pressão parcial do vapor, no plano central da placa em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa), considerando três massas específicas finais para a placa.

De facto, confrontando com a placa de referência, na placa de menor densidade a permeabilidade relativa varia cerca do triplo do que na placa de maior densidade, sendo o valor máximo de pressão do gás atingido inversamente proporcional a esta variação. Para a pressão parcial do vapor de água, as variações ocorrem em sentido inverso. Junto à superfície não é tão marcante a diferença entre a placa de referência e a placa de maior densidade ou de menor densidade. Além disso, as razões entre os números de Fourier mássico para a placa de maior ou

menor densidade e a placa de referência são praticamente iguais, reflectindo estas diferenças a influência da massa específica na porosidade.

3.3.6 Efeito da permeabilidade

O efeito da permeabilidade foi estudado multiplicando a permeabilidade de referência por um factor igual a 0,5 e a 2, mantendo todas as outras condições nos valores de referência. Como se pode observar na tabela 2.3.7, esta alteração da permeabilidade só se manifesta na permeabilidade relativa, uma vez que esta propriedade não entra na definição dos outros parâmetros adimensionais.

Tabela 2.3.7 Números adimensionais de referência para diferentes permeabilidades.

	K_g	$K_g \times 0{,}5$	$K_g \times 2$
Nº de Fourier energético Fo_z	0,517	0,517	0,517
Nº de Peclet energético Pe_z	$0{,}104 \times 10^{-2}$	$0{,}104 \times 10^{-2}$	$0{,}104 \times 10^{-2}$
Nº de Fourier mássico Fo_{mz}	7,32	7,32	7,32
Nº de Peclet mássico Pe_{mz}	0,137	0,137	0,137
Permeabilidade relativa N_{pz}	467	234	934

Como foi mencionado anteriormente a massa específica tem uma grande influência na permeabilidade da placa. De facto a evolução das variáveis do sistema como resultado da alteração desta propriedade é semelhante à observada no estudo da massa específica, exceptuando a pressão parcial do vapor de água.

A permeabilidade não afecta quase nada a temperatura e a humidade da placa. Bolton e Humphrey (1996) apresentam a evolução da temperatura no interior dum aglomerado de partículas prevista pelo modelo de Humphrey e Bolton (1989a) para três situações em que multiplicaram a permeabilidade pelos mesmos factores considerados. Estes resultados mostram um ligeiro atraso na subida da temperatura em relação à placa de permeabilidade mais elevada, mas o valor máximo de temperatura atingido diminui com o aumento da permeabilidade. No caso presente, a pequena influência da permeabilidade na variação da temperatura e da humidade poderá indicar que a transferência de massa não é o fenómeno controlante.

Em relação à pressão do gás os resultados estão de acordo com os verificados no estudo do efeito da massa específica. Quanto maior for a permeabilidade menor é a pressão do gás, mas a diminuição não é proporcional à razão entre as permeabilidades.

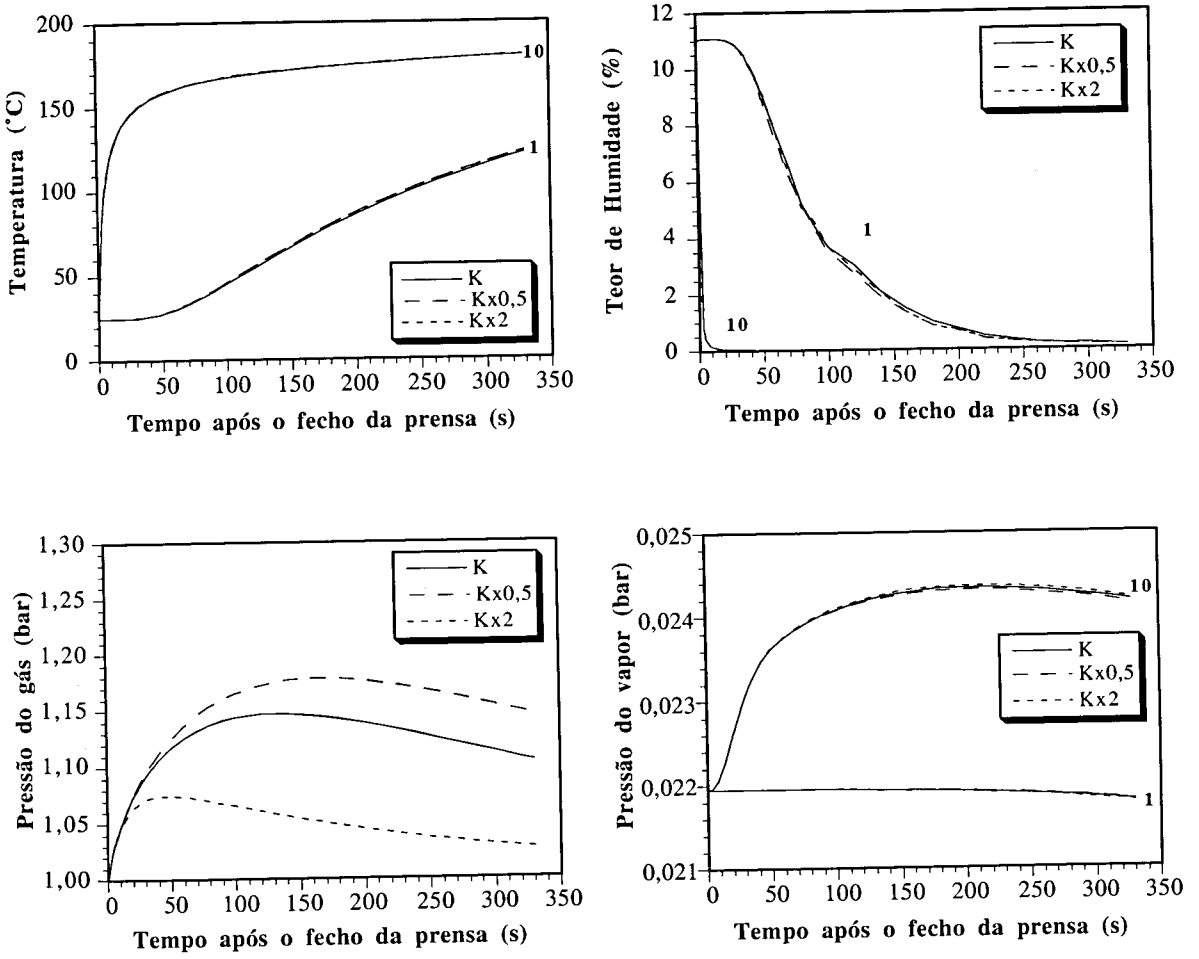


Figura 2.3.17 Evolução da temperatura, pressão do gás, teor de humidade e pressão parcial do vapor de água, no plano central da placa em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa), considerando três permeabilidades.

Numa placa de baixa permeabilidade, a velocidade da transferência de massa da superfície para o interior será mais baixa, mas por outro lado o fluxo de gás através dos bordos também será menor. A pressão parcial do vapor de água não é afectada pela permeabilidade, o que significa que a difusão na fase gasosa será o mecanismo controlante na transferência do vapor de água e portanto a evolução desta variável será sensível ao gradiente de concentração de vapor de água na fase gasosa e não da pressão total.

3.3.7 Efeito da porosidade

A análise de sensibilidade da porosidade é importante pois, durante a prensagem, esta propriedade vai diminuindo à medida que o colchão vai sendo comprimido e portanto os efeitos desta variação na transferência de massa e calor deverão ser avaliados convenientemente. A determinação experimental desta propriedade e da morfologia do colchão de fibras durante esta operação é muito dificultada pela opacidade dos materiais, elevadas pressões e impossibilidade de tirar amostras. Por outro lado, as propriedades mecânicas do material dependem bastante da densificação do colchão. Pelas razões apontadas compararam-se 3 níveis de porosidade, mantendo-se as outras condições constantes. A variação desta propriedade afecta sobretudo o número de Fourier mássico e a permeabilidade relativa (ver tab.2.3.8).

Tabela 2.3.8 Números adimensionais de referência para diferentes porosidades

	$\varepsilon = 0,23$	$\varepsilon = 0,33$	$\varepsilon = 0,53$
Nº de Fourier energético Fo_z	0,517	0,516	0,516
Nº de Peclet energético Pe_z	$0,104 \times 10^{-2}$	$0,104 \times 10^{-2}$	$0,104 \times 10^{-2}$
Nº de Fourier mássico Fo_{mz}	7,32	10,7	17,2
Nº de Peclet mássico Pe_{mz}	0,137	0,093	0,058
Permeabilidade relativa N_{pz}	467	319	198

Tal como foi observado para a massa específica e permeabilidade, a porosidade tem pouca influência sobre a temperatura e humidade o que parece indicar, tal como já foi referido, que a transferência de calor por condução é controlante.

No caso da pressão do gás verifica-se que quanto maior é a porosidade, maior é a pressão atingida. Este efeito da porosidade sobre a pressão do gás não está de acordo com o verificado com a massa específica. Na verdade um aumento de porosidade traduz-se numa diminuição da massa específica, e portanto, de acordo com a figura 2.3.16, deveria verificar-se uma diminuição da pressão do gás. Estes resultados poderão significar que a influência da massa específica na permeabilidade é mais importante. Um aumento de porosidade corresponde a um aumento de volume de vazios. Consequentemente e uma vez que se considera equilíbrio instantâneo, também aumenta a quantidade de água evaporada. Este argumento explica o comportamento da pressão de vapor. A subida da pressão do gás verifica-se mais tarde e atinge um patamar, tanto mais elevado quanto maior for a porosidade.

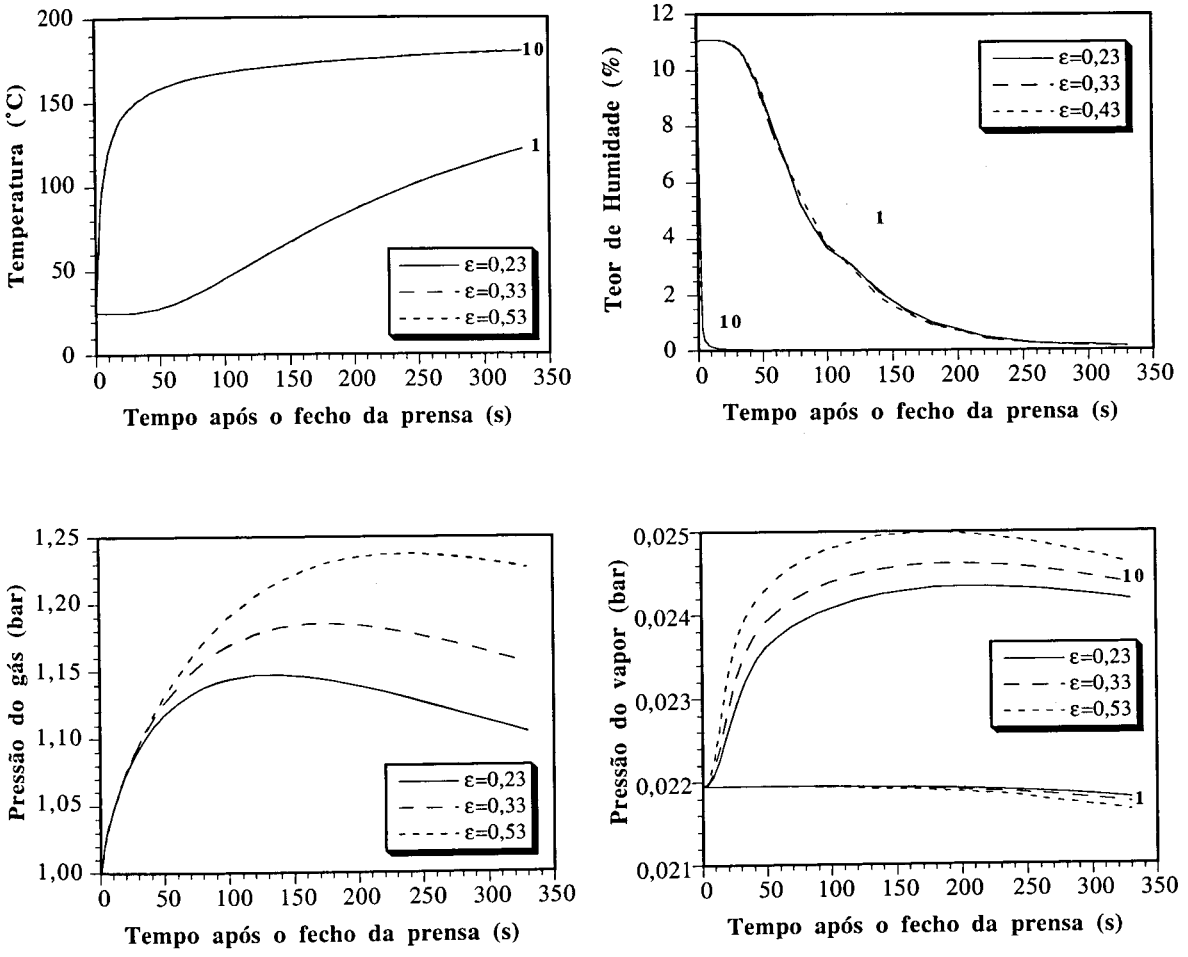


Figura 2.3.18 Evolução da temperatura, pressão do gás, teor de humidade e pressão parcial do vapor de água ao longo do eixo dos zz, no plano central da placa em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa), considerando três porosidades diferentes.

Um aumento da porosidade resulta num aumento da pressão do gás, cuja expansão térmica não é compensada por um aumento do fluxo de gás através dos bordos, uma vez que se fixou a permeabilidade.

O estudo do efeito da porosidade, mantendo a permeabilidade, não faz muito sentido em termos práticos, uma vez que na realidade um aumento de porosidade implica um aumento da permeabilidade. Na verdade, apenas se pretendia testar a resposta do sistema.

3.3.8 Efeito da difusividade do vapor de água

O efeito da difusividade do vapor de água foi estudado multiplicando a difusividade de referência por um factor igual a 10 e a 30, mantendo todas as outras condições nos valores de referência. Como foi referido no ponto 2.3.1 a difusividade efectiva depende bastante da massa específica, e portanto dependendo da massa específica esta propriedade de transporte poderá atingir valores na mesma gama dos que se pretende estudar neste ponto. Por esta razão e dado que o MDF é um corpo poroso, esta propriedade também dependerá da tortuosidade dos poros, ou seja da estrutura fibrosa. Por outro lado, este estudo fornecerá alguma informação acerca da importância da transferência de massa por difusão. Na tabela 2.3.9, onde são apresentados os números adimensionais considerados, verifica-se que a variação desta propriedade afecta sobretudo o número de Fourier e o número de Peclet mássicos.

Tabela 2.3.9 Números adimensionais de referência para diferentes porosidades

	D_v	$D_v \times 10$	$D_v \times 30$
Nº de Fourier energético Fo_z	0,517	0,517	0,517
Nº de Peclet energético Pe_z	$0{,}104 \times 10^{-2}$	$0{,}104 \times 10^{-2}$	$0{,}104 \times 10^{-2}$
Nº de Fourier mássico Fo_{mz}	7,32	73,2	219
Nº de Peclet mássico Pe_{mz}	0,137	0,014	0,005
Permeabilidade relativa N_{pz}	467	467	467

Como pode ser observado na figura 2.3.19, a variação da difusividade do vapor de água praticamente não causa alteração nas histórias da temperatura, humidade e pressão do gás. Pelo contrário, para a pressão parcial do vapor, verifica-se um aumento bastante significativo com o aumento da difusividade do vapor.

Como pode ser observado na tabela 2.3.9, um aumento da difusividade significa uma diminuição do número de Peclet mássico ou seja um aumento da dispersão, que é maior na direcção transversal que na direcção longitudinal. Embora se note um aumento bastante grande da pressão parcial do vapor de água nas camadas superficiais, no fim do ciclo de prensagem a diminuição da pressão parcial do vapor também é mais abrupta. No centro da placa, a pressão parcial do vapor de água diminui até meio do ciclo de prensagem, voltando depois a subir. Esta descida é mais rápida quanto maior a difusividade, enquanto que para as condições de referência a pressão parcial desce muito ligeiramente.

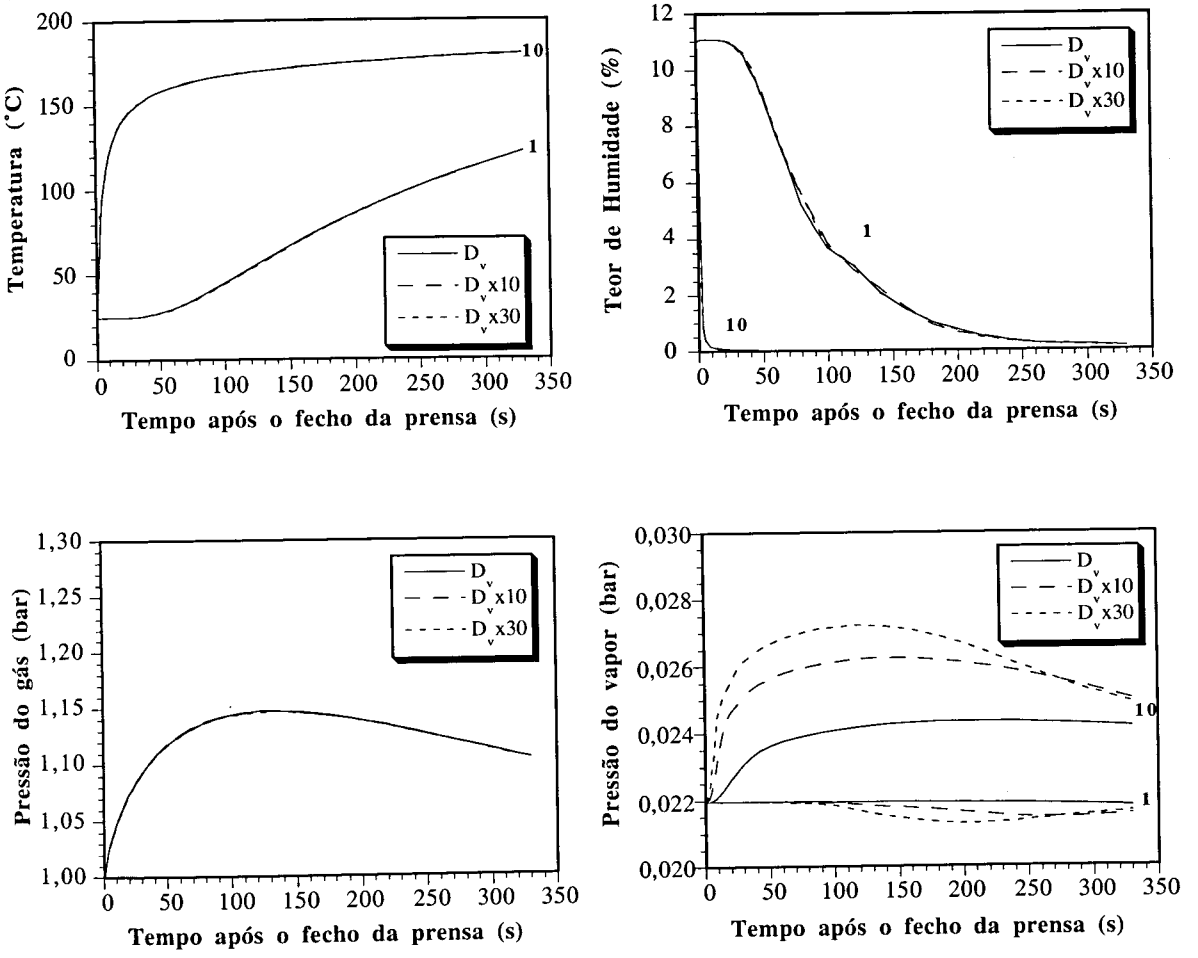


Figura 2.3.19 Evolução da temperatura, pressão do gás, teor de humidade e pressão parcial do vapor de água, no plano central da placa em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa), considerando três difusividades do vapor.

Estes resultados confirmam a ideia atrás transmitida de que a transferência de calor por condução seria controlante. Neste contexto, o aumento da pressão do gás dependerá mais do aumento da temperatura, do que do aumento da quantidade de água evaporada. A convecção de massa será também mais importante para a subida da temperatura, do que a difusão.

3.3.9 Efeito da condutividade térmica

Para avaliar o efeito da condutividade térmica do colchão simulou-se a prensagem nas condições de referência mas variando a condutividade térmica em 20 %, por excesso e por defeito. Como foi utilizada uma equação empírica para avaliar a condutividade térmica, torna-se importante esta análise de sensibilidade pois esta propriedade depende da densidade e também da temperatura e humidade. Na tabela 2.3.10 apresentam-se os números adimensionais considerados, variando a condutividade do aglomerado.

Tabela 2.3.10 Números adimensionais de referência para diferentes condutividades do aglomerado.

	k	k×0,8	k×1,2
Nº de Fourier energético Fo_z	0,517	0,413	0,620
Nº de Peclet energético Pe_z	$0{,}104\text{x}10^{-2}$	$0{,}130\text{x}10^{-2}$	$0{,}869\text{x}10^{-3}$
Nº de Fourier mássico Fo_{mz}	7,32	7,32	7,32
Nº de Peclet mássico Pe_{mz}	0,137	0,137	0,137
Permeabilidade relativa N_{pz}	467	467	467

A observação da figura 2.3.20 permite concluir que a influência da condutividade térmica é considerável em todas as variáveis do sistema.

No caso da temperatura, verifica-se que a condutividade térmica afecta sobretudo as camadas centrais do colchão. Quanto maior a condutividade térmica, maior é a subida da temperatura, ou seja o calor chega mais rapidamente ao centro da placa. Por outro lado, aumentando a condutividade aumenta o transporte por condução em relação ao calor acumulado, como o comprova o número de Fourier (a influência da temperatura no calor específico não é significativa). Quando se estudou o efeito da temperatura de prensagem, verificou-se que o efeito era mais pronunciado na superfície do que no centro da placa, uma vez que a condutividade térmica apenas variou ligeiramente como resultado da variação de temperatura. Tal como foi mencionado na análise da influência da temperatura de prensagem, a condução de calor será o mecanismo mais importante.

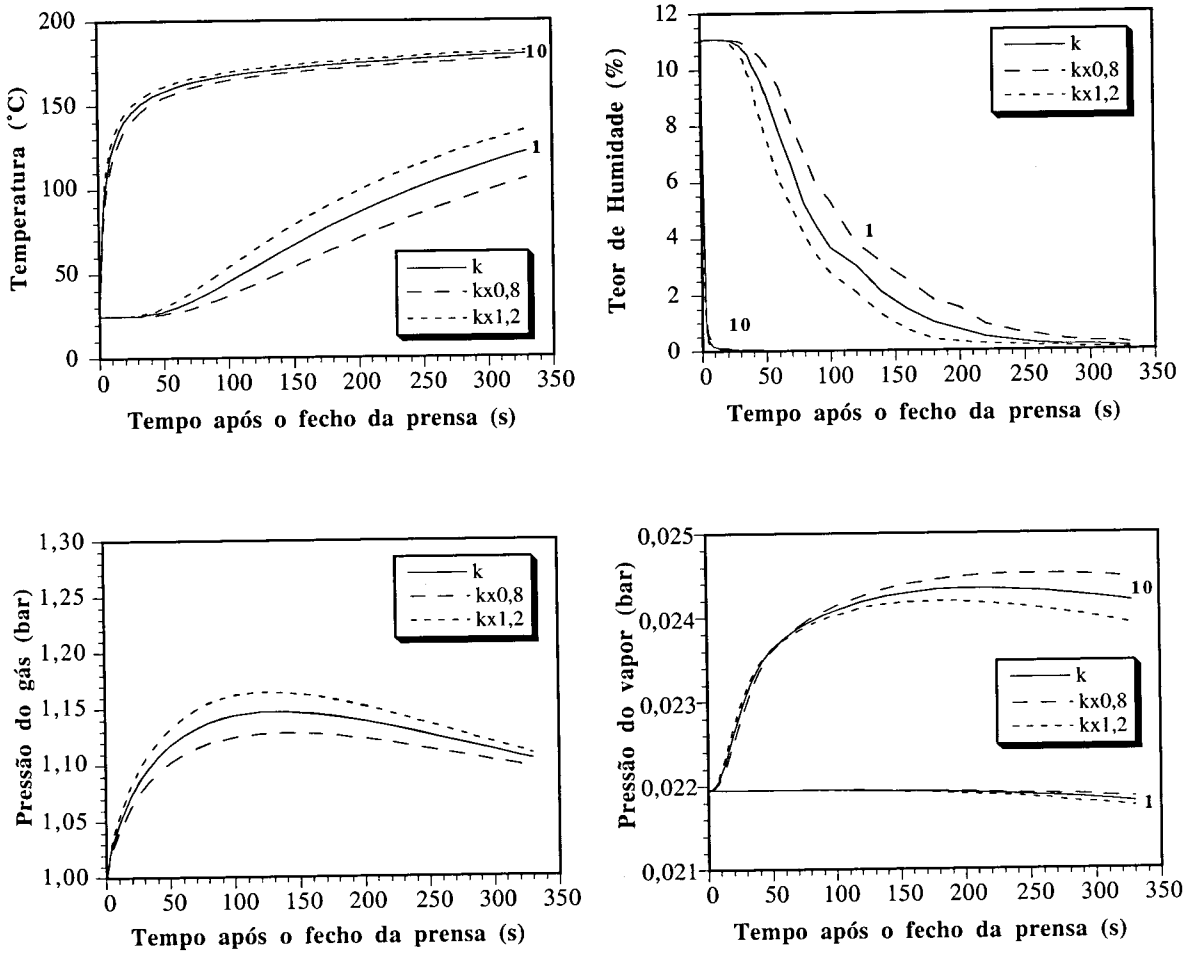


Figura 2.3.20 Evolução da temperatura, pressão do gás, teor de humidade e pressão parcial do vapor de água, no plano central da placa em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa), considerando três condutividades da placa.

A pressão do gás aumenta mais rapidamente para valores mais elevados de condutividade térmica, o que significa que se produz vapor mais rapidamente do que é perdido pelos bordos do colchão. Portanto o colchão seca mais rapidamente quanto maior for a condutividade, como o confirma a história do teor de humidade do aglomerado.

Em relação à pressão parcial o efeito da condutividade só é visível quase no fim do ciclo de prensagem no centro do colchão. Obviamente este efeito não é tão pronunciado como o da temperatura de prensagem. Portanto o aumento da pressão parcial do vapor só se verifica quando a onda térmica chega ao centro do painel.

3.4 Conclusões

A evolução das variáveis dependentes com o tempo e os perfis horizontais e verticais estão de acordo, qualitativamente, com os resultados previstos por outros modelos (Humphrey e Bolton, 1989a; Bolton *et al*, 1989a) e dados experimentais (Kamke e Casey, 1988; Humphrey e Bolton, 1989b).

A subida da temperatura é maior nas camadas superficiais, pois a temperatura do interior é menos afectada pela temperatura dos pratos. No centro da placa, a transferência de calor por condução é menos importante do que por convecção. A variação de temperatura atinge quase um patamar quando o fluxo de vapor para o interior é menor que o fluxo lateral em direcção aos bordos nas camadas superficiais, o que implica uma diminuição da pressão do gás. Portanto, a velocidade de libertação da água atinge um máximo no início do patamar de temperatura.

Embora Humphrey e Bolton (1989a) tenham assumido que o vapor era o único gás presente no colchão, constata-se a mesma evolução qualitativa da pressão do gás. No caso duma prensa industrial (Humphrey e Bolton, 1989b), apenas se pode afirmar que o nível de pressão do gás é da mesma ordem de grandeza, mas não é possível comparar estes resultados de uma forma quantitativa, uma vez que as condições de prensagem são bastante diferentes.

Tendo em conta a hipótese efectuada de que a água ligada está em equilíbrio com o seu vapor nos vazios, a evolução da humidade relativa da fase gasosa é semelhante à do teor de humidade das fibras, tal como se verificou no modelo unidimensional. A modelização destas variáveis é muito importante para o melhoramento da estabilidade dimensional do painel, uma vez que é difícil medir experimentalmente a evolução destas variáveis durante a prensagem.

Durante o tempo de residência do colchão na prensa, os gradientes horizontais persistem ao longo de quase todo o plano central da placa. Para a temperatura, o perfil horizontal é constante em todo o plano central, o que significa que a transferência de calor na direcção horizontal é menos importante do que na direcção vertical. No caso dos perfis de pressão do gás o comportamento é oposto; a transferência de massa é mais importante na direcção horizontal do que na direcção vertical, pois nesta direcção os perfis são praticamente horizontais em toda a extensão do plano central da placa.

No fim do ciclo de prensagem, a temperatura no centro do colchão é superior a 100 °C, o que vai permitir a cura da resina de ureia-formaldeído e portanto o desenvolvimento da resistência interna.

A análise da influência das condições de prensagem nas variáveis do sistema é muito importante para tomar decisões de manipulação das variáveis do processo e permitir uma programação eficiente do ciclo de prensagem. Foi estudada a influência da temperatura de prensagem, espessura da placa, massa específica e humidade inicial.

Das condições analisadas é a espessura que tem maior impacto sobre as variáveis do sistema: nas placas mais finas atinge-se mais rapidamente a temperatura necessária à cura da resina e a secagem do colchão é bastante mais rápida. Em contrapartida, a pressão aumenta mais rapidamente nas placas menos espessas. O efeito da temperatura de prensagem na temperatura do colchão é mais pronunciada nas camadas superficiais. Nas camadas centrais, o aumento da temperatura com a temperatura de prensagem só se verifica, quando a onda térmica chega ao plano central. O estudo do efeito da massa específica terá bastante importância na construção do modelo mecânico, como resultado dos fenómenos reológicos que ocorrem durante a densificação. Os resultados obtidos para esta propriedade estão de acordo com os dados experimentais existentes na literatura. Um aumento da massa específica, ou seja de uma maior compactação, conduz a um aumento da pressão do gás no colchão, devido à influência conjugada da permeabilidade e da porosidade, ou seja da estrutura do colchão.

O efeito destas condições na evolução das diversas variáveis do ciclo de prensagem está de acordo, em termos qualitativos com os dados experimentais existentes na literatura (Bolton *et al.*, 1989a; Bolton et *al.*, 1989b; Kamke e Casey, 1988), excepto no caso da humidade inicial em que o efeito sobre a temperatura e pressão do gás era mais pronunciado.

O estudo de sensibilidade da placa às propriedades como a permeabilidade, difusividade e condutividade térmica foi realizado isoladamente, ou seja alterou-se o valor da propriedade em estudo para um valor abaixo e acima dos valores de referência. A condutividade térmica tem uma influência considerável sobre o comportamento do sistema o que confirma o facto de a transferência de calor por condução é controlante. A permeabilidade afecta sobretudo a pressão do gás uma vez que influencia o fluxo de gás através dos bordos da placa. A difusividade do vapor só tem um efeito apreciável sobre a pressão parcial do gás e a secagem da placa não é muito afectada. Estes resultados indicam que o aumento da pressão do gás dependerá mais do aumento da temperatura do que do aumento da água evaporada.

4. MODELO BIDIMENSIONAL

4.1 Descrição do modelo

O modelo tridimensional (3D) apresentado é importante como instrumento de aprendizagem, embora a sua complexidade não permita a obtenção de resposta em tempo útil para controlo, pois exige um grande esforço em termos computacionais. Por outro lado, a integração dos fenómenos mecânicos e da polimerização da resina num modelo global vai aumentar a sua complexidade pelo que seria sensato simplificar o problema reduzindo a sua dimensão. Considerou-se então a modelização de um painel cilíndrico e portanto do ponto de vista da simulação, o modelo será efectivamente bidimensional (2D). Os pressupostos de base considerados anteriormente são os mesmos e portanto trata-se de um modelo de transferência simultânea de calor e de massa.

a. A placa é circular, admitindo-se simetria cilíndrica. Portanto só haverá escoamento radial e vertical; em cada anel não serão gerados gradientes, uma vez que os anéis são concêntricos.

i. As propriedades físicas em determinada posição do colchão dependem da temperatura, do teor de humidade e pressão do vapor nessa posição. As propriedades de transporte dependem das propriedades físicas, sendo por isso dependentes do tempo e do espaço. Na mesma posição vertical, as propriedades são iguais ao longo do mesmo raio. Consideram-se as mesmas correlações que no modelo tridimensional para a direcção horizontal (uma vez que foi considerado que as propriedades eram iguais no mesmo plano horizontal, na direcção do comprimento e da largura).

j. Os mecanismos de transferência de massa e calor são:
   - Condução entre os pratos aquecidos e a camada central.
   - Mudança da água da fase adsorvida para a fase de vapor.
   - Convecção de calor e de massa: o calor transferido para o colchão vai originar a vaporização da humidade, aumentando a pressão total do gás na superfície. O gradiente de pressão resultante entre a superfície e o interior do colchão origina um fluxo de calor e de vapor para o interior. Estabelece-se então uma diferença de pressões positiva entre o interior e os bordos, o que provoca o escoamento de uma mistura de ar e de vapor de água através dos bordos do colchão.

No modelo tridimensional, tal como no modelo simplificado, consideram-se quatro variáveis dependentes (temperatura, pressão do vapor de água, pressão do gás e teor de humidade do colchão) e quatro equações: duas equações de conservação da massa (uma para a mistura gasosa e outra para o vapor de água), uma equação de balanço energético e uma equação de equilíbrio que representa a isotérmica de adsorção de humidade.

De forma a simplificar o modelo assume-se também simetria cilíndrica e vertical. Esta simplificação implica também que todos as faces laterais estarão sujeitas às mesmas condições fronteira. Desta forma será modelizada a metade superior da placa. Na figura 2.4.1 apresenta-se esquematicamente e em paralelo a placa paralelepipédica (modelo 3D) e a placa cilíndrica (modelo 2D). Nesta abordagem não é possível simular as condições fronteira associadas aos vértices da placa. Com o intuito de se comparar os dois modelos, considerou-se duas placas circulares: uma inscrita e outra circunscrita na placa rectangular.

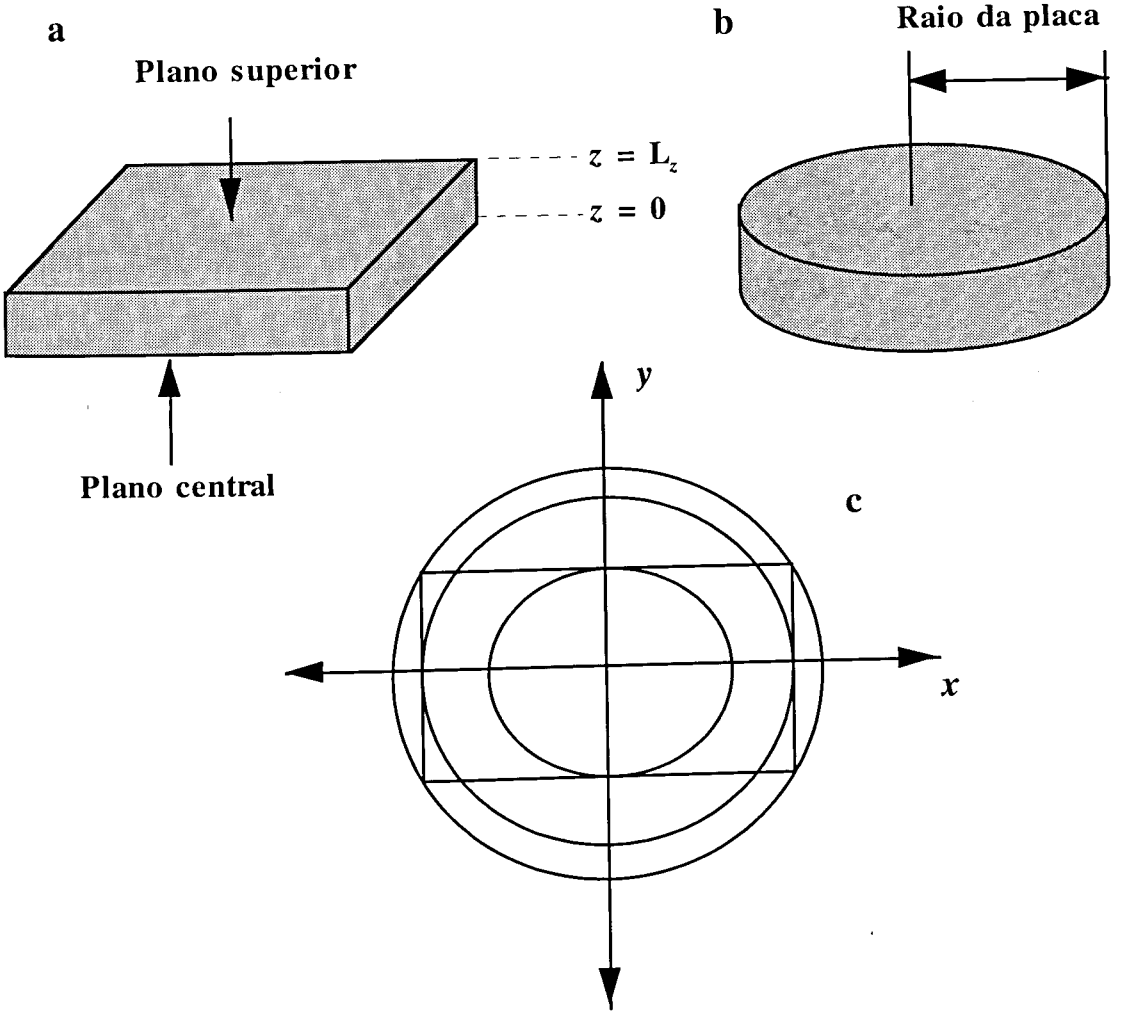


Figura 2.4.1 a. Modelo paralelepipédico (3D); b. modelo cilíndrico (2D); c. comparação entre as placas rectangulares e circulares, assim como os valores limite usados.

Tal como foi efectuado para os modelos anteriores, antes de se apresentar as equações de balanço do modelo, apresentam-se as diversas variáveis, propriedades físicas e de transporte e parâmetros adimensionais do modelo. As coordenadas espaciais R e Z representam as posições no colchão contadas a partir de centro da placa e são normalizadas pela metade do raio e da espessura do colchão, respectivamente. O tempo é normalizado pelo tempo do ciclo de prensagem. As variáveis dependentes, propriedades físicas são normalizadas da mesma forma que no modelo anterior; considera-se ainda o factor de forma R_r definido como a razão entre as dimensões na direcção z e na direcção r.

$$R = \frac{r}{L_r} \qquad Z = \frac{z}{L_z}$$

$$R_r = \frac{L_z}{L_r} \qquad \theta = \frac{t}{\tau}$$

$$T = \frac{T - T_\infty}{T_0 - T_\infty} \qquad P = \frac{P}{P_0} \qquad P_v = \frac{P_v}{P_0}$$

$$\rho_g = \frac{\rho_g}{\rho_{g0}} \qquad C_p = \frac{C_p}{C_{p0}} \qquad C_{pg} = \frac{C_{pg}}{C_{pg0}}$$

$$k_r = \frac{k_r}{k_{0z}} \qquad k_z = \frac{k_z}{k_{0z}}$$

$$v_{gr} = \frac{v_{gr}}{v_{g0z}} \qquad v_{gz} = \frac{v_{gz}}{v_{g0z}}$$

$$D_{vr} = \frac{D_{vr}}{D_{v0z}} \qquad D_{vz} = \frac{D_{vz}}{D_{v0z}}$$

$$K_{gr} = \frac{K_{gr}}{K_{g0z}} \qquad K_{gz} = \frac{K_{gz}}{K_{g0z}}$$

$$\mu_g = \frac{\mu_g}{\mu_{g0}}$$

Os números adimensionais são os seguintes:

$$Fo_z = \frac{\tau k_{0z}}{\rho_s C_{p0} L_z^2} \qquad Fo_r = R_r^2 Fo_z$$

$$Pe_z = \frac{\rho_{g0} C_{pg0} v_{g0z} L_z}{k_{0z}} \qquad Pe_r = \frac{Pe_z}{R_r}$$

$$Fo_{mz} = \frac{\varepsilon D_{v0z}\tau}{L_z^2} \qquad Fo_{mr} = R_r^2 Fo_{mz}$$

$$Pe_{mz} = \frac{v_{g0}L_z}{\varepsilon D_{v0z}} \qquad Pe_{mr} = \frac{Pe_{mz}}{R_r}$$

$$N_{pz} = \frac{P_0 K_{g0z}\tau}{\varepsilon\mu_{g0}L_z^2} \qquad N_{pr} = R_r^2 N_{pz}$$

As velocidades do gás para cada uma das direcções são calculadas usando a lei de D'Arcy, tal como no modelo unidimensional:

$$v_{gr} = -\frac{K_{gr}}{\mu_g}\frac{\partial P}{\partial r} \qquad v_{gz} = -\frac{K_{gz}}{\mu_g}\frac{\partial P}{\partial z}$$

As equações na forma adimensional são as seguintes:

Balanço energético:

$$\frac{\partial T}{\partial \theta} = -\frac{Fo_r}{C_p}\left[\frac{R_r^2}{R}\frac{\partial(R\varphi_{tr})}{\partial R} + \frac{\partial \varphi_{tz}}{\partial Z}\right] - \frac{\dot{m}(\lambda + Q_l)\tau}{\rho_s C_p C_{p0}(T_0 - T_\infty)}$$

$$\varphi_{tr} = -k_r\frac{\partial T}{\partial R} + \frac{Pe_z}{R_r}\rho_g C_{pg} v_{gr}\left(T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right)$$

$$\varphi_{tz} = -k_z\frac{\partial T}{\partial Z} + Pe_z\rho_g C_{pg} v_{gz}\left(T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right)$$

(2.4.1)

CI $T(R,Z,0) = 0$ (2.4.2)

CF $\left.\frac{\partial T}{\partial R}\right|_{R=0} = 0 \qquad \left.\frac{\partial T}{\partial Z}\right|_{Z=0} = 0$

$T(R,1,\theta) = 1$

$T(1,Z,\theta) = 0$

(2.4.3)

Balanço mássico (vapor de água)

$$\dot{m} = \frac{\rho_{v_0} Fo_{mz}}{\tau}\left[\frac{R_r^{\,2}}{R}\frac{\partial(R\varphi_{vr})}{\partial R} + \frac{\partial \varphi_{vz}}{\partial Z}\right]$$

$$\varphi_{vr} = -D_{vr}\frac{\partial}{\partial R}\left(\frac{P_v}{T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}}\right) + \frac{Pe_{mz}}{R_r} v_{gr}\left(\frac{P_v}{T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}}\right)$$

$$\varphi_{vz} = -D_{vz}\frac{\partial}{\partial Z}\left(\frac{P_v}{T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}}\right) + Pe_{mz} v_{gz}\left(\frac{P_v}{T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}}\right) \qquad (2.4.4)$$

$$\rho_s \frac{\partial P_v}{\partial \theta}\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial HR}\right)_T \frac{P_0}{P_{sat}\tau} = -\dot{m} \qquad \text{sendo} \quad HR = \frac{P_v}{P_{sat}} \qquad (2.4.5)$$

CI $\quad P_v(R,Z,0) = P_v\left(\mathcal{H} = \mathcal{H}_i; T = 0\right)$ (2.4.6)

CF

$$\left.\frac{\partial P_v}{\partial R}\right|_{R=0} = 0 \qquad \left.\frac{\partial P_v}{\partial Z}\right|_{Z=0} = 0$$

$$P_v(1,Z,\theta) = P_v\left(\mathcal{H} = \mathcal{H}_i; T = 0\right)$$

$$\left.\frac{\partial P_v}{\partial Z}\right|_{Z=1} = 0 \qquad (2.4.7)$$

Balanço mássico (gás:vapor de água+ar)

$$\frac{\partial P}{\partial \theta} = -N_{pz}\left[\frac{R_r^{\,2}}{R}\frac{\partial(R\varphi_{gx})}{\partial R} + \frac{\partial \varphi_{gz}}{\partial Z}\right]\left(T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right) + \frac{\dot{m}\tau}{\varepsilon\rho_0}\left(T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right) + \frac{P}{\left(T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right)}\frac{\partial T}{\partial \theta}$$

$$\varphi_{gr} = -\frac{K_{gr}}{\mu_g}\frac{P}{\left(T+\frac{T_\infty}{T_0-T_\infty}\right)}\frac{\partial P}{\partial R}$$

$$\varphi_{gz} = -\frac{K_{gz}}{\mu_g}\frac{P}{\left(T+\frac{T_\infty}{T_0-T_\infty}\right)}\frac{\partial P}{\partial Z} \qquad (2.4.8)$$

CI $$P(R,Z,0) = \frac{P_\infty}{P_0} \qquad (2.4.9)$$

CF $$\left.\frac{\partial P}{\partial R}\right|_{R=0} = 0 \qquad \left.\frac{\partial P}{\partial Z}\right|_{Z=0} = 0$$

$$P(1,Z,\theta) = \frac{P_\infty}{P_0}$$

$$\left.\frac{\partial P}{\partial Z}\right|_{Z=1} = 0 \qquad (2.4.10)$$

4.2 Solução Numérica

O sistema resultante para o modelo 2D contém três equações de derivadas parciais de segunda ordem e uma equação de equilíbrio. A discretização das variáveis terá de seguir apenas duas dimensões: a direcção do raio e a direcção vertical (espessura da placa).

Foi seguida a mesma abordagem que no modelo 3D para o tratamento numérico deste problema. Utilizou-se um esquema de diferenças finitas para a discretização das variáveis no espaço e o sistema de EDO's resultante é resolvido utilizando um integrador baseado no método de Gear (Hindmarsh, 1983). Neste caso, o volume de controlo consiste em anéis concêntricos; a grelha de discretização segue na horizontal a direcção do raio como se representado na figura 2.4.2. Nos balanços foram tomadas em conta as áreas internas e externas do anel.

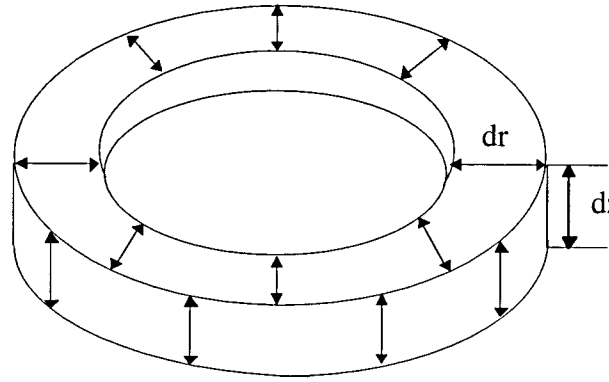


Figura 2.4.2: Volume de controlo do modelo 2D.

No que se refere ao estabelecimento dos pontos de discretização, seguiu-se o mesmo procedimento que no modelo anterior, ou seja os pontos não coincidem com as fronteiras, o que permite resolver a inconsistência das condições fronteira nas arestas da placa, caso contrário teria que se considerar os casos particulares (3 superfícies e 2 arestas). A simulação é realizada sobre metade da placa e foram considerados 10 pontos de discretização, igualmente espaçados em cada direcção.

O sistema *stiff* resultante foi integrado utilizando usando a biblioteca de funções LSODES. Os parâmetros da LSODES foram escolhidos de acordo com as instruções do manual, considerando-se um erro relativo de $1x10^{-4}$ e um erro absoluto de $1x10^{-6}$.

Foi elaborado um programa partindo do caso anterior (modelo 3D) que utiliza as mesmas funções de cálculo para as diversas propriedades e também para a isotérmica de adsorção. As propriedades na direcção radial correspondem às propriedades ao longo do eixo dos xx no modelo 3D. No interior de cada volume de controlo as propriedades são constantes.

O tempo de CPU típico para a resolução deste problema é cerca 10 vezes menor que o do modelo 3D.

4.3 Simulação da prensagem do MDF usando o modelo bidimensional

Com o objectivo de comparar o modelo 2D com o modelo 3D foram realizadas várias simulações cujos parâmetros se apresentam nas tabelas seguintes. Para se poderem comparar os perfis ao longo do comprimento, largura e diagonal consideraram-se três placas com secção secção transversal circular (como foi ilustrado na figura 2.4.1): duas inscritas na placa de secção transversal rectangular, com raios iguais a metade do comprimento e metade da largura; uma circunscrita com raio igual a metade do comprimento da diagonal (ver tabela 2.4.2).

Serão apresentadas as histórias das variáveis do sistema, no plano central destas placas e ainda os perfis a partir do centro e ao longo da diagonal da placa paralelepipédica e do raio correspondente da placa circular.

Tabela 2.4.1 Condições operatórias de prensagem e propriedades típicas consideradas nas simulações

Tempo total do ciclo de prensagem	$\tau = 330$ s
Temperatura dos pratos da prensa	$T_p = 190\,^{\circ}C$
Temperatura ambiente	$T_\infty = 25\,^{\circ}C$
Pressão ambiente	$P_\infty = 1$ bar
Humidade inicial	$\mathcal{H}_i = 11\,\%$
Massa específica final (6% de humidade)	$\rho_s = 750\ \mathrm{kg\,m^{-3}}$
Teor de resina	$y_r = 8{,}5\,\%$

Tabela 2.4.2 Dimensões das placas paralelepipédica e cilíndrica

Placa Rectangular	Placa cilíndrica I	Placa cilíndrica II	Placa cilíndrica III
$L_x = 8{,}44/2$ m $L_y = 2{,}44/2$ m	$L_r = L_x$	$L_r = L_y$	$L_r = \sqrt{L_x^2 + L_y^2}$
$L_z = 15/2$ mm	$L_z = 15/2$ mm	$L_z = 15/2$ mm	$L_z = 15/2$ mm

Na tabela 2.4.3 apresenta-se a razão entre os números adimensionais nas condições de referência (condições fronteira) na direcção radial e na direcção vertical (eixo dos zz) para as três placas cilíndricas cujas dimensões foram apresentadas na tabela 2.4.2. Para a placa

paralelepipédica os valores na direcção do eixo dos xx coincidem com os da placa cilíndrica I, enquanto que os valores na direcção do eixo dos yy coincidem com os da placa cilíndrica II.

Tabela 2.4.3 Razão entre os números adimensionais de referência na direcção radial e na direcção vertical

	Placa cilíndrica I	Placa cilíndrica II	Placa cilíndrica III
Nº de Fourier energético ($Fo \times 10^6$)	3,2	38	2,9
Nº de Peclet energético (Pe)	562	162	585
Nº de Fourier mássico ($Fo_m \times 10^6$)	3,2	38	2,9
Nº de Peclet mássico (Pe_m)	562	162	585
Permeabilidade relativa ($N_p \times 10^6$)	3,2	38	2,9

As figuras 2.4.3 a 2.4.6 ilustram a evolução da temperatura, pressão do gás, humidade e pressão parcial do vapor de água no plano central das placas (secção transversal rectangular e circular com raio igual a metade do comprimento da diagonal) em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, considerando várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa).

Os resultados patentes nestas figuras indicam que no caso da temperatura e da humidade não se notam diferenças na evolução ao longo do ciclo de prensagem, para todas as posições ao longo da espessura. No caso da pressão parcial do vapor de água apenas se notam ligeiras diferenças para os instantes finais do ciclo de prensagem. Em relação à pressão do gás, atingem-se valores mais elevados no centro da placa cilíndrica do que na placa paralelepipédica, o que pode ser explicado pelo facto da distância à fronteira ser igual ou superior na placa cilíndrica e portanto maior a resistência que o gás tem de vencer até chegar à superfície.

Confrontando os dois modelos, a evolução da humidade relativa é semelhante à do teor de humidade no aglomerado, como já se tinha verificado no modelo 3D, uma vez que uma das hipóteses do modelo considera que a humidade nas fibras está em equilíbrio com a humidade relativa nos vazios, sendo a resistência interna desprezável. Por esta razão, optou-se por apresentar a evolução da pressão parcial do vapor de água, o que permite adquirir mais conhecimentos para a comparação dos dois modelos.

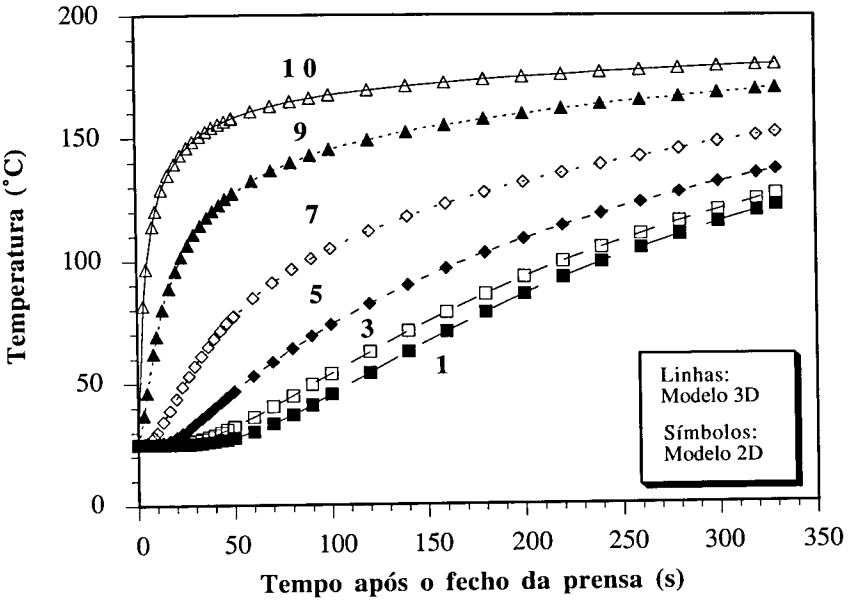


Figura 2.4.3: Evolução da temperatura no plano central das placas (secção transversal rectangular e circular com raio igual a metade do comprimento da diagonal) em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa).

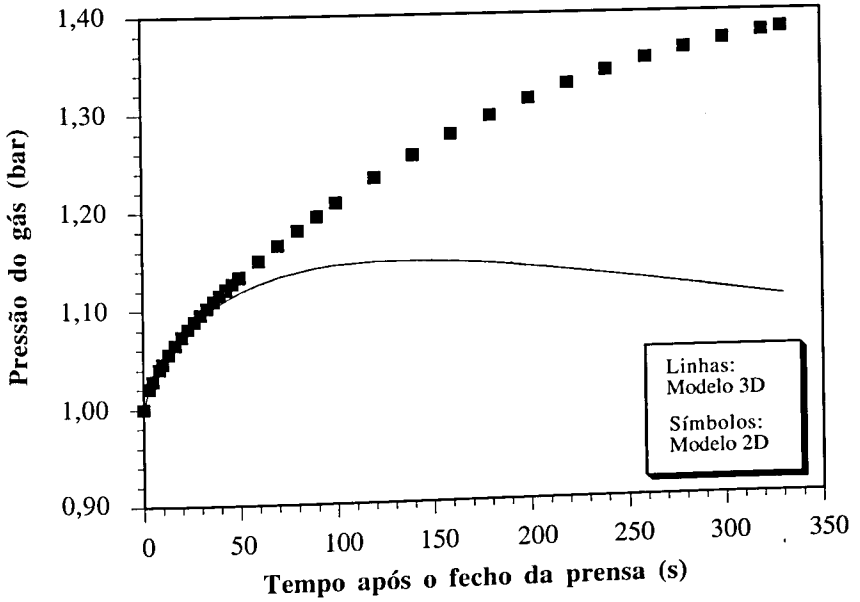


Figura 2.4.4: Evolução da pressão do gás no plano central das placas em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano central) até 10 (adjacente à superfície).

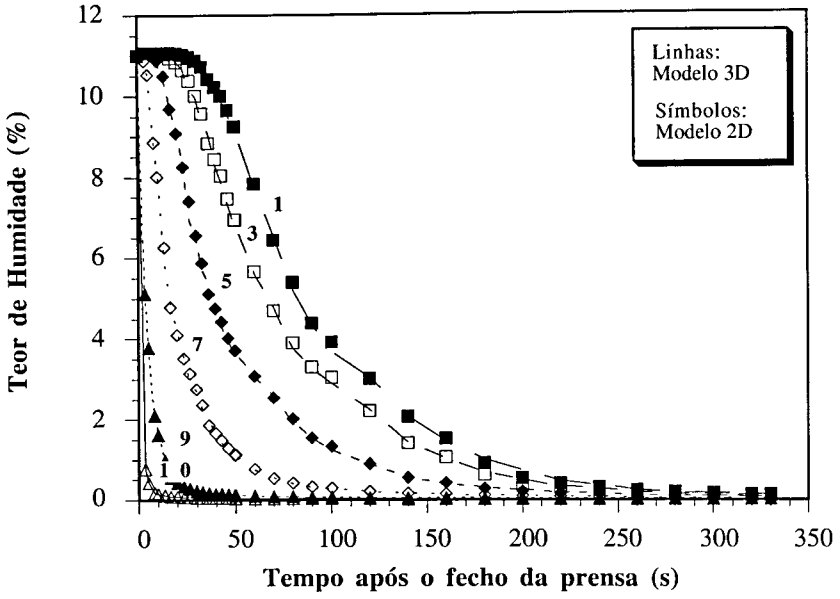


Figura 2.4.5: Evolução do teor de humidade no plano central das placas (secção transversal rectangular e circular com raio igual a metade do comprimento da diagonal) em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa).

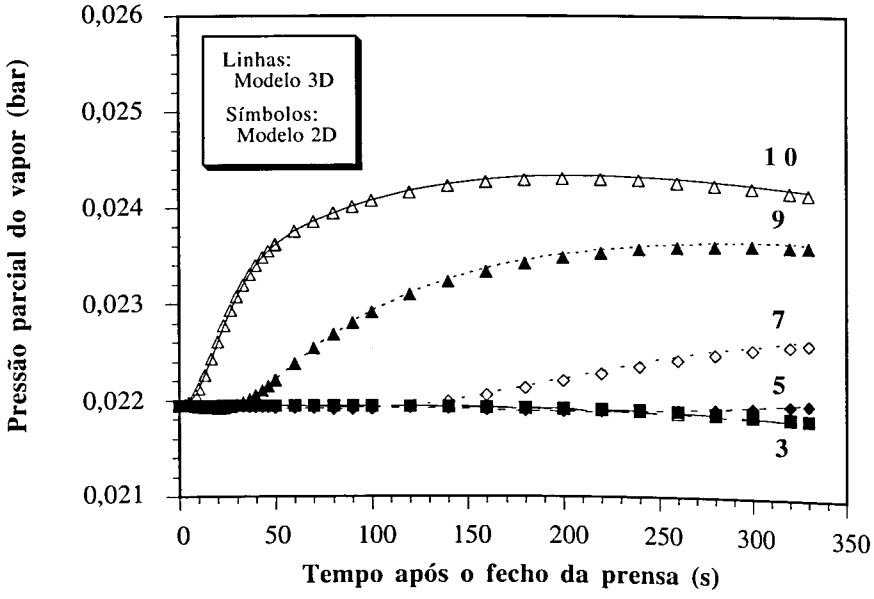


Figura 2.4.6: Evolução da pressão parcial do vapor de água no plano central das placas em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 até 10.

Nas figuras 2.4.7 a 2.4.10 estão representados os perfis horizontais de temperatura, pressão do gás, teor de humidade e pressão parcial do vapor de água ao longo da diagonal do plano central das placas (secção transversal rectangular e circular com raio igual a metade do comprimento da diagonal) para vários instantes após o fecho da prensa, variando de 10 a 330 s. As posições na direcção da diagonal estão numeradas de 1 (adjacente ao plano central) até 10 (adjacente à aresta).

A comparação entre os resultados dos perfis horizontais para as placas rectangular e circular permite concluir que para a temperatura não existem diferenças significativas entre os dois modelos. Em relação à humidade da placa são visíveis ligeiras diferenças sobretudo quando já decorreram cerca de 100 s. Contudo, os perfis mantêm-se horizontais em ambos os modelos. Para a pressão parcial do vapor as diferenças são substancialmente maiores para os instantes finais da prensagem. No início do ciclo de prensagem, os perfis são praticamente horizontais mas, para os instantes finais, nota-se uma diminuição da pressão parcial em direcção ao bordo da placa, uma vez que na fronteira o valor da pressão parcial do vapor corresponde ao valor de equilíbrio do ar nas condições ambientais.

No caso da pressão do gás, os perfis reflectem, em termos de valores absolutos as diferenças já apontadas. Para a placa cilíndrica os perfis são mais inclinados em direcção à fronteira onde a pressão é igual à pressão atmosférica, uma vez que se atingem pressões mais elevadas. No entanto, na placa paralelepipédica é visível uma inversão dos perfis para os instantes finais, o que pode ser explicado pelo facto de na placa paralelepipédica a pressão aumentar até a um valor máximo, por volta dos 100 segundos e depois se verificar uma ligeira diminuição, enquanto que na placa circular a pressão do gás aumenta durante todo o ciclo de prensagem.

Este comportamento está de acordo com os resultados apresentados por Bolton *et al.* (1989a) que, comparando um modelo de uma placa cilíndrica com uma placa laboratorial quadrada, verificaram que a pressão do gás aumentava mais no modelo do que na placa laboratorial e a sua diminuição era mais gradual. Como foi referido anteriormente, a explicação reside no facto do percurso de escoamento do gás ser maior na placa cilíndrica e obviamente a perda de calor e vapor pelas faces laterais ser mais lenta. Esta hipótese pode ser demonstrada pela comparação da razão entre os números adimensionais, nas condições de referência (tabela 2.4.3) para o modelo cilíndrico e rectangular. Embora os valores da tabela correspondam às condições de referência (condições fronteira), os números de Peclet fornecem alguma informação, em termos relativos da dispersão de calor e de massa nos três modelos.

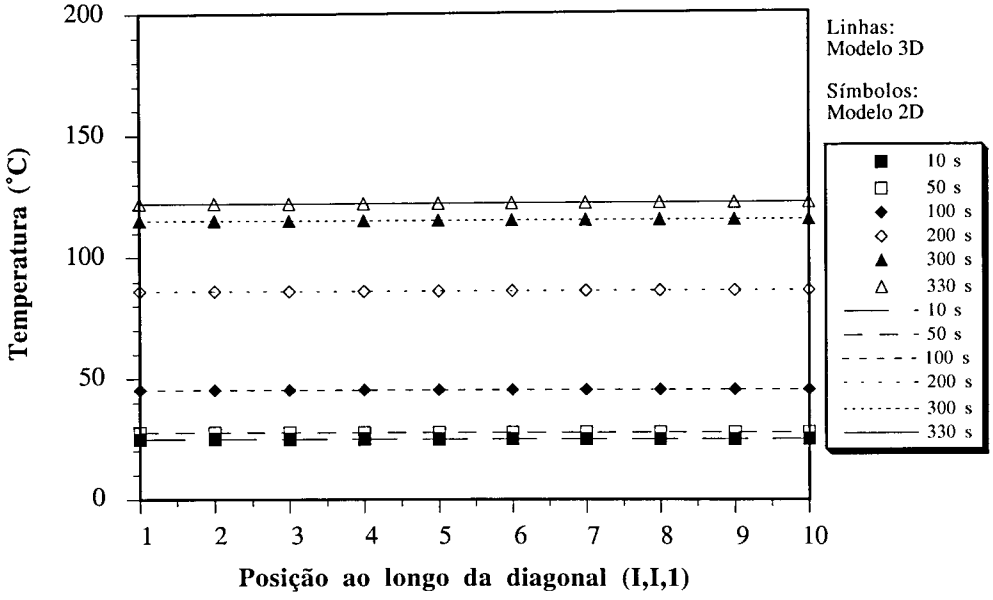


Figura 2.4.7: Perfis horizontais de temperatura ao longo da diagonal do plano central das placas (secção transversal rectangular e circular com raio igual a metade do comprimento da diagonal) para vários instantes após o fecho da prensa, variando de 10 a 330 s. As posições na direcção da diagonal estão numeradas de 1 (adjacente ao plano central) até 10 (adjacente à aresta).

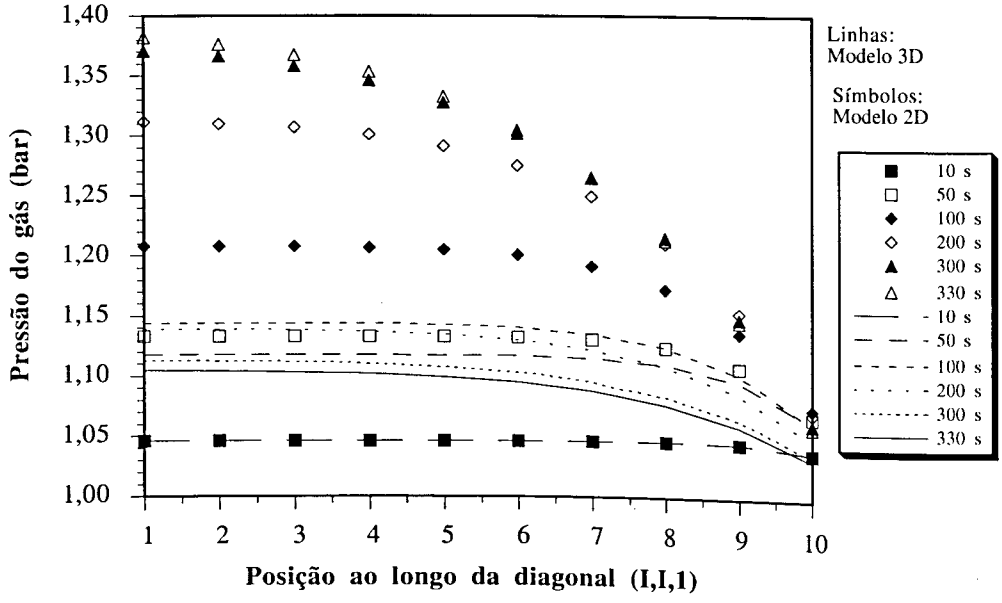


Figura 2.4.8: Perfis horizontais de pressão do gás ao longo da diagonal (J=I) do plano central das placas, para vários instantes após o fecho da prensa, variando de 10 a 330 s.

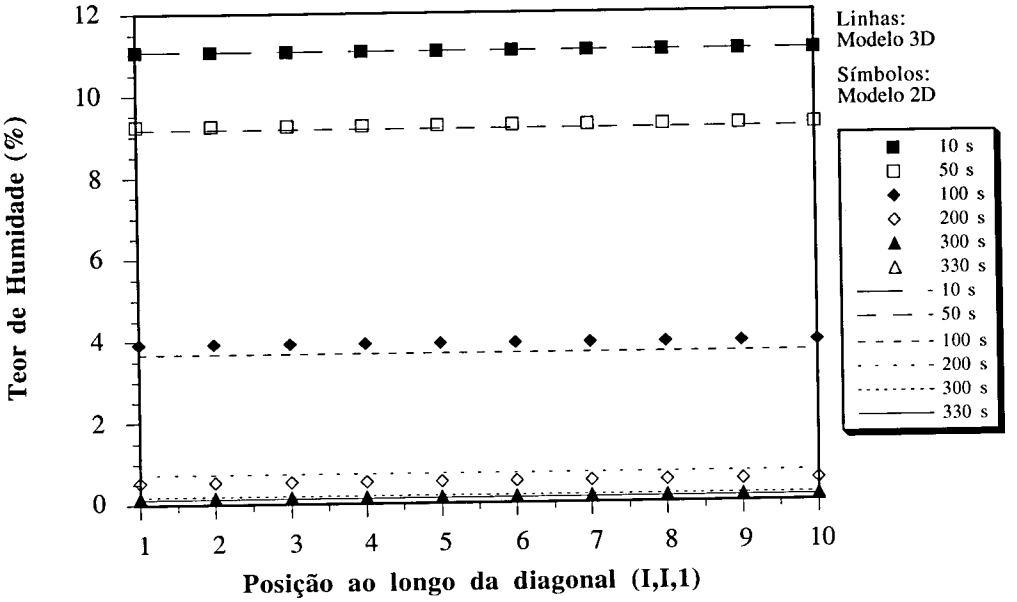


Figura 2.4.9: Perfis horizontais de humidade ao longo da diagonal do plano central das placas (secção transversal rectangular e circular com raio igual a metade do comprimento da diagonal) para vários instantes após o fecho da prensa, variando de 10 a 330 s. As posições na direcção da diagonal estão numeradas de 1 (adjacente ao plano central) até 10 (adjacente à aresta).

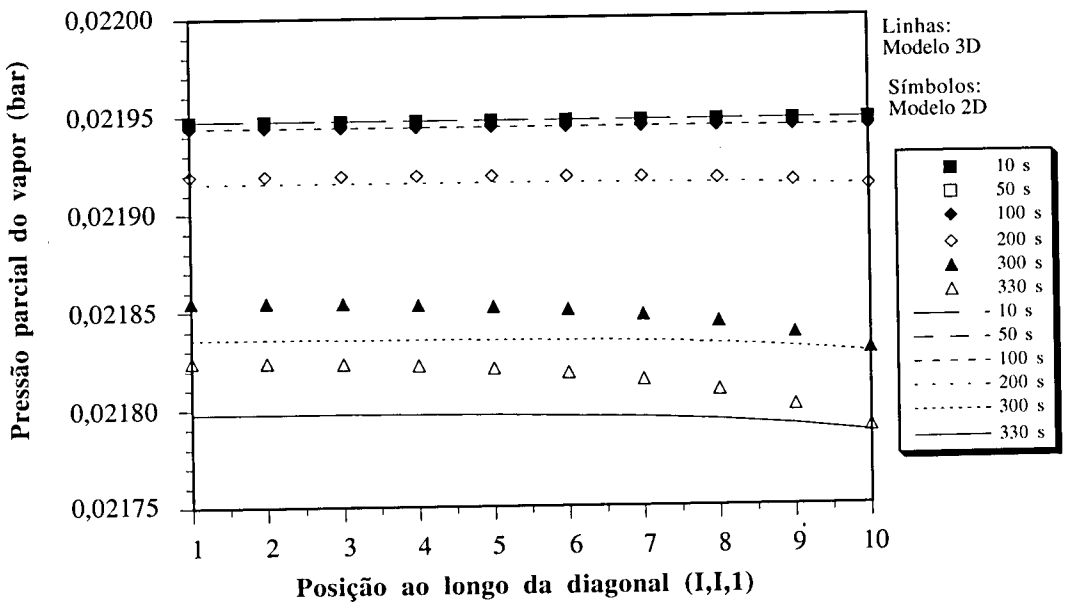


Figura 2.4.10: Perfis horizontais de pressão parcial do vapor de água ao longo da diagonal (J=I) do plano central das placas) para vários instantes após o fecho da prensa, variando de 10 a 330 s.

Nas figuras 2.4.11 a 2.4.14 representa-se a comparação da evolução da temperatura, pressão do gás, teor de humidade e pressão parcial do vapor, no plano central de uma placa paralelepipédica com as formas cilíndricas, com raios iguais a metade do comprimento e metade da largura.

Os resultados indicam que o modelo simplificado permite uma descrição bastante exacta da evolução da temperatura e da humidade no plano central da placa. Contudo, a evolução da pressão do gás no plano central do paralelepípedo ocorre entre os limites definidos pelos dois cilindros. Provavelmente este comportamento é devido à influência do escoamento do gás através dos bordos. A dispersão de massa na direcção horizontal para a forma rectangular situa-se entre a forma cilíndrica inscrita e circunscrita como o provam os números de Peclet da tabela 2.4.3.

O modelo simplificado não descreve correctamente os acontecimentos que ocorrem nos vértices da placa. Este problema poderá ser ultrapassado fazendo uma interpolação entre as duas formas cilíndricas.

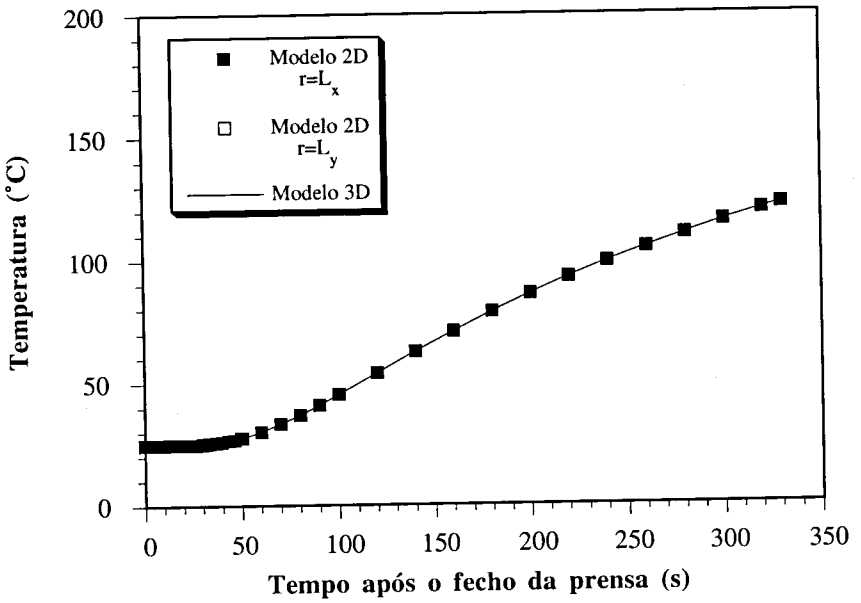


Figura 2.4.11: Comparação da evolução da temperatura no plano central de uma placa paralelepipédica com as formas cilíndricas com raios iguais a metade do comprimento e metade da largura.

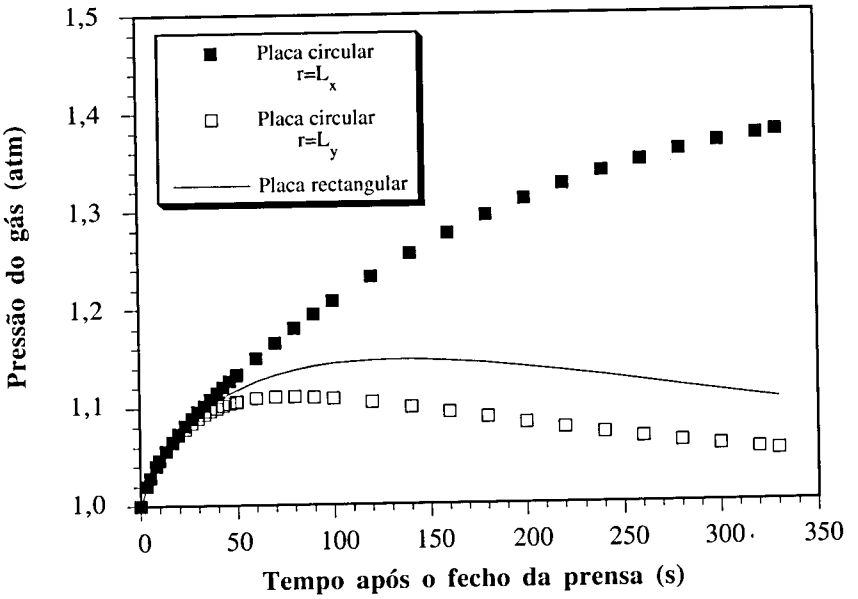


Figura 2.4.12: Comparação da evolução da pressão do gás no plano central de uma placa paralelepipédica com as formas cilíndricas com raios iguais a metade do comprimento e metade da largura.

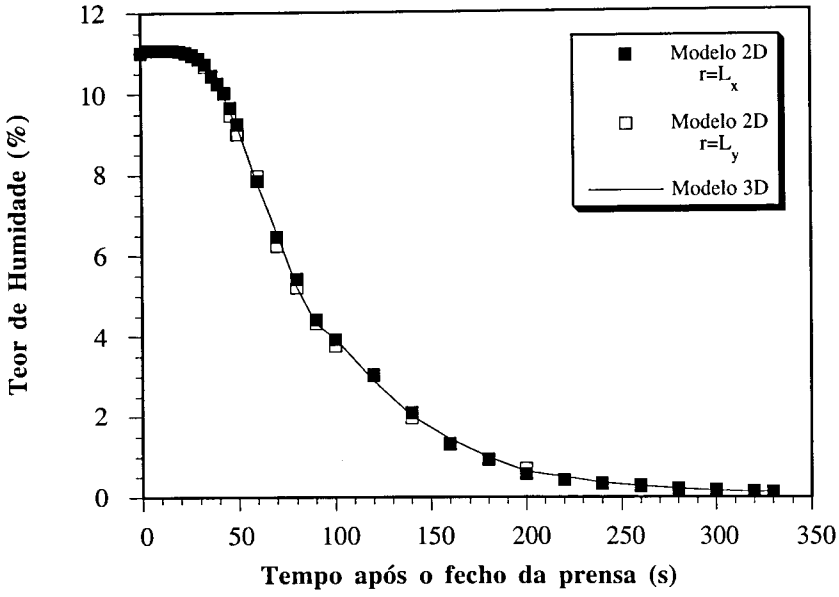


Figura 2.4.13: Comparação da evolução do teor de humidade no plano central de uma placa paralelepipédica com as formas cilíndricas com raios iguais a metade do comprimento e metade da largura.

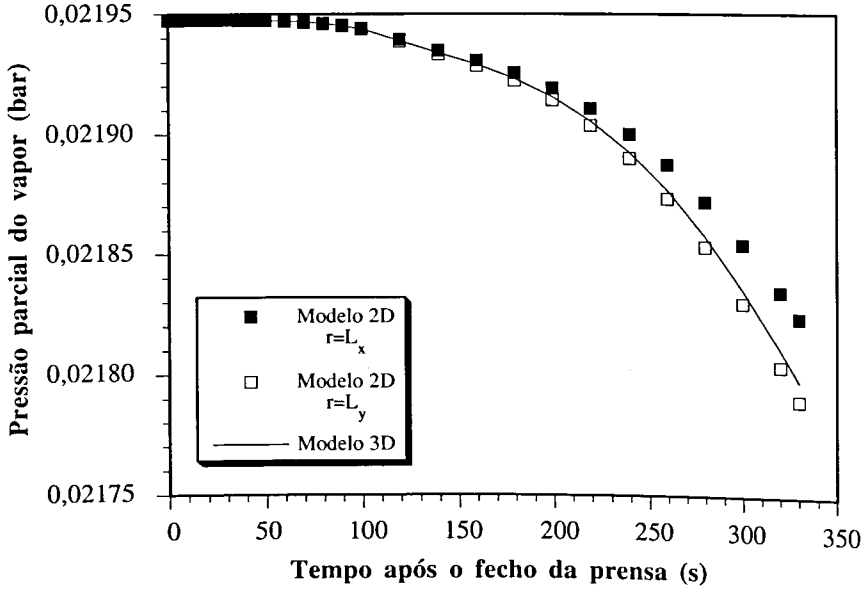


Figura 2.4.14: Comparação da evolução da pressão parcial do vapor no plano central de uma placa paralelepipédica com as formas cilíndricas com raios iguais a metade do comprimento e metade da largura.

4.4 Conclusões

Com o objectivo de diminuir a complexidade do modelo 3D e permitir a obtenção de respostas mais rápidas e portanto facilitar as simulações, considerou-se uma placa cilíndrica com fluxo de calor e de massa na direcção radial e vertical. Os dois modelos foram usados para prever a evolução e perfis das variáveis do sistema, considerando determinados parâmetros típicos do ciclo de prensagem.

Para se poderem comparar os perfis ao longo do comprimento, largura e diagonal consideraram-se três placas com secção transversal circular: duas inscritas na placa de secção transversal rectangular, com raios iguais a metade do comprimento e metade da largura; uma circunscrita com raio igual a metade do comprimento da diagonal.

Para validar o modelo simplificado os resultados das simulações de ambos os modelos foram comparados. Os perfis ao longo da diagonal foram comparados para o modelo da placa paralelepipédica e da placa cilíndrica com raio igual a metade da diagonal. Os resultados obtidos permitem concluir que o modelo simplificado permite prever com alguma exactidão os perfis de temperatura e de humidade, assim como a sua evolução no tempo. A pressão do gás atinge valores mais elevados no centro da placa cilíndrica do que na placa paralelepipédica, o que pode ser explicado pelo facto da distância à fronteira ser igual ou superior na placa circular e portanto a resistência que o gás tem de vencer até chegar à superfície ser maior.

Comparando a evolução das variáveis do sistema no plano central da placa paralelepipédica e das placas cilíndricas com raios iguais a metade do comprimento e metade da largura, não foram observadas diferenças significativas para a temperatura e humidade do aglomerado. Contudo, observou-se que a evolução da pressão do gás no plano central do paralelepípedo ocorre entre os limites definidos pelos dois cilindros, o que pode ser devido à influência do escoamento do gás através dos bordos. Portanto, o modelo simplificado não descreve correctamente os acontecimentos nos vértices da placa. Este problema poderá ser ultrapassado fazendo uma interpolação entre as duas formas cilíndricas.

Este modelo simplificado será interessante na identificação dos factores controlantes do processo, pois as respostas computacionais são mais rápidas e consequentemente será útil na integração futura da parte correspondente ao modelo cinético de polimerização da resina e ao modelo mecânico do comportamento reológico do MDF.

NOMENCLATURA

C_p Calor específico do aglomerado, J $kg^{-1}K^{-1}$

C_p Calor específico adimensional do aglomerado

C_{pg} Calor específico do gás, J $kg^{-1}K^{-1}$

C_{pg} Calor específico adimensional do gás

D_a Difusividade do vapor de água no ar, m^2 s^{-1}

D_v Difusividade do vapor no ar contido nos lumens celulares, m^2 s^{-1}

D_v Difusividade adimensional do vapor

Fo Número de Fourier

$\mathcal{H}$ Teor de humidade do aglomerado (massa de água /massa de aglomerado seco)

$\mathcal{H}_i$ Teor de humidade inicial da placa

HR Humidade relativa

k Condutividade térmica, W $m^{-1}K^{-1}$

k Condutividade térmica adimensional

K_g Permeabilidade do gás, m^2

K_g Permeabilidade adimensional do gás

L_x Semi-comprimento da placa, m

L_y Semi-largura da placa, m

L_z Semi-espessura, m

$\dot{m}$ Massa evaporada por unidade de tempo e volume, kg $s^{-1}m^{-3}$

MM_a Massa molecular do ar, kg $kgmol^{-1}$

MM_w Massa molecular da água, kg $kgmol^{-1}$

Fo_m Número de Fourier mássico

N_p Permeabilidade relativa

P Pressão total do gás, N m^{-2}

P Pressão total adimensional do gás

P_∞ Pressão ambiente, N m^{-2}

P_p Pressão exercida pela prensa, N m^{-2}

Pe Número de Peclet energético

Pe_m Número de Peclet mássico

P_0 Pressão máxima do gás, N m^{-2}

P_{sat} Pressão de saturação, N m^{-2}

P_v Pressão parcial do vapor de água, N m^{-2}

P_v Pressão parcial adimensional do vapor de água

Q_l Calor de dessorção, J kg^{-1}

$\Re$ Constante universal dos gases ideais (8,314 kJ $kgmol^{-1}K^{-1}$)
R Coordenada radial adimensional
t Tempo após o fecho da prensa, s
T Temperatura, K
T Temperatura adimensional
T_p Temperatura dos pratos, K
T_∞ Temperatura ambiente, K
v_g Velocidade superficial do gás, m s^{-1}
v_g Velocidade superficial adimensional do gás
y_r Teor de resina (massa de resina /massa de fibra seca), %
X Coordenada x adimensional
Y Coordenada y adimensional
Z Coordenada z adimensional

Letras Gregas

ε Porosidade do aglomerado (m^3 poros do aglomerado/m^3 aglomerado seco)
λ Calor de vaporização da água, J kg^{-1}
μ_g Viscosidade do gás, N s m^{-2}
ρ Massa específica, kg m^{-3}
ρ_f Massa específica da fibra seca, kg m^{-3}
ρ_r Massa específica da resina curada, kg m^{-3}
ρ_s Massa específica do aglomerado seco, kg m^{-3}
φ Fluxo, kg m^{-2} s^{-1}
φ_t Fluxo térmico, kg m^{-2} s^{-1}
φ_g Fluxo mássico de gás (ar+vapor de água), kg m^{-2} s^{-1}
φ_v Fluxo mássico de vapor de água, kg m^{-2} s^{-1}
τ Tempo total do ciclo de prensagem, s
θ Variável tempo adimensionalizada

Índices

a ar
g gás
0 referência
r resina
s sólido
v vapor

w água

x Coordenada horizontal na direcção do comprimento da placa (medida a partir do centro da placa)

y Coordenada horizontal na direcção da largura da placa (medida a partir do centro da placa)

z Coordenada vertical na direcção da espessura da placa (medida a partir do centro da placa)

r Coordenada radial (medida a partir do centro da placa)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Basilico, C., M. Martin, "Approche experimentale des mécanismes de transfert au cours du séchage convectif à haute temperature d'un bois résineux", *Int. J. of Heat and Mass Transfer,* **25**(12), 1839-1848 (1982)

Ben Nasrallah, S., P. Perré, "Detailed study of a model of heat and mass transfer during convective drying of porous media", *International J. of Heat and Mass Tranfer*, **31**(5), 957-967 (1988)

Bird, R., W. Stewart, E. Lightfoot, "Transport Phenomena", John Wiley, New York (1960)

Bonneau, P., J.R. Puiggali, "Influence of heartwood-sapwood proportions on the drying kinetics of a board", *Wood Sci. and Technol.*, **28**, 67-85 (1993)

Bolton, A., P. Humphrey, "The hot pressing of dry formed wood-based composites-Part I: A review of the literature identifying the primary physical processes and the nature of their interaction", *Holzforshung*, **42**(6), 403-6 (1988)

Bolton, A., P. Humphrey, P. Kavvouras, "The hot pressing of dry formed wood-based composites-Part III: Predicted vapour pressure and temperature variation with time, compared with experimental data for laboratory boards", *Holzforshung*, **43**(4), 265-274 (1989a)

Bolton, A., P. Humphrey, P. Kavvouras, "The hot pressing of dry formed wood-based composites-Part IV: Predicted variation of mattress moisture content with time", *Holzforshung*, **43**(4), 265-274 (1989b)

Bolton, A., P. Humphrey, "The permeability of wood-Based composite materials", *Holzforshung*, **48**(Suppl), 95-100 (1994)

Borhgrevink, G., "Fabricating and using MDF", Proceedings International Particleboard/Composite Materials Symposium, 14th, pg 291 Washington State University, Pullman, Wash. (1980)

Boukadida, N., S. Ben Nasrallah, "Two dimensional heat and mass transfer during convective drying of porous media", *Drying Technology*, **13**(3), 661-694 (1995)

Bradley, R.S., "Polymolecular adsorbed films-Part II- The general theory of condensation of vapors on finely divided solids", *J. Chem. Soc.*, 1799-1804 (1936)

Bramhall, G., "Fick's law and bound-water diffusion", *Wood Sci. and Technol.*, **8**(3), 153-161 (1976)

Bramhall, G., "Mathematical model for lumber drying I-Principles involved", *Wood Sci. and Technol.*, **12**(1), 14-21 (1979)

Bramhall, G., "Diffusion and the drying of wood", *Wood Sci. and Technol.*, **29**, 209-215 (1995)

Brunauer, S, P.H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers: The general theory of condensation of vapors on finely divided solids", *J. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938)

Butterfield, B., K. Chapman, L. Christie, A. Dickson, "Ultrastructural characteristics of failure surfaces in medium density fiberboard", *Forest Prod. J.*, **42**(5), 55 (1992)

Cai, L., J. Chang, "Using FEM to analyse heat transfer processes in wood", *Holz als Roh-und Werkstoff,* **53**, 183-186 (1995)

Carver, M.B., *et al.*, "The FORSIM VI Simulation Package for the automated solution of arbitrarily defined partial and/or ordinary differential equation systems", Chalk River Nuclear Laboratories, Chalk River, Ontario (1979)

Chow. P., L. Zhao, "Medium density fiberboard made from phenolic resin and wood residues of mixed species", *Forest Prod. J.*, **42**(10), 21 (1992)

Constant, T., C. Moyne, P. Perré, "Drying with internal heat generation: theoretical aspects and application to microwave heating", *AIChE J.*, **42**(2), 359-368 (1996)

Comstock, G.L., "Direction permeability of softwoods", *Wood Fiber*, **1**, 283-289 (1970)

CTBA, "Séchage du Bois-Guide Pratique", Centre Technique du Bois et de l'Ameublement, Paris (1990)

D'Arcy, H.P.G., "Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon", Victor Dalmont, Paris (1856)

De Boor, C., "A practical guide to splines", Springer Verlag, New York (1978)

Denisov, O.B. P.P. Anisov, P.E. Zuban, "Untersuchungder Permeabilitat von spanfliesen", *Holztchnologie,* **16**(1), 10-14 (1975)

Dorri, B., A.F. Emery, P.C. Malte, "Drying rate of wood particles with longitudinal mass transfer", *J. of Heat Tranfer*, **107**, 12 (1985)

Droin-Josserand, A., J.L. Taverdet, J.M. Vergnaud, "Modeling the process of moisture absorption in three dimensions by wood samples of various shapes: cubic, parallelepipedic", *Wood Sci. and Technol.*, 79 (1989)

Ferguson, W.J., "A control volume finite element numerical simulation of the high temperature drying of spruce", *Drying Technology,* **13**(3), 607-634 (1995)

Fick, A, "On diffusion", *Annalen der Physic,* **Ser 2**, 94, 59-85 (1833)

Fohr, J.P., "Vacuum drying of oak wood ", *Drying Technology,* **13**(8&9), 1675-1693 (1995)

Gefahrt, J.,"Zur Spänewärmung mit hochfrequenzenergie-modell zur berechnung des temperaturverlaufes in vliesmitte bei der heisspressung", *Holz Roh-Werkstoff*, **35**, 183 (1977)

Gregg, S.J., K.S. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, London (1991)

Gui, Y. Q., E.W. Jones, F.W. Taylor, C.A. Issa, "An application of finite element analysis to wood drying", *Wood and Fiber Sci.,* **26**(2), 281-293 (1994)

Hall, C.W., "Dimensionless numbers and groups for drying", *Drying Technology,* **10**(4), 1081-1095 (1992)

Hailwood, A.J., S. Horobin, "Absorption of water by polymers: Analysis in terms of a simple model", *Trans. Faraday Soc.*, **42B**, 84-102 (1946)

Harless, T., F. Wagner, P. Short, D. Seale, P. Mitchell, D. Lad, "A model to predict the density profile of particleboard", *Wood Fiber Sci.*, **19**(1), 81-92 (1987)

Hata, T., B. Subiyanto, S.Kawai, H. Sasaki, "Production of particleboard with steam-injection-Part 1: Temperature behaviour in particle mat during hotpressing and steam-injection pressing", *Wood Sci. and Technol.*, **23**, 361-369 (1989)

Hata, T., S. Kawai, H. Sasaki, "Computer simulation of temperature behavior in particle mat during hotpressing and steam injection pressing", *Wood Sci. and Technol.*, **24**, 65 (1990)

Hindmarsh, A.C., "ODEPACK, a systematized collection of ODE solvers in scientific computing", R.S. Stepleman *et al.* (eds.), North Holland, 55-64 (1983)

Humphrey, P.E., "Physical aspects of wood particleboard manufacture", Ph.D. Thesis, University of Wales, U.K. (1982)

Humphrey, P., Bolton, A., "The hot pressing of dry formed wood-based composites-Part II: Simulation model for heat and moisture transfer, and typical results", *Holzforshung*, **43**(3), 199-206 (1989a)

Humphrey, P., Bolton, A., "The hot pressing of dry formed wood-based composites-Part V: The effect of board size: comparability of laboratory and industrial pressing", *Holzforshung*, **43**(6), 401-405 (1989b)

Hunter, A. J., "On movement of water through wood-The diffusion coefficient", *Wood Sci. and Technol.*, **27**, 401-408 (1993)

Jensen, U., R. Emmler, "Diffusion resistance of MDF and particleboard", Proceedings of the 1996 International Conference on Wood Mechanics, pg.345, FMPA, Stuttgart, Germany (1996)

Keenan, J.H., F.G. Keyes, "Thermodynamic properties of steam", John Wiley and Sons, London (1936)

Kayihan, F., J.A. Johnson, "Heat and moisture movement in wood composite materials during the pressing operation-a simplified model", in: *Numerical methods in heat transfer*, R.W. Lewis, K. Morgan and B.A. Schreffler (Eds), vol 2, pg 511 (1983)

Kamke, F.A., L.J. Casey, "Fundamentals of flakeboard manufacture: internal-mat conditions", *Forest Prod. J.*, **38**(6), 38 (1988)

Kamke, F. A., M. P. Wolcott, "Fundamentals of flakeboard manufacture: wood-moisture relationships", *Wood Sci. and Technol.*, **25**(1), 57 (1991)

Kauman, W.G., "Equilibrium moisture content relations and drying control in superheated steam drying", *Forest Prod. J.*, **6**(9), 328 (1956)

Kauman, W.G., "L'eau dans le bois", in: *Le matériau bois: Propriétés, Tecnhologie, Mise en oeuvre*, A.R.B.O.L.O.R., Nancy, Janvier (1983)

Kavvouras, P.K., "Fundamental process variable in particleboard manufacture", Ph.D. Thesis, Univ. of Wales, U.K. (1977)

Keylwerth, R.,"Grundlagen der hochtemperaturtrocknung des holzes", *Holz Zentralblatt*, **75**, 953 (1949)

Keenan, J.H., F.G. Keyes, "Thermodynamic properties of steam", John Wiley and Sons, London (1936)

Kollmann, F., Côté, "Principles of Wood Science and Technology-volume I: Solid Wood, Springer-Verlag, Berlin (1968)

Kull, W.,"Die Erwrmung von parallelflächigen Stoffen zwischen Heizplatten und die Bestmmung der Heizzeit bei der Holverleimung, insbesondere bei der Spanplattenherstellung", *Holz Roh-Werkstoff*, **12**(11), 413 (1954)

Langrish, R.B. Keey, P.C. Kho, "Time-dependant Flow in Arrays of Timber Boards: Flow Visualisation Mass-transfer Measurements and Numerical Simulation", *Chemical Eng. Science*, **48**(12), 2211-2223 (1993)

Lartigue, C., J.R. Puiggali, "Caractéristiques du Pin des Landes nécessaires à la compréhension des phénomènes de séchage", Actes du deuxiéme colloque Sciences et Industries du Bois, Nancy, Avril, Tome II, 57 (1987)

Liu, J., S. Avramidis, S. Ellis, "Simulation of Heat and Moisture Transfer in Wood During Drying under Constant Ambient Conditions", *Holzforschung*, **48**(3), 236-240 (1994)

Luikov, A.V., "Systems of differential equations of heat and mass transfer in capillary-porous bodies (review)", *Int J. Heat and Mass Transfer*, **18**(1A), 1(1975)

Maloney, T., "Modern Particleboard and Dry-Process Fiberboard Manufacturing", 3rd Edition, Miller Freeman Publications, San Francisco (1989)

Minkowycz, W.J., E.M. Sparrow, G.E. Scheider, R.H. Pletcher, "Handbook of Numerical Heat Transfer", John Wiley & Sons, Inc., New York (1988)

Nadler, K.C., E.T. Choog, D.M. Wetzel, "Mathematical modeling of the diffusion of water in wood during drying", *Wood and Fiber Sci.*, **17**(3), 404 (1985)

Nelson, R.M., "Test of an equation for nonisothermal moisture transport in wood", *Wood Sci. and Technol.*, **25**, 321 (1991)

Nilsson, L., B. Wilhelmsson, S. Stenström, "The diffusion of water vapour through pulp and paper", *Drying Technology,* **11**(6), 1205-1225 (1993)

Pang, S., A.N. Haslett, "The application of mathematical models to the commercial high-temperature drying of softwood lumber", *Drying Technology,* **13**(8&9), 1635-1674 (1995)

Patankar, S.V., "Numerical Heat Transfer and Fluid Flow", Hemisphere, New York (1980)

Patankar, S.V., "Recent developments in computational heat Transfer", *J. of Heat Transfer,* 110, 1037-1045 (1988)

Perré, P., A. Degiovani, "Simulation par volumes finis des transferts couplés en milieu poreux anisotropes", *J. of Heat and Mass Transfer,* **33**(11), 2463-2478 (1990)

Plumb, O.A., G.A. Spolek, B.A. Olmstead, "Heat and mass transfer in wood during drying", *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, **28**(9), 1669 (1985)

Shusheng, P., R.B. Keey, "Modelling the temperature profiles within boards during the high-temperature drying of Pinus radiata timber: the influence of airflow reversals", *Int J. Heat and Mass Transfer*, **38**(2), 189-205(1995)

Siau, J.F., "Transport process in wood", Springer-Verlag, Berlin (1984)

Siau, J. F., S. Avramidis, "Application of a thermodynamic model to experiments on nonisothermal diffusion of moisture in wood", *Wood Sci. and Technol.,* **27**, 131-136 (1993)

Simpson, W.T., "Equilibrium moisture content prediction for wood", *For. Prod. J.* , **21**(5), 48-49 (1971)

Simpson, W.T., "Predicting equilibrium moisture content of wood by mathematical models", *Wood Fiber* , **5**, 41 (1973)

Simpson, W. T., "Determination and use of moisture diffusion coefficient to characterize drying of northern Red oak (Quercus rubra)", *Wood Sci. and Technol.,* **27**, 409-420 (1993)

Simpson, W.T., H.N. Rosen, "Equilibrium moisture content prediction of wood at high temperatures", *Wood Fiber* , **13**, 150 (1981)

Skaar, C., "Water in wood", Syracuse University Press, Syracuse, New York (1972)

Skaar, W. T., "Thermal diffusion of bound water in wood", *Wood Sci. and Technol.*, **15**, 105-121 (1981)

Sokunbi, O.K., "Aspects of particleboard permeability", M.Sc. Thesis, Univ. of Wales, U.K. (1978)

Spalding, D.B., "A novel finite difference formulation for differential expressions involving both first and second derivatives", *Int J. for Numerical Methods in Engineering*, **4**, 551 (1972)

Stamm, A.J., "Wood and Cellulose Science", Ronald Press, New York (1964)

Stanish, M. A., G. S. Schajer, F. Kayihan, "A mathematical model of drying for hygroscopic porous media", *AIChE J.*, **32**(8), 1301(1986)

Suo, S., J.L. Bowyer, "Simulation modeling of particleboard density profile", *Wood and Fiber Sci.*, **26**(3), 397-411 (1994)

Suchland, O., H. Xu, "On the measuring of linear expansion of particleboard and medium density fiberboard", *Forest Prod. J.*, **39**(6), 39-42 (1989)

Sutherland, W., "The viscosity of gases and molecular force", The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Mag. Journ. Sci, 36 (fifth series)(223), 507-531

Sutherland, J. W., I.W. Turner, R.L. Northway, "A theoretical and experimental investigation of the convective drying of Australian Pinus radiata timber", *Drying Technology*, **12**(8), 1815-1839 (1994)

Suzuki, M, T. Kato, "Influence of dependent variables on the properties of medium-density fiberboard", *Mokuzai Gakkaishi*, **35**(1), 8 (1989)

Tang, Y., R.G. Pearson, C.A. Hart, W.T. Simpson, "A numerical model for heat transfer and moisture evaporation processes in hot-press drying-an Integral Approach", *Wood and Fiber Sci.*, **26**(1), 78-90 (1994)

Turner, I.W., "A two-dimensional orthotropic model for simulating wood drying processes ", *J. of Appl. Math. Modelling,* **13**(3), 695-735 (1995)

Turner, I.W., P. Perré, "A comparison of the drying simulation codes TRANSPORE e WOOD2D which are used for the modelling of two-dimensional wood drying processes", *Drying Technology,* **13**(3), 695-735 (1995)

U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, "Wood Handbook: Wood as an Engineering Material", USDA, Agric. Handbook n°72 (rev) Madison, Wis. Sup. of Documents, Gov. Print Off, Washington, D.C. (1987)

Venkateswaran, A., "Sorption of aqueous and nonaqueous media by wood and cellulose", *Chemical Reviews*, **70**(6), 619-637 (1970)

Ward, R.J., C. Skaar, "Specific heat and conductivity of particleboard as a function of temperature", *For. Prod. J.*, **13**(1), 32 (1963)

Weisser, H., "Influence of temperature on sorption equilibria" in: *Properties of water in Foods*, D. Simatos and J.L. Multon (eds), pp 95 (1985)

Wan, J., T.A.G. Langrish, "A numerical simulation for solving the diffusion equations in the drying of hardwood timber", *Drying Technology,* **13**(3), 783-799 (1995)

Whitaker, S., "Simultaneous heat, mass and momentum transfer in porous media: a theory of drying", *Advances in Heat Transfer*, **13**, 119-203 (1977)

Whitaker, S., "Improved constraints for the principle of local thermal equilibrium", *Ind. Eng. Chemical Research*, **30**(5), 983-997 (1991)

CAPÍTULO III

Química dos Adesivos

Ureia-Formaldeído

1. INTRODUÇÃO

Na prensagem do MDF, o desenvolvimento da resistência da ligação adesiva vai condicionar o comportamento reológico. À medida que a resina cura, pode esperar-se uma aceleração do relaxamento das tensões, dado que a estrutura reticulada que se forma promove uma uniformização das tensões no painel. O trabalho de previsão neste campo é relativamente escasso, embora existam alguns trabalhos preliminares no caso dos aglomerados de partículas, nomeadamente sobre a influência da temperatura e humidade na velocidade de desenvolvimento da ligação adesiva (Humphrey e Bolton, 1979), e a influência da cura da resina na resistência final do painel. Para se compreender os efeitos da cura da resina na consolidação do painel será necessário um estudo preliminar sobre a reacção de cura das resinas ureia-formaldeído.

A condensação das resinas ureicas tem sido objecto de numerosos trabalhos tanto sobre o plano químico como físico. Estes trabalhos têm permitido um avanço no conhecimento da estrutura destas resinas, sobretudo com os progressos tecnológicos das ferramentas e técnicas analíticas e têm focado aspectos da cinética e dos mecanismos reaccionais nas primeiras etapas da reacção. A cura da resina UF tem sido estudada sobretudo de forma qualitativa, e os investigadores têm-se preocupado mais no estabelecimento de correlações entre o comportamento químico e as propriedades físicas dos produtos colados com ureia-formaldeído. Actualmente a investigação tem sido conduzida no sentido de se inventarem novas formulações com maior resistência à hidrólise e reduzida emissão de formaldeído.

Alguns esquemas cinéticos foram já propostos na literatura sobre a previsão da evolução das concentrações de grupos terminais e oligómeros (Nair e Francis, 1983; Kumar e Sood, 1990; Kim e Amos, 1990). No entanto, na construção de um modelo cinético será necessário um programa experimental para validar as previsões do modelo e reajustar os seus parâmetros. Por outro lado, a reversibilidade das reacções e a ocorrência de reacções intramoleculares em extensão bastante apreciável obrigam a novos desenvolvimentos no domínio da previsão das propriedades destes sistemas químicos, que está ainda por fazer.

Os pontos essenciais que devem ser considerados no desenvolvimento dum modelo cinético para a cura da resina são a previsão da velocidade de produção de água e a evolução das propriedades físicas que condicionam a resistência da estrutura (viscosidade da resina, módulos de rigidez e de Young após a gelificação).

2. RESINAS DE UREIA-FORMALDEÍDO

2.1 Generalidades

A primeira resina ureia-formaldeído (UF) foi fabricada nos Estados Unidos em 1920. A sua produção comercial como material moldável foi iniciada em 1928, mas a sua utilização como adesivo só se iniciou mais tarde. Com a segunda guerra mundial assistiu-se ao seu desenvolvimento prodigioso, dada a perecibilidade das colas de origem animal ou vegetal.

A excelente adesão das resinas UF aos produtos lenhino-celulósicos, a sua excelente coesão interna, a facilidade de manuseamento e aplicação, a ausência de cor após endurecimento e o seu preço baixo são factores que concorrem para tornar estas resinas as mais utilizadas na indústria das madeiras (Pizzi *et al.*, 1994). Por outro lado, a gama de temperatura de emprego (10 a 100 °C), a velocidade de cura (de alguns segundos a algumas horas) e a facilidade de adaptação das suas formulações têm contribuído para a sua utilização no fabrico de contraplacados, aglomerados de partículas, aglomerados de fibras de média densidade (MDF), vigas em lamelado-colado, portas, etc. Nos Estados Unidos e na Europa, cerca de 85 % da produção das resinas UF é consumida na produção de aglomerados de partículas, MDF e contraplacado. Com a recuperação económica da Europa, e consequentemente da indústria da construção civil, prevê-se um crescimento da procura das resinas UF nos próximos anos. Noutros mercados, como o papel e os têxteis, o consumo continuará a descer, devido às restrições de carácter ambiental a seguir descritas e à substituição por produtos de maior desempenho (Gorbaty *et al.*, 1994).

As principais limitações ao emprego das resinas UF são a sua baixa durabilidade, sobretudo em ambiente húmido e a emissão de formaldeído. A baixa durabilidade é causada pela hidrólise das ligações amino-metileno. A emissão de formaldeído resulta não só do formaldeído residual presente na resina, mas também da hidrólise referida. Enquanto que a primeira é facilmente tolerada, a segunda afecta grandemente a sua aplicabilidade no seu sector de domínio tradicional que é afinal os produtos de madeira para interior. A introdução em muitos países de directivas restritivas à emissão de formaldeído tem pressionado os produtores a fabricarem resinas de baixa emissão de formaldeído (Lehmann e Roffael, 1992; Sundin *et al.*, 1992, Markessini, 1993). Actualmente, a investigação sobre as resinas UF tem por objectivos não só a diminuição da libertação de formaldeído, mas também o aumento da durabilidade.

2.2 Síntese e reticulação

A reacção entre a ureia e o formaldeído é complexa. A combinação destes compostos químicos resulta em polímeros lineares ou ramificados, ou em redes tridimensionais como na resina curada. Isto deve-se ao facto da ureia ter funcionalidade 4 e o formaldeído ter funcionalidade 2, uma vez que o formaldeído em meio aquoso existe sob a forma de metilenoglicol. Os factores mais importantes que condicionam as propriedades dos produtos são a razão molar entre a ureia e o formaldeído, a temperatura da reacção e o pH durante as etapas de condensação. Estes factores influenciam a velocidade do aumento da massa molecular da resina que por sua vez condiciona certas propriedades do polímero como a solubilidade, viscosidade, retenção de água e velocidade de cura do adesivo, que diferem consideravelmente quando se comparam os estádios de condensação iniciais ou avançados (Pizzi, 1994).

Industrialmente, a reacção de síntese é realizada em duas etapas: adição e condensação. A etapa de adição é realizada em meio neutro ou ligeiramente alcalino. A ureia reage com o formaldeído para formar derivados metilol. Para uma razão molar de F/U = 1,3-2, a um pH 7,5 obtém-se uma mistura de mono, di, tri e tetrametilolureia. A adição de um grupo metilol sobre a ureia retarda a adição de um outro grupo. Na prática, a formação de tetrametilolureia nunca foi observada (Tomita e Hirose, 1976).

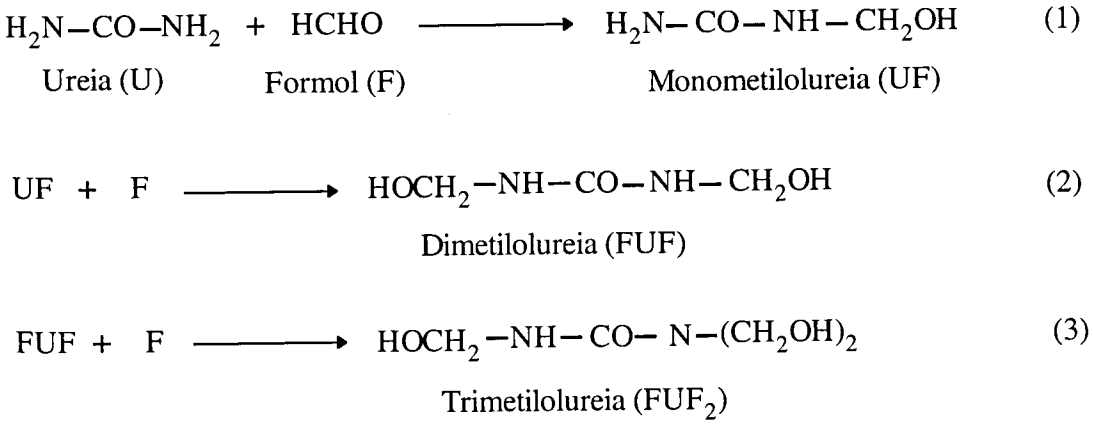


Figura 3.2.1: Reacções de síntese da resina UF - etapa de adição

Numa segunda etapa (ver figura 3.2.2), o sistema é acidificado para se produzir a condensação das metilolureias por via das reacções entre os seus grupos metilol e as suas amidas primárias e secundárias. O crescimento das macromoléculas é obtido através da formação de pontes de metileno $-CH_2-$ (reacções 4 e 6) ou dimetilenoéter $-CH_2-O-CH_2-$ (reacção

5). Como as pontes dimetilenoéter são menos estáveis que as pontes de metileno, podem-se transformar em pontes de metileno libertando uma molécula de formaldeído.

$$UF + U \rightleftharpoons (H_2N-CO-NH)_2-CH_2 + H_2O \quad (4)$$

Metilenodiureia (UFU)

$$2UF \rightleftharpoons (H_2N-CO-NH-CH_2)_2-O + H_2O \quad (5)$$

Dimetilenoéter diureia (UFFU)

$$UFFU \rightleftharpoons (H_2N-CO-NH)_2-CH_2 + HCHO \quad (6)$$

(UFU)

$$2FUF \rightleftharpoons (HOCH_2-NH-CO-NH-CH_2)_2-O + H_2O \quad (7)$$

(FUFFUF)

$$\text{ou} \rightleftharpoons (HOCH_2)_2-NH-CO-NH-CH_2-NH-CO-NH-CH_2OH + H_2O \quad (8)$$

(F_2UFUF)

Figura 3.2.2: Reacções de síntese da resina UF - etapa de condensação

A utilização posterior da cola UF consiste na reticulação tridimensional da resina. Esta reacção é acelerada pela elevação da temperatura e é catalisada por um ácido (também denominado endurecedor). Portanto, no momento da utilização, adiciona-se um endurecedor ácido. O mais utilizado é o cloreto de amónio (NH_4Cl), que em solução aquosa se dissocia libertando H_3O^+ e NH_3. A policondensação das resinas UF é extremamente sensível às variações de pH, a velocidade aumenta rapidamente com a diminuição do pH. A velocidade de cura é controlada pela reactividade do condensado, pela quantidade de endurecedor e eventualmente pela formulação da cola (proporção de água e de carga adicionada à resina). Contudo, será o teor de endurecedor que mais influencia a rapidez de cura.

Quando há necessidade de endurecimento acelerado (colagem a frio), é possível utilizar-se ácidos orgânicos tais como o ácido acético, láctico, maleico e fórmico. Por outro lado, a conservação da cola antes e durante a utilização exige a adição de substâncias tampão básicas: amoníaco, ureia, hexametilenotetramina.

A estrutura final da resina UF é uma rede tridimensional que depende da mistura inicial e das condições operatórias. A Figura 3.2.3 representa a estrutura duma resina completamente reticulada, não contendo nem grupos -NH- nem grupos $-CH_2OH$. Na realidade a estrutura deverá ser parcialmente aberta e deverá conter algumas funções -NH- e $-CH_2OH$ que não reagiram (Chabert, 1969). Para resinas com razão F/U elevada podem aparecer derivados cíclicos com anéis urónicos (Myers, 1981) como os representados na figura 3.2.4. Provavelmente outros ciclos análogos, de maior tamanho, são abundantes, mas não se conhecem compostos modelo com esses grupos.

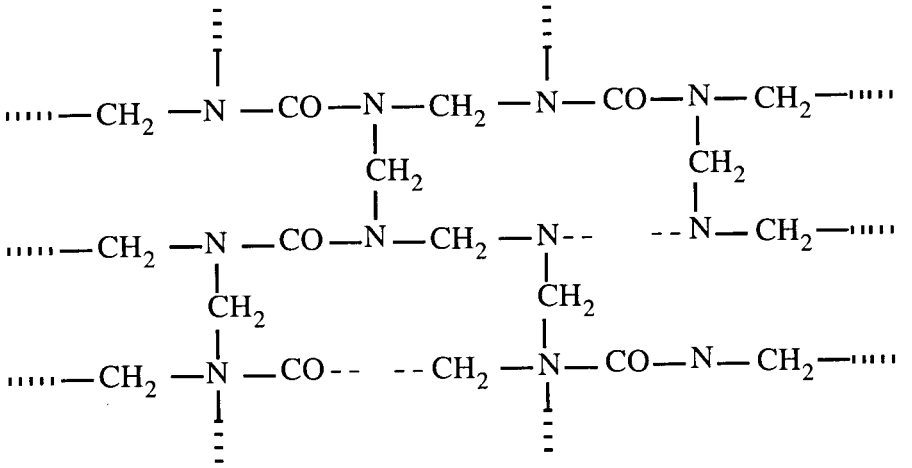


Figura 3.2.3: Estrutura da resina UF reticulada - rede tridimensional

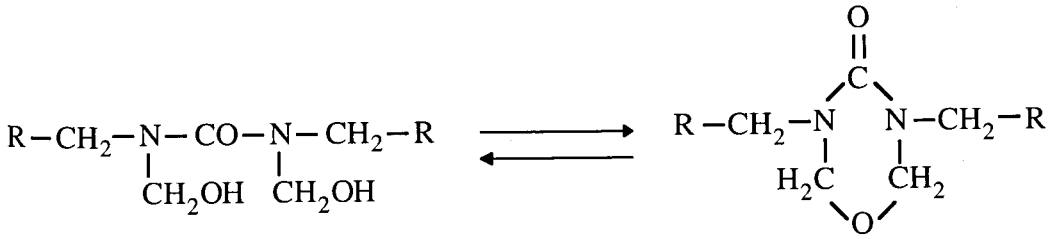


Figura 3.2.4: Derivado cíclico com anel urónico.

2.3 Aplicação dos adesivos de UF à madeira

2.3.1 Propriedades da resina que afectam a colagem

Os factores mais importantes que influenciam as propriedades finais das resinas ureicas na produção industrial são a pureza dos reagentes, as proporções molares dos reagentes usados, o processo de preparação usado e a variação do pH e o respectivo controlo. Existem patentes sobre o processo de preparação das resinas UF destinadas à colagem de produtos lenhino-

celulósicos (EP 0 298 036 A2, 1988; USP 4 992 519, 1991). Pizzi (1983) propôs algumas formulações destinadas à indústria de aglomerados e contraplacados e particularmente formulações com baixo teor de formaldeído (Pizzi *et al.*, 1994).

As soluções de HCHO (formalina) comerciais a 37-41 % contêm algum metanol para estabilizar a solução (6 a 12 %) por limitação da massa molecular. Se o metanol não estiver presente forma-se o paraformaldeído (polioximetileno de elevada massa molecular), sob a forma de um precipitado branco. O paraformaldeído é um polímero que pode crescer gradualmente a partir do produto da reacção entre o formaldeído e a água, que é o metilenoglicol (Maurer *et al.*, 1986; Albert *et al.*, 1996):

$$CH_2O + H_2O \rightleftharpoons HO - CH_2 - OH$$

$$HO-(CH_2O)_{n-1}-H + HO-CH_2-OH \rightleftharpoons HO-(CH_2O)_n-H + H_2O$$

Figura 3.2.5: Reacções de formação do metilenoglicol e de polioximetileno

O problema é que o metanol prejudica a reacção, conduzindo a resinas menos estáveis na água e menos resistentes à humidade. Por esta razão, as reacções UF comerciais são fabricadas com soluções de formalina que contêm menos de 1 % de metanol e são guardadas em tanques aquecidos a mais ou menos 60 °C.

Durante o fabrico, as reacções de síntese são seguidas por viscosimetria; as reacções prosseguem até se atingir a viscosidade desejada. Nesta altura, as reacções são bloqueadas por neutralização, obtendo-se uma mistura complexa de moléculas de diversos tamanhos e de diferentes graus de condensação, dependendo das condições de fabrico. A medição do pH deve ser feita repetidamente ou em contínuo, porque, quando as soluções mornas de formaldeído ficam expostas ao ar, o formaldeído é lentamente oxidado formando-se ácido fórmico (reacção de Cannizaro). Esta reacção também ocorre em condições alcalinas, formando-se formato de sódio e metanol que prejudica a reacção.

Normalmente na produção de MDF utilizam-se formulações de cola de F/U=1,3-2, uma vez que para razões mais baixas o teor de formaldeído livre no painel é mais baixo, mas a reacção de cura é mais lenta (Pizzi, 1983). A quantidade de endurecedor utilizado é normalmente de 0,5 a 3 % (massa de sólidos do catalisador por massa de sólidos da resina), devendo esta quantidade ser ajustada em função da acidez e da capacidade tampão da espécie de madeira utilizada. A tamponação das resinas é importante não só para aumentar o tempo de armazenamento, mas também para evitar a cura da resina antes da consolidação da placa durante a prensagem. No fabrico de aglomerados de partículas é comum tamponar-se mais as resinas

utilizadas nas faces da placa para permitir a consolidação da placa antes de se produzir a cura (Maloney, 1989). O ideal é que a resina no centro e nas faces cure simultaneamente, o que na prática não acontece, uma vez que as resinas das faces são postas imediatamente em contacto com os pratos da prensa.

No controlo de qualidade industrial do produto final são avaliadas as seguintes propriedades para as colas de ureia-formaldeído: *viscosidade* (Brookfield) dos adesivos no estado líquido, extracto seco, pH, tempo de vida (*pot-life*) da cola, tempo de gelificação.

A viscosidade é uma propriedade essencial para o sucesso da colagem, influenciando alguns parâmetros desta operação como a quantidade de cola necessária. Em geral, os xaropes comerciais têm uma viscosidade inferior ao desejável para realizar uma assemblagem correcta e por isso é conveniente adicionar cargas para rectificar a viscosidade. As cargas mais utilizadas são as farinhas de cevada e de trigo, o amido puro, a farinha de noz de coco e a argila coloidal (Elbez, 1991). No fabrico dos aglomerados de partículas ou de fibras a viscosidade da cola deverá ser da ordem dos 100-250 cP. A concentração da resina vinda do fornecedor é cerca 60 a 65 % em sólidos. Algumas fábricas utilizam a resina com este teor de sólidos, enquanto que outras diluem-na obtendo um teor de sólidos mais baixo, para melhorar as características de pulverização e o espalhamento da resina sobre a matéria prima (Maloney, 1989).

Em geral para um armazenamento razoável da resina, o pH deverá ser de 7,5 a 9, embora por si só estes valores o possam garantir.

O tempo de gelificação da cola é uma medida da reactividade e é importante para o estabelecimento do tempo de prensagem. No fabrico de aglomerados de partículas, o tempo de gelificação a 100 °C mais adequado para as misturas é de 3 a 12 minutos, enquanto que para o MDF é de 50 a 70 s. Para as resinas de UF é necessário atingir-se no centro da placa 100 °C para a cura final da resina. As temperaturas das faces são muito mais elevadas dependendo da temperatura dos pratos (149 - 188 °C). Como já foi referido, no fabrico do MDF utilizam-se temperaturas dos pratos da ordem dos 190 °C. Para se conseguir ciclos de prensagem mais rápidos, a solução normalmente adoptada é elevar a temperatura do centro para a cura ser mais rápida. Por outro lado, a exposição prolongada a temperaturas elevadas pode causar a degradação da resina, pelo que não é aconselhável tempos de prensagem longos, nem armazenagem em pilha.

2.3.2 Natureza da ligação madeira-resina

O estudo da adesão entre dois materiais tem sido abordado de forma diversa. Foram propostas várias teorias que tentam explicar os mecanismos de aderência entre o adesivo e o

substracto, das quais se destaca: fixação mecânica, difusão, teoria da adsorção (molhagem) e ligação química. A partir destas diferentes abordagens pode-se distinguir entre a adesão mecânica e a adesão específica, que é baseada nos vários tipos de ligações que se podem desenvolver entre os sólidos. A validade destas teorias depende da natureza dos sólidos em contacto e das condições em que se forma o adesivo (Schultz e Nardin, 1994).

No caso da resina UF predominam as forças intermoleculares como as ligações de van der Waals e as ligações de H. Contudo, os trabalhos de Ramiah e Troughton (1970), Chow (1969) e Mizumachi (1973) sobre a reticulação e hidrólise dos adesivos UF e PF supõem a existência de ligações covalentes na interface fibra-adesivo. Comparando as cinéticas de hidrólise ácida das colas à base de formaldeído, puras e misturadas com componentes de madeira, Troughton *et al.* (1968) constataram que a adição de celulose ou lenhina à cola modificava a libertação do formaldeído: a existência de pontes éter-metileno entre os componentes de madeira estaria na origem do fenómeno. Ramiah e Troughton (1970) concluíram a partir de experiências realizadas em DSC que deverá haver formação de ligações covalentes entre as unidades de celobiose e a resina de ureia-formaldeído durante a polimerização. Os trabalhos de Mora *et al.* (1989), Johns e Wooten (1988), Wooten *et al.* (1988) contribuíram para a compreensão das interacções químicas entre os componentes da madeira e as resinas de UF e PF. Através de compostos modelo, para simular a estrutura e reactividade das resinas, Mora *et al.* (1989) compararam os espectros infravermelho da mistura destes compostos com celulose, lenhina e hemicelulose, subtraindo os espectros dos componentes da madeira. Verificaram que as hemiceluloses reagem extensivamente com a resina UF, com um efeito negativo dos grupos acetilo. A celulose não reage apreciavelmente com a resina UF, devido ao seu carácter cristalino. A lenhina reage com a resina PF, mas muito pouco com a UF.

Pizzi (1992) demonstrou seguidamente que a formação de ligação química entre as resinas UF e PF e a lenhina necessita de condições muito estritas, que os processos industriais da colagem da madeira não conseguem satisfazer. Segundo este autor, mesmo que se formem ligações químicas entre a madeira e o adesivo, as suas contribuições seriam desprezáveis; as forças intermoleculares são sempre as predominantes na colagem da madeira.

Por outro lado, Beele (1983) mostrou que a resina penetra e cura nas paredes das células e portanto a resina curada forma uma fase contínua polimerizada. Esta conclusão torna irrelevante a discussão sobre a existência de ligação química madeira-resina, tornando evidente a importância da fixação mecânica do adesivo nas paredes celulares para a resistência do aglomerado.

Butterfield *et al.* (1992) observaram que, durante testes de resistência interna de painéis de MDF, a ruptura ocorre preferencialmente na região das pontes de resina entre fibras distintas e envolve a ruptura no interior das paredes das fibras ao nível da camada secundária. Por outro lado, não há quebra de ligações na própria resina e a ruptura da ligação madeira-resina na interface ocorre raramente. Além disso, não observaram diferença significativa entre as características de ruptura de painéis colados com resina UF, PF e MUF, o que lhes permitiu concluir que as resinas utilizadas possuem resistência suficiente para manterem a sua integridade para além do ponto de ruptura das fibras.

A melhoria do desempenho do painel requer que o número de ligações resina-fibra aumente de forma a que as tensões sejam distribuídas ao longo duma área maior da parede das fibras (Bolton *et al.*, 1988). Isto pode ser conseguido aumentando o teor de resina no painel ou aumentando o número de contactos fibra a fibra. Em geral, uma boa distribuição da resina é importante para promover esses contactos.

No MDF, a superfície aderente é uma superfície hidrófoba sendo constituída sobretudo por lenhina, pois a refinação actua preferencialmente na lamela mediana ou na parede primária das fibras. Donaldson e Lomax (1989) mediram os ângulos de contacto da resina UF e PF sobre as fibras de forma a estimarem a sua molhabilidade. Observaram que a molhabilidade da resina PF é superior à da resina UF. A resina UF tem tendência a formar gotas grandes e achatadas entre as fibras, enquanto que a resina PF forma uma camada fina na superfície da fibra. Este facto sugere que aumentando a molhabilidade da resina UF, a distribuição da resina será mais uniforme. O aumento da ligação pode também ser conseguida intensificando a refinação das fibras o que aumentaria a exposição da camada secundária das paredes das fibras que é rica em celulose. Contudo, isto poderá provocar uma *fibrilação* à superfície que poderá interferir com o espalhamento da resina. Além disso, poderá originar maior quantidade de fragmentos de fibra que requerem ligação (Labosky *et al.*, 1993).

2.3.3 Factores que afectam a ligação madeira-resina

O estudo da influência de diversos parâmetros de colagem madeira-resina UF durante o fabrico de aglomerados, quer os relacionados com a formulação das colas, quer os relacionados com as condições de colagem, tem sido efectuado de forma empírica através da avaliação das propriedades mecânicas dos aglomerados e da emissão de formaldeído (Hse, 1974a; Marutzky e Ranta, 1979; Myers, 1984; Pizzi *et al.*, 1994). Os principais factores que afectam a cura da resina e a formação da ligação madeira-resina são a temperatura, a humidade e o pH.

Humphrey e Bolton (1979) estudaram a influência da temperatura e da humidade sobre o desenvolvimento da resistência da ligação madeira-resina num aglomerado de partículas. O factor determinante é o grau de polimerização da resina. Por esta razão, consideraram legítima a utilização da equação de Arrhenius para descrever a influência da temperatura sobre o desenvolvimento da resistência da ligação madeira-resina.

A humidade da madeira e da resina são factores importantes. Para além da importância da água nas reacções químicas (algumas são irreversíveis), a água actua como plastificante afectando as propriedades mecânicas do material parcialmente curado. Humphrey e Bolton (1979) compararam os efeitos duma diminuição de água da resina com os efeitos duma diminuição do teor de humidade da madeira, sobre o desenvolvimento da resistência da ligação madeira-resina num aglomerado de partículas colado com resina UF. Este estudo revelou que quando se reduz o teor de humidade das partículas de 10 para 6%, a velocidade de desenvolvimento da resistência diminui, enquanto que uma redução da quantidade de água na resina de 10 % tem um efeito oposto.

No que diz respeito à durabilidade da própria resina a uma humidade elevada, já foi referido que a resina UF apresenta menor durabilidade do que a resina PF, devido a uma hidrólise mais rápida da resina UF. No entanto, Irle e Bolton (1988) observaram que os efeitos prejudiciais decorrentes duma exposição à humidade que se verificam num aglomerado, não se verificam em filmes de resina pura. Concluem então que a hidrólise das ligações na resina não será responsável pela perda de resistência dum aglomerado de UF. Por outro lado, Beele (1983) sugere que a perda de resistência pode ser devida às forças causadas pelo movimento das partículas e pela quebra das ligações adesivas madeira-resina. Adiantam a hipótese que a rigidez da resina UF possa originar um nível de tensão suficientemente elevado para causar a quebra dessas ligações.

Em relação ao pH, verifica-se que um pH baixo acelera não só a velocidade de cura da resina mas também a velocidade de hidrólise após a cura (Hse 1979a; Myers e Koutsky, 1990). Hse (1974b) observou que os aglomerados de partículas fabricados com resinas de pH neutro ou ligeiramente alcalino tinham maior resistência interna que os fabricados com resina fortemente alcalina. O tipo e natureza do catalisador usado também influencia a qualidade da ligação adesiva. Hse (1974c) estudou a combinação de diversos catalisadores ácidos e alcalinos. Observou que todas as resinas catalisadas com ácidos em combinação com o hidróxido de sódio conduziam a resistências internas mais elevadas do que as resinas preparadas com hexametilenotetramina. A utilização de nitrato de amónio como catalisador em resinas de baixo teor de formaldeído conduz a melhores propriedades que uma mistura de sulfato de amónio e ácido fórmico (Kerh *et al*, 1994). A extrapolação destes resultados poderá não ser correcta, uma

vez que a acidez da madeira também tem influência na gelificação da resina UF (Slay *et al.*, 1980). A influência da quantidade e tipo de catalisador na resistência à hidrólise de aglomerados de partículas também foi analisada pelos mesmos autores (Kerh *et al.*, 1993).

2.4 Métodos de análise

2.4.1 Estrutura

O estudo da condensação das resinas UF e consequentemente a sua estrutura têm sido objecto de alguns trabalhos de investigação. Graças ao desenvolvimento das técnicas experimentais tem havido algum avanço neste domínio, embora ainda existam muitos aspectos por esclarecer não só em relação à estrutura mas também à cinética e mecanismos das reacções. Os percursores neste domínio, De Jong e De Jonge (1952a e c), Landqvist (1955a e b), mas igualmente Fahrenhorst (1955) e Dunn(1957) estudaram a cinética e o equilíbrio da formação e hidrólise dos sistemas UF em meio aquoso por métodos químicos.

De Jong e De Jonge (1952a) determinaram que a reacção entre a ureia e o formaldeído para dar monometilolureia, numa solução aquosa ácida, neutra e alcalina, é reversível, sendo a reacção directa bimolecular e a inversa monomolecular. Estes autores obtiveram as constantes de reacção e também o calor da reacção. A reacção subsequente da metilolureia com o formaldeído para dar dimetilolureia assemelha-se à anterior tanto no tipo de reacção (bimolecular) como no mecanismo e energias de activação (14 e 19 kcal/mol) (De Jong e De Jonge (1952b). Landqvist (1956) chegou a valores semelhantes e determinou que o calor das reacções de formação tanto para a monometilolureia como para a dimetilolureia era 4,9 kcal/mol. Em soluções concentradas a natureza e velocidades das reacções são semelhantes (De Jong e De Jonge, 1952c). A velocidade relativa de introdução de um, dois e três grupos metilol foi estimada como sendo 9:3:1. A reacção de condensação das metilolureias com a ureia ou com elas próprias em soluções aquosas ácidas são do mesmo tipo, isto é são reacções bimoleculares catalisadas por ácido entre um grupo metilol e uma amida dando origem à formação de pontes de metileno (De Jong e De Jonge, 1953a). A metilenodiureia pode sofrer nova condensação com o formaldeído (De Jong e De Jonge, 1953c) e monometilolureia (De Jong e De Jonge, 1953b). A capacidade da metilenodiureia para hidrolisar em soluções pouco ácidas indica a reversibilidade da ponte de metileno e explica a libertação lenta de formaldeído dos aglomerados e outros produtos colados com UF. A composição química de alguns condensados de UF foi estudada pelos mesmos autores que, analisando o conteúdo em grupos metileno, metilol e ureia, estimaram os pesos moleculares (300 a 500) e admitiram que estes condensados resultam sobretudo na formação de pontes de metileno.

Kumar e Sood (1990) modelizaram a polimerização entre a ureia e o formaldeído usando uma abordagem baseada na consideração de grupos funcionais. O modelo proposto por estes autores envolve quatro espécies moleculares e três constantes de velocidades e toma em conta a formação de oligómeros de massas moleculares elevadas. Conseguiram obter estas constantes por correlação de dados experimentais da literatura, mesmo a temperaturas elevadas, o que constituiu uma inovação, pois os estudos anteriores eram realizados a baixas temperaturas e não levavam em conta a formação de oligómeros mais altos. Baseado nos valores da energia de activação, defendem que a reacção da reacção inversa ocorre entre o grupo metileno e a água, que é o produto da condensação.

Nos métodos químicos utilizados por estes autores (De Jong e De Jonge, 1952a; Landqvist 1956; Kumar e Sood, 1990), que permitem analisar o formaldeído incluem-se métodos iodométrico, sulfito e mercurimétricos. O método sulfito determina o formaldeído presente, enquanto o iodométrico também estima os grupos metilol. Para determinar a razão F/U, Grad e Dunn (1953) combinaram o método da benzilamina com um processo de estimação do formaldeído que envolve a despolimerização com ácido fosfórico, seguida de destilação, sendo o formaldeído absorvido numa solução alcalina de cianeto de potássio. No caso da emissão de formaldeído emitido pelos painéis, este é determinado fotometricamente usando a acetilacetona, de acordo com as normas europeias actualmente em vigor. A solução de formaldeído de calibração é analisada por titulação iodométrica.

Mais tarde, outras técnicas foram usadas no estudo destes sistemas, uma vez que a análise do formaldeído por métodos químicos é demasiado difícil para se poder determinar a estrutura exacta e propriedades. Nair e Francis (1983) isolaram as várias reacções iniciais, que foram investigadas quantitativamente usando a cromatografia em camada fina. Foram determinadas as constantes de velocidade de segunda ordem e as energias de activação em função do pH, para a formação de metilolureia e condensação desta para dar metilenodiureia. As condições alcalinas favorecem a formação de grupos metilol, enquanto que as ácidas favorecem a formação de pontes de metileno.

A cromatografia de exclusão (HPLC-SEC) contribuiu para a determinação da massa molecular das resinas UF (Matsuzaki *et al.*, 1980; Katuscak *et al.*, 1981; Kumlin e Simonson, 1981; Tomita e Matsuzaki, 1985; Billiani *et al.*, 1990; Hse *et al.*, 1994). A maior dificuldade na análise destas resinas por cromatografia de exclusão reside na baixa solubilidade de algumas fracções dos policondensados, higroscopicidade das amostras secas e a inexistência de padrões monodispersos de resinas UF ou resinas termoendurecíveis de estruturas semelhantes. (Katuscak *et al.*, 1981). Os padrões de poliestireno (PS) ou de polietilenoglicol (PEG) não podem ser utilizados para investigar as resinas de UF e portanto devem ser utilizados

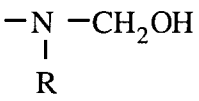
oligómeros, o que obriga à preparação destes produtos pois a maioria não está disponível no mercado. Por outro lado é necessário utilizar-se várias colunas em série e o sistema deve ser mantido a 60 °C, dada a baixa solubilidade dos condensados. O detector utilizado é um refractómetro diferencial. Os melhores solventes para as resinas comerciais são o dimetilsulfóxido (DMSO) e o tetrahidrofurano (THF) (Katuscak *et al.*, 1981; Kumlin e Simonson, 1981). Quando a condensação atinge estádios avançados, com a formação de fracções insolúveis, a utilização desta técnica só permite analisar a porção solúvel, onde podem ser identificadas moléculas com massa molecular acima de 3 a 5 $x10^4$.

A aplicação das técnicas de ressonância magnética nuclear do protão (RMN de ^1H) (Kambanis, 1971; Duclaroir e Brial, 1976; Tomita e Hirose, 1976, Chiavarini *et al.*, 1978; Myers, 1981; Kumlin e Simonson, 1981) permitiu obter informações sobre as estruturas químicas presentes nos produtos solúveis do polímero. Contudo, os espectros da resina UF não fornecem evidências decisivas sobre a sua estrutura uma vez que as bandas de absorção são largas e sobrepostas, o que exigiu a combinação de outros métodos de análise. Por outro lado, a presença de água é insatisfatória o que exige a sua eliminação. A solubilidade dos policondensados também constitui uma dificuldade, e mesmo a utilização do DMSO deuterado não permite aceder a alguns grupos como os metilol.

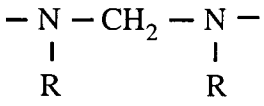
A utilização da RMN de ^{13}C permitiu ultrapassar algumas dificuldades, nomeadamente a presença da água que deixa de ser um problema. Cada sinal do carbono devido ao formaldeído que reagiu aparece bem isolado e foi possível fazer a atribuição das bandas por comparação do seu desvio químico com o de derivados padrão. Esta técnica tem sido utilizada, tal como a anterior, para estudar o efeito de parâmetros da síntese na estrutura da resina resultante (Ebdon e Heaton, 1977; Rammon *et al.*, 1986). Contudo, o interesse desta técnica surge não só da possibilidade da identificação das diferentes estruturas presentes na resina, mas principalmente da possibilidade da sua determinação quantitativa. Na figura 3.2.6 apresentam-se os grupos reactivos presentes na resina solúvel que foram identificados por RMN de ^1H e de ^{13}C.

Tomita e Hatono (1978) conseguiram identificar e avaliar quantitativamente treze diferentes grupos por RMN de ^{13}C com desacoplamento parcial do protão e supressão do efeito nuclear Overhauser (NOE). Este tipo de análise é demorada (doze horas em média) devido aos tempos de relaxação spin-rede dos núcleos de ^{13}C. Tornou-se assim possível distinguir a composição de diferentes resinas, determinar o grau de condensação e a razão F/U convertida em função da razão F/U inicial na alimentação.

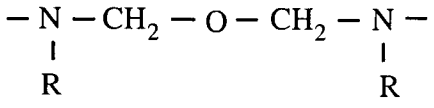
Metilol



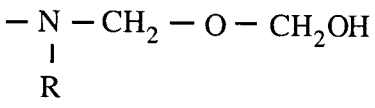
Metileno



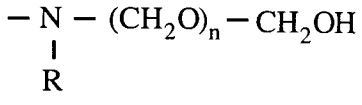
Metilenoéter



Formal

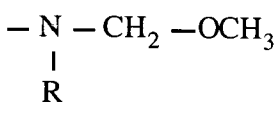


Hemiformal

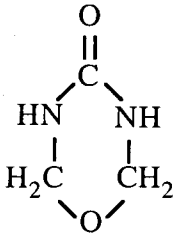


Poliformal

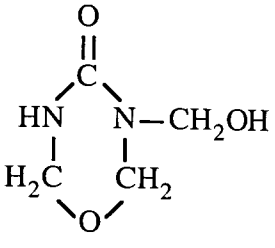
Metoxi



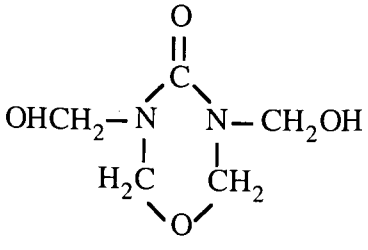
Ciclo urónico



urona



monometilolurona



dimetilolurona

Figura 3.2.6: Espécies presentes na resina solúvel que foram identificados por RMN de ^{1}H e de ^{13}C. O R representa quer um hidrogénio (H) quer um grupo metileno (CH_2-)

Estes parâmetros são correlacionados com algumas propriedades e com o desempenho de diversas formulações (Hse *et al.*, 1994), por exemplo para controlar o pH da reacção de condensação ou a razão F/U com o objectivo de reduzir a emissão de formaldeído, influenciando a razão entre as ligações de metileno e as ligações dimetileno-éter (Szesztay *et al.*, 1994). Kim e Amos (1990) utilizaram esta técnica para determinar as constantes de velocidade

para os estádios iniciais (formação da monometilolureia, dimetilolureia e trimetilolureia); prosseguindo as reacções de polimerização, estimaram as constantes de velocidade aparentes para a formação de pontes de metileno, considerando uma cinética de segunda ordem para a decomposição dos metilol. É interessante o método utilizado por Scheepers *et al.* (1995) para determinar quantitativamente as ligações de metileno-éter em resinas MF, por RMN de ^{1}H e de ^{13}C utilizando o DMSO como solvente. Este solvente permite solubilizar os condensados formados nos últimos estágios da reacção de condensação. Contudo, em RMN os sinais do carbono atribuídos às pontes de éter-metileno e aos grupos metilol ligados a uma amida III aparecem sobrepostos. A reacção de condensação de uma mistura de metilolmelamina em solução DMSO, efectuada em tubos fechados foi seguida através da libertação de água. Uma vez que a formação de 1 mole de pontes de metileno ou metileno-éter é acompanhada pela libertação de 1 mole de água, relacionando a quantidade total de água (determinada por RMN de ^{1}H) com água libertada na formação de pontes metileno (determinada por RMN de ^{13}C), foi possível a determinação do número de pontes éter-metileno.

A RMN de ^{15}N foi utilizada pela primeira vez por Ebdon *et al.* (1984) para caracterizar as resinas UF, tendo estes investigadores verificado que esta técnica se revelava particularmente interessante para distinguir os grupos amina com substituintes metilol dos grupos amina envolvidos nas ligações metileno e metileno-éter.

Outra técnica complementar é a espectroscopia do infravermelho. Myers (1981) combinou esta técnica com RMN de ^{1}H para fazer a atribuição das diversas bandas vibracionais, a partir de compostos modelo. O objectivo era determinar a capacidade desta técnica para definir a estrutura dos polímeros UF reticulados e portanto no estado sólido. Contudo, devido à complexidade das resinas UF e à presença de muitos componentes, as bandas são largas e pouco intensas. A utilização da espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectrofotometer*) permitiu progressos consideráveis devido à amplificação da absorvância, obtendo-se sinais mais nítidos. Usando esta técnica, Jada (1988) determinou a variação relativa de grupos metileno, metilol, éteres cíclicos e lineares com a razão F/U, utilizando amostras secas por congelação. A desvantagem desta técnica reside no facto da escolha física da amostra ser bastante limitada, as amostras devem ser cuidadosamente preparadas (Hannah, 1987) e a água interfere.

A espectroscopia laser-Raman que normalmente é usada como complemento ao FTIR também foi utilizada para determinar as frequências vibracionais dos grupos funcionais. A vantagem desta técnica é poder estudar a superfície de qualquer material e portanto a preparação de amostras é bastante flexível. Pode ser aplicada não só à resina líquida como à resina curada, e também a aglomerados, contraplacados, filmes de cola, interfaces de cola, sólidos, soluções

ou seja qualquer tipo de amostra que reflecte a radiação emitida por um laser (Myer, 1979). O problema é que este método não é tão sensível nem tão quantitativo como a RMN. Uma técnica muito recente, que ainda não foi utilizada é a espectrometria de massa MALDI (*Matrix Assisted Laser Desorption Ionization*) que constitui uma esperança para o estudo da cura da resina, uma vez que consegue vaporizar amostras de massas moleculares até algumas centenas de milhares.

2.4.2 Cura

O estudo da cura das resinas é mais difícil uma vez que a insolubilidade dos produtos é uma limitação importante para a utilização de certas técnicas de análise. Recentemente, algumas técnicas experimentais como RMN de ^{13}C, FTIR, DTA (*Differential Thermal Analysis*), DSC (*Differential Scanning Calorimeter*) e TMA (*Thermal Mechanical Analysis*), DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*) permitiram uma melhor compreensão da cura ácida a alta temperatura da resina de ureia e fenol-formaldeído, levando também em conta a presença de materiais lenhino-celulósicos.

Desde os anos 60, a análise térmica diferencial DTA, e mais recentemente a calorimetria diferencial de varrimento (DSC) permitiram o estudo dos fenómenos de polimerização dos adesivos UF (Prime, 1997). Esta técnica permite a obtenção de calores de reacção e também de parâmetros cinéticos a partir dos dados experimentais com a ajuda de modelos teóricos, se o termograma tiver uma boa resolução. Devido às diferentes condições experimentais utilizadas pelos investigadores, os resultados obtidos são bastante divergentes.

Mizumachi (1973) mediu a influência de 18 espécies de madeira sobre a policondensação duma resina UF do tipo comercial na ausência de endurecedor. Nos termogramas DTA da resina UF na ausência de madeira, o primeiro pico que aparece a cerca 120 °C é sempre endotérmico, o que foi atribuído à reticulação da resina e à evaporação dos produtos constituídos de pequenas moléculas, tal como o solvente residual. A temperaturas mais elevadas aparece um grande pico exotérmico que é característico da degradação da resina. Para Mizumachi, a energia aparente da policondensação na ausência de madeira, que é cerca de 29 kcal/mol, deverá ser considerada como a soma da energia de activação da cura e a do solvente residual. A presença da madeira pode acelerar ou retardar a cura, conforme a espécie. Esta observação é muito importante no caso dos aglomerados de partículas. No caso do MDF não será tão importante, na medida em que os tratamentos sofridos pela madeira vão alterar as suas propriedades físico-químicas, nomeadamente o teor de extractivos e o pH.

A reacção exotérmica das resinas UF foi estudada de forma sistemática por Chow e Steiner (1975), considerando diversos parâmetros da síntese. Estes investigadores observaram

um deslocamento do pico exotérmico na direcção das temperaturas mais elevadas com o aumento do tempo de síntese e com a adição suplementar de ureia. A adição de ureia suplementar retarda a cura a temperaturas elevadas, evitando o endurecimento prematuro à temperatura ambiente. Troughton e Chow (1975) observaram o aparecimento de um pico exotérmico a 56 °C e um pico endotérmico a 109 °C para uma resina UF. Quando são adicionados fortificantes como a melamina, resina MF, resina PRF e paraformaldeído, os picos deslocam-se para temperaturas mais elevadas conforme o tipo e quantidade de fortificante.

Tsou (1990), que estudou a cinética de reticulação das resinas UF por DSC, afirma que o pico exotérmico entre 80 °C e 100 °C corresponde à reacção de cura. Concluiu que a reticulação é uma reacção de primeira ordem, tendo obtido valores da mesma ordem de grandeza que Heisel (1987) que estimou a energia de activação por FTIR seguindo três bandas de absorção. Para uma resina com U/F=1,3, com 1,5% de endurecedor, Tsou obteve 81,9 kJ/mol para a energia de activação aparente. Este investigador analisou a influência da madeira tendo obtido valores ligeiramente mais baixos em presença desta.

Szestay *et al.* (1993) utilizaram a DSC para determinar a temperatura óptima de reticulação das resinas UF. O valor obtido foi de 100 °C, pois este valor está acima dos 80-85 °C, que corresponde à velocidade máxima de cura e abaixo da temperatura de eliminação do formaldeído.

Quase todos os estudos por DSC existentes na literatura foram realizados em célula aberta, originando falta de reprodutibilidade, uma vez que a perda de água e formaldeído não é quantificada. Para além da sua importância nas reacções químicas (algumas são reversíveis), a água actua como plastificante e portanto afecta decisivamente as propriedades mecânicas do material parcialmente curado. Szestay *et al.* (1993) verificaram que a falta de reprodutibilidade se manifestava mais nas endotérmicas, atribuídas à decomposição das ligações de metileno e portanto à eliminação do formaldeído, do que nas exotérmicas, relacionadas com a reticulação. Estas experiências não fornecem informação suficiente para prever o comportamento do sistema num processo de cura real. No estudo da cura das resinas fenólicas existem algumas referências recentes (Myers *et al.*, 1991; Peng e Rield, 1994) em que foi usada uma célula hermética. No caso das resinas UF apenas se regista algumas referências (Myers e Koutsky, 1990; Su *et al.*, 1995; Yin, 1994).

Myers e Koutsky (1990) utilizaram células fechadas de grande volume e os termogramas obtidos apresentavam um pico exotérmico cuja temperatura variava entre 75 e 160 °C, conforme a formulação das resinas (diferentes valores de F/U, processos de síntese, nível de catalisador etc.). Para as resinas duma mesma família, conseguiram obter uma

correlação significativa entre o calor de reacção da cura e a razão F/U (Q(J/g)=-238,8F/U+451). Este resultado é qualitativamente consistente com os resultados de Chow e Steiner (1975), embora neste caso os calores de reacção tenham sido obtidos a partir da altura dos picos e não das áreas do termograma.

O trabalho de Myers e Koutsky (1990) contribuiu para algum esclarecimento em relação ao papel da água na policondensação das resinas UF. Estes investigadores mostraram que um baixo teor de água pode inibir esta reacção, sobretudo quando se utiliza sulfato de amónio como endurecedor. Este fenómeno é atribuído por outros autores à diminuição de mobilidade das moléculas de resina e do endurecedor, mas também poderá ter influência sobre os *sítios* reaccionais. Contudo, Yin (1994) afirmou que esta influência é pouco nítida uma vez que as curvas DSC e o grau de conversão são idênticos qualquer que seja a proporção de água. O grau de conversão a uma dada temperatura é estimado por DSC a partir da razão das áreas dos pico exotérmicos, correspondentes ao calor da reacção parcial a essa temperatura e ao calor total, considerando reacção completa. Yin verificou que a policondensação da resina é caracterizada por um único pico exotérmico, que ocorre entre 70 e 100 °C. Obteve uma entalpia de condensação igual a 84,1 J/g para uma resina com F/U igual a 1,3, utilizando 1,5 % de cloreto de amónio como endurecedor.

Myers (1981) estudou a cura da resina UF por infravermelho após ter clarificado alguns aspectos da interpretação dos espectros infravermelho. Embora outros investigadores tenham usado esta técnica, existem regiões do espectro onde a interpretação ainda suscita algumas dúvidas. A maior contribuição deste trabalho reside na determinação e interpretação da evolução no tempo de algumas bandas características: grupos metilol, amidas II e III. Contudo não foi possível tirar conclusões em relação à presença, formação ou quebra de ligações éter durante a cura. Portanto, o valor desta técnica é limitado para definir algumas diferenças nas estruturas da resina UF curada, que são importantes no estudo da estabilidade hidrolítica (Myers, 1982). Tsou (1990) estudou a hidrólise de filmes de resina sobre uma lamela de madeira por FTIR-ATR (*Attenuated Total Reflectance*). Estas experiências não se revelaram suficientemente precisas para evidenciar as modificações da estrutura após hidrólise, uma vez que o feixe IR é reflectido na camada superficial da cola e não atinge a madeira.

Foram já referidas as capacidades da RMN para estudar as resinas em solução. Contudo, ainda não foi possível estudar as resinas curadas usando esta técnica, dada a insolubilidade destes sistemas. Até agora os investigadores têm aplicado esta técnica para caracterizar quantitativamente as formulações das resinas e correlacionar algumas razões de intensidade de picos característicos relacionados com o possível grau de cura com a resistência

interna de aglomerados, emissão de formaldeído da resina curada (Ferg *et al.*, 1993; Levendis *et al.*, 1993).

A técnica de alta resolução RMN de ^{13}C do estado sólido que consiste na combinação de polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico (CP/MAS) tem-se revelado um instrumento poderoso na clarificação de detalhes da estrutura das resinas UF (Chuang e Maciel, 1994). Esta técnica permite ultrapassar os problemas da RMN de ^{13}C no estado sólido, onde se verifica o alargamento das bandas devido a interacções dipolares heteronucleares ou anisotropia do desvio químico e baixa sensibilidade devido aos tempos de relaxação spin-rede dos núcleos ^{13}C serem muito longos (Gil e Geraldes, 1987). É possível seguir a cura das resinas usando esta técnica como o demonstraram Maciel *et al.*(1983), assim como a estabilidade da resina curada (Chuang e Maciel, 1994). Jada (1990) usou esta técnica para a determinação quantitativa da proporção de vários grupos funcionais na resina não curada, seca por congelação. Com este objectivo usaram técnicas de desconvolução para resolver os picos sobrepostos e obter as áreas para a análise quantitativa. Contudo, ao contrário da RMN em solução, os picos de ressonância presentes na região dos metileno estão alargados e sobrepostos e não aparecem picos característicos do metanol, metoxi e éteres cíclicos. Portanto esta técnica não será adequada para identificar e analisar os produtos secundários de baixa concentração e os condensados de baixo peso molecular presentes na resina não curada.

A espectroscopia Raman foi utilizada por Hill *et al.* (1984) na determinação da estrutura da resina UF curada. Verificaram que esta técnica permitia observar a evolução relativa dos grupos metilol e metileno, pois estas bandas aparecem bem resolvidas. Estes investigadores concluíram que esta técnica poderia ser promissora como complemento do infravermelho ou da RMN de estado sólido. Contudo, ainda existiam algumas dúvidas na atribuição de algumas bandas e o efeito da fluorescência na intensidade dos picos inviabilizava a análise quantitativa.

2.5 Conclusões

A concentração de grupos reactivos e o pH têm uma influência notória na velocidade de cura e na estrutura e nas propriedades mecânicas do sistema reticulado final. Para caracterizar as resinas iniciais devem ser utilizadas as seguintes técnicas: análise elementar, viscosimetria, cromatografia de exclusão (HPLC-SEC), espectroscopias de infravermelho (FTIR) e Raman, e ressonância magnética nuclear do carbono 13 (RMN de ^{13}C).

A cromatografia de exclusão permite determinar a distribuição de pesos moleculares, mas a calibração exige que se disponha de compostos modelo. A determinação quantitativa dos grupos reactivos numa resina líquida por RMN de ^{13}C está bem documentada na literatura, mas

esta técnica só poderá ser usada para os primeiros estádios da cura, dada a insolubilidade da resina.

Uma vez que a RMN de estado sólido não permite uma análise quantitativa da resina curada, seria talvez interessante uma investigação no sentido de encontrar sistemas que permitam provocar o inchamento da resina curada, o que permitiria reduzir as interacções moleculares e por consequência o alargamento das bandas.

A espectroscopia do infravermelho FTIR tem sido usada no estudo da cura e hidrólise da resina. Contudo, a limitação mais importante ainda é a perturbação causada pela água nos espectros, o que exige algum cuidado na preparação das amostras, sobretudo quando se utilizam pastilhas de KBr. Além disso ainda existem bandas cuja atribuição é duvidosa. A espectroscopia laser-Raman que normalmente é utilizada como complemento ao FTIR parece uma técnica promissora, embora não se encontre na bibliografia trabalhos que tenham utilizado esta técnica no estudo da cura das resinas UF, posteriores do trabalho de Hill *et al.* (1984). A vantagem desta técnica é poder ser aplicada não só à resina liquida como à resina curada, e também ao aglomerado. O problema é que este método não é tão sensível nem tão quantitativo. Contudo, o avanço tecnológico do equipamento tem permitido reduzir a fluorescência, que é um problema deste método.

Para a construção de um modelo cinético será importante a determinação de parâmetros cinéticos e o calor de reacção de cura por DSC. Quase todos os estudos por DSC existentes na literatura foram realizados em célula aberta, originando falta de reprodutibilidade, uma vez que a perda de água e formaldeído não é quantificada. Para além da sua importância nas reacções químicas (algumas são reversíveis), a água actua como plastificante e portanto afecta decisivamente as propriedades mecânicas do material parcialmente curado.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Características da resina UF utilizada

Utilizou-se uma resina UF comercial, fabricada pela Euroresinas e indicada para o fabrico do MDF do tipo corrente. A resina foi armazenada no congelador a cerca de -20 °C.

Tabela 3.3.1: Características principais da resina UF utilizada

F/U	1,3
Massa específica (kg/m^3)	1260
Viscosidade (mPa s)	350
Teor de sólidos (%)	64
pH	7,4
Tempo de gelificação (s) (100 °C, 1 ml)	60

O endurecedor utilizado foi o NH_4Cl p.a.

3.2 Testes de inchamento

A determinação quantitativa das espécies reactivas numa resina curada por RMN de ^{13}C, só seria possível se se dispusesse de um sistema que permitisse solubilizar, ou pelo menos provocar o inchamento da resina curada, o que permitiria reduzir as interacções moleculares e por consequência o alargamento das bandas. Portanto era necessário que se encontrasse um sistema que actuasse como plastificante da resina curada.

Um plastificante actua como um lubrificante, facilitando o movimento das macromoléculas de resina. De acordo com a teoria gel, a resistência de um polímero amorfo, resulta de uma estrutura reticulada formada por ligações físicas entre as moléculas. O material será tanto mais rígido quanto maior a densidade de cadeias e junções activas contiver. A acção do plastificante consiste na quebra dessas ligações, alterando os centros de força que mantêm as cadeias unidas e diminuindo as cadeias e junções activas.

De acordo com a teoria do volume livre, que assume que entre as moléculas só existe espaço vazio, o aumento da mobilidade das moléculas (plastificação interna) ou a adição de uma

molécula pequena (plastificação externa) originam um aumento do volume livre e portanto um inchamento da resina.

A acção plastificante envolve uma série de passos. Inicialmente, as moléculas do plastificante entram nos poros da resina e aderem nessas áreas, ocorrendo uma plastificação rápida e irreversível. Segue-se então a absorção do plastificante que é realizada em dois passos. O primeiro envolve uma energia de activação pequena e consiste numa difusão simples. O segundo passo da absorção é uma difusão complexa que envolve energias de activação mais elevadas e produz a separação das moléculas do polímero. Nesta altura a maior parte do plastificante está incorporado na resina, mas para a plastificação ser completa, é necessário fornecer energia ao sistema, o que vai permitir que o plastificante entre nos núcleos ou cadeias de polímero aglutinadas. Portanto a plastificação vai permitir a mobilidade das cadeias do polímero, adquirindo uma consistência mais de borracha, do que de vidro.

Na literatura não existem referências sobre a existência de solventes que consigam inchar ou plastificar a resina UF curada. No caso das resinas de melamina, os únicos plastificantes que aparecem referidos na literatura são a N-etil o,p-toluenosulfonamida e a o,p-tolueno-sulfonamida. Todos os outros plastificantes para as resinas fenólicas são incompatíveis com a resina melamínica. Estas sulfonamidas aromáticas plastificam as resinas fenólicas e de melamina talvez devido à acção do anel aromático e portanto não seriam indicadas para a UF.

Pelas razões apontadas foi investigado o inchamento da resina curada em diversos solventes, e utilizando-se diferentes condições e procedimentos.

Procedimento I

Cura da resina

A cura da resina foi efectuada num banho termoestático de óleo, em sistema fechado (lata de folha de Flandres). Na cura da resina foram observadas as seguintes condições:

-Temperatura do banho=150 °C

-Tempo de cura= 10 min

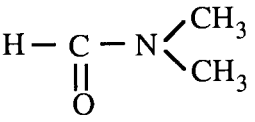
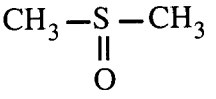
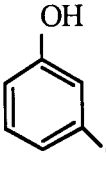
-Quantidade de endurecedor=3% (m/m base seca) de uma solução de NH_4Cl a 20 %

Preliminarmente, para se estimar a expansão da resina durante a cura, foi efectuada a cura da resina num tubo de ensaio graduado, em sistema aberto e fechado. Utilizando as condições referidas, efectuou-se a cura de 2 ml de resina com endurecedor tendo-se verificado que a resina inchou cerca de 2,8 vezes em sistema aberto e 1,7 vezes em sistema fechado.

Condições observadas no teste de inchamento

Na primeira tentativa foram utilizados vários sistemas, alguns deles que já foram utilizados em RMN do estado líquido e portanto capazes de dissolver condensados de UF, como é o caso da dimetilformamida (DMF) e do DMSO que são solventes apróticos com um elevado poder de dissolução tanto de reagentes orgânicos como inorgânicos. Escolheu-se outros sistemas, que pela sua natureza química pudessem ser capazes de uma acção dissolvente ou pelo menos plastificante. Nestas experiências não houve qualquer cuidado na configuração ou tamanho das partículas de resina curada. Os solventes utilizados e os resultados dos testes estão patentes na tabela 3.2.2. A resina curada foi imersa no solvente durante 3 dias.

Tabela 3.3.2: Resultados dos testes de inchamento da resina curada e seca sob vácuo, realizados à temperatura ambiente durante 3 dias.

Solvente	Fórmula química	Resultado
piridina		nenhuma alteração
etilenoglicol	$OHCH_2CH_2OH$	nenhuma alteração
2,2,2-trifluoretanol	CF_3-CH_2OH	nenhuma alteração
DMF		
+5 % LiBr		nenhuma alteração
+ 5% $LiClO_4$		nenhuma alteração
DMSO		nenhuma alteração
+5% LiBr		
m-cresol		transparente

Dos sistemas utilizados apenas o m-cresol provocou alterações visíveis macroscopicamente nas partículas de resina curada. Por esta razão a resina curada foi triturada em partículas de cerca de 1 mm. A 1 g de resina triturada foi adicionado 3 ml de m-cresol e colocados numa proveta graduada. Os testes de inchamento foram realizados a 60 °C. Embora a

expansão do leito possa ser influenciada por rearranjos das partículas, o que prejudica a fiabilidade dos resultados, este teste permite de forma expedita, observar se há inchamento das partículas.

Tabela 3.3.3: Resultados dos testes de inchamento da resina curada triturada realizados a 60 °C, durante 1 dia.

Solvente	Resultado
DMF+5 % LiBr	nenhuma alteração
DMSO+5% LiBr	nenhuma alteração
m-cresol	transparente

Não se verificou expansão do leito visível para os solventes utilizados (ver tab. 3.3.3). Notou-se apenas que as partículas ficavam mais transparentes no caso do m-cresol.

Procedimento II

Numa segunda tentativa foram utilizados outros solventes, mas o teste foi realizado sobre um filme de resina curada. Isto permite analisar a acção microscópica do solvente, medindo a variação das dimensões ou da forma da amostra, utilizando um microscópio óptico de reflexão ou uma lupa.

Cura da resina

Após adição de (NH_4Cl) à resina, mantém-se a mistura a uma temperatura de 40 °C num banho termoestático. Neste caso, fixou-se a quantidade de endurecedor a 1,5 % em relação à massa seca de resina, que é um valor típico da indústria de aglomerados. Quando a resina fica com a consistência de um gel, aplica-se sobre uma placa de vidro revestida com material anti-aderente (teflon em spray), sobre a qual se aplicou 2 camadas de fita adesiva junto aos bordos. Espalha-se a resina sobre a superfície da placa com o auxilio de uma régua, de forma a se obter um filme de espessura uniforme. Após secagem à temperatura ambiente, retira-se o filme da placa e corta-se eventualmente nas dimensões desejadas. A espessura do filme, medida com um micrómetro varia em geral entre 40 e 60 µm. Procede-se em seguida à cura completa do filme de resina, em estufa à temperatura desejada. A temperatura de 40 °C utilizada é a temperatura à qual o estado gel dura tempo suficiente para se conseguir fabricar o filme em boas condições. A resina UF utilizada demora cerca de 150 minutos a atingir este estado. Dispondo os filmes entre duas placas de vidro, revestidas a teflon, é possível obter-se filmes planos, sob o efeito da

pressão exercida pelo peso destas placas. Quando o tempo de cura é atingido, os filmes são arrefecidos ao ar livre. Na cura da resina foram observadas as seguintes condições:

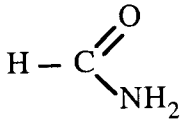
-Temperatura = 150 °C

-Tempo de cura= 10 min

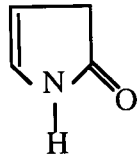
-Quantidade de endurecedor=1,5% (m/m base seca)

Condições observadas no teste de inchamento

Nesta tentativa foi utilizada a formamida e a 2-pirrolidona (ver fig. 3.3.1). As amostras com forma quadrada foram observadas num microscópio óptico de reflexão. Foram então imersas no solvente durante 3 dias. Findo este período, as amostras foram novamente observadas no microscópio de reflexão, nas mesmas condições, não se tendo observado nenhuma alteração, quer na forma quer nas dimensões no caso da pirrolidona. As amostras de formamida apresentavam as arestas ligeiramente arredondadas. Por esta razão, decidiu-se investigar se a alteração é consequência da libertação de tensões devido ao inchamento ou a variações de temperatura.



Formamida



2-pirrolidona

Figura 3.3.1: Estrutura química da formamida e da 2-pirrolidona

Procedimento III

Foi utilizada uma amostra curada nas mesmas condições do procedimento I e triturada num moinho vibratório, de forma homogénea em partículas de alguns microns. Algumas partículas foram imersas em formamida durante uma semana e depois conservadas num exsicador sob vácuo, durante um dia. Duas amostras, uma tratada e outra não tratada, foram observadas e fotografadas num microscópio electrónico de varrimento. Não se observou nenhuma alteração apreciável na estrutura das partículas, como pode ser constatado nas figuras 3.3.2 e 3.3.3. Uma vez que a secagem por vácuo pode ter alguma influência nos resultados, foi observada uma amostra de partículas de resina numa lupa e em seguida foram colocadas algumas gotas de formamida junto às partículas. A formamida vai difundindo em direcção às partículas e no campo de visão é possível comparar-se as partículas originais com as partículas já imersas em formamida. Embora seja difícil seguir-se a evolução numa única partícula, como seria ideal, uma vez que a difusão da formamida vai arrastando as partículas, não se observou qualquer alteração, mesmo tendo-se prolongado o teste durante um dia.

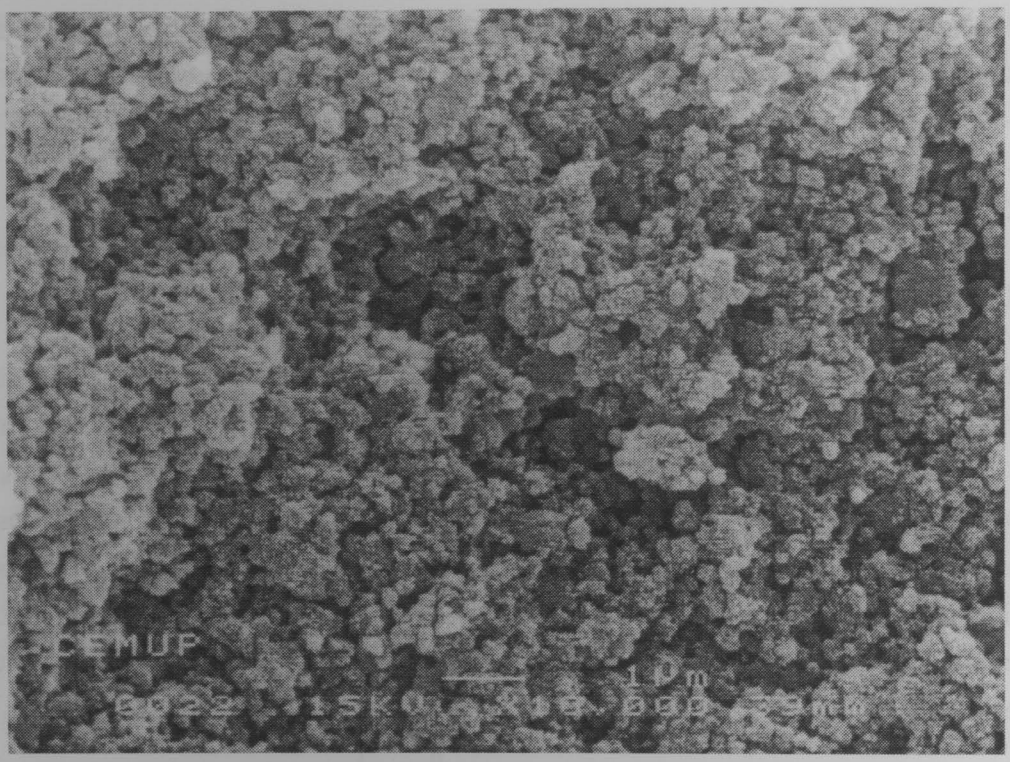


Figura 3.3.2: Fotografia obtida por microscopia de varrimento de uma amostra de partículas de resina UF não tratada (ampliação 10000 x).

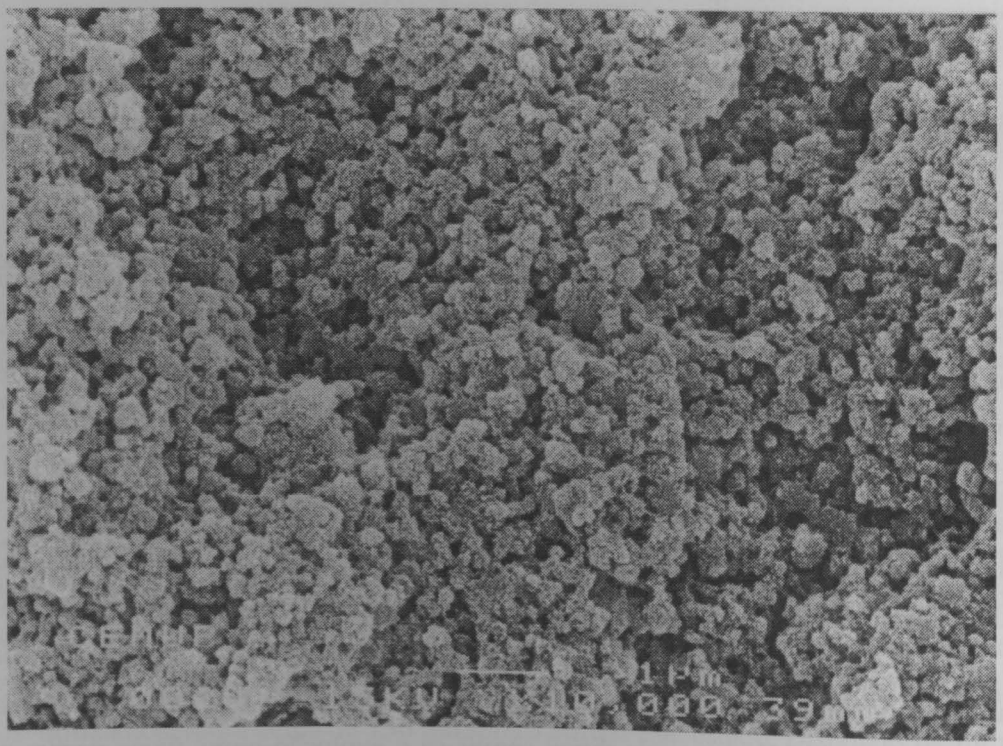


Figura 3.3.3: Fotografia obtida por microscopia de varrimento de uma amostra de partículas de resina UF tratada com formamida (ampliação 10000 x).

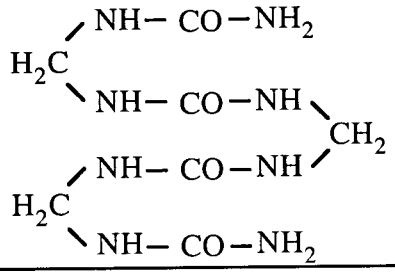
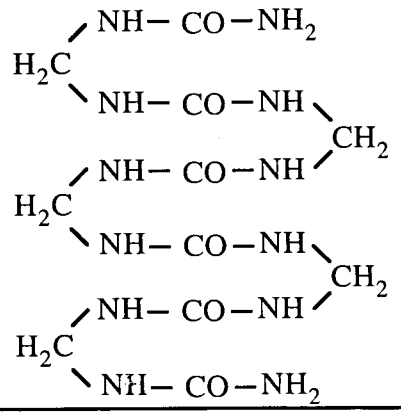
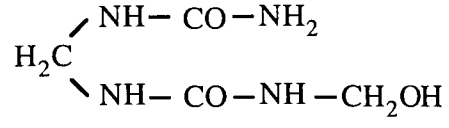
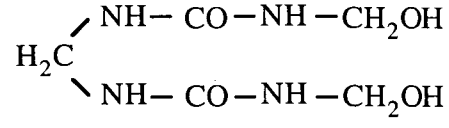
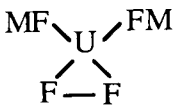
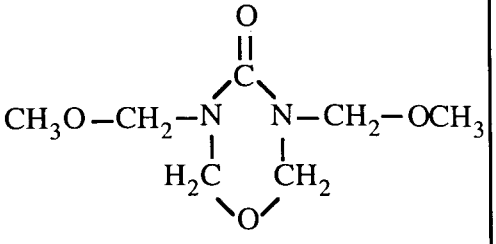
3.3 Síntese dos oligómeros

Os oligómeros da resina UF não se encontram disponíveis no mercado, excepto a dimetilolureia e portanto têm de ser sintetizados. Os oligómeros da resina UF foram todos sintetizados segundo os procedimentos de Kadowaki (1936). Contudo, a descrição dos procedimentos na literatura não é muito clara em alguns passos, pelo que se descrevem de forma detalhada os diversos procedimentos adoptados. A síntese dos compostos modelo é morosa e deve-se ter cuidado no manuseamento dos compostos nocivos como o hidróxido de bário e a dimetilolureia, que é uma substância cancerígena. A purificação das substâncias por evaporação deve ser realizada num evaporador rotativo e sob vácuo para não haver fuga de vapor para o ambiente durante o processo e para não se utilizarem temperaturas elevadas.

Tabela 3.3.4: Estrutura química, nomenclatura e processo de obtenção dos compostos modelo.

Nome	Estrutura química	Processo de síntese
Formaldeído F	HCHO	Formalina comercial, 37 %
Ureia U	$NH_2-CO-NH_2$	comercial, 98 % de pureza
N,N'-Dimetilolureia FUF	$HOCH_2-NH-CO-NH-CH_2OH$	comercial, 98 % de pureza
Dimetilolureia-dimetiléter MFUFM	$O=C(NH-CH_2-OCH_3)_2$	Kadowaki, 1936
Metilenodiureia UFU	$H_2C(NH-CO-NH_2)_2$	Kadowaki, 1936 Braun *et al.* (1983)

Tabela 3.3.4: Continuação

Nome	Fórmula química	Processo de síntese
Trimetilenotetraureia $U(FU)_3$		Kadowaki, 1936
Pentametileno-hexaureia $U(FU)_5$		Kadowaki, 1936
Monometilol-metilenodiureia UFUF		Kadowaki, 1936
Metilenobis-monometilolureia FUFUF		Kadowaki, 1936
N,N'-Dimetilol-uronadimetiléter 		Kadowaki, 1936

Utilizaram-se formaldeído a 50 % e ureia fornecidos pela Euroresinas. A dimetilolureia e todos os restantes reagentes utilizados são produtos pró-análise. Todos os compostos sólidos foram conservados a cerca de -20 °C. Na tabela 3.3.4 representa-se o processo de preparação dos compostos modelo, incluindo-se também a fórmula química e nomenclatura utilizada.

a.Metilenodiureia

Para preparar a metilenodiureia, Kadowaki (1936), utilizou um excesso de ureia em relação ao formaldeído (razão molar de 8:1) com o objectivo de impedir a formação de grandes quantidades de dimetilolureia e de tri- ou tetrametilolureia. Contudo, Braun *et al.* (1983) referem que a metilenodiureia produzida fica contaminada com dimetilenotriureia, que é bastante difícil de separar por recristalização. Ludlam (1973) aumentou a razão molar U:F para 10:1 e conseguiu obter a metilenodiureia pura. Braun *et al.* (1983) utilizaram o método de Ludlam (1973), mas aumentaram a razão U:F para 12:1 e a solução foi neutralizada antes de se recristalizar o produto, para impedir a hidrólise eventual da UFU. Optou-se então por utilizar os dois processos, o de Kadowaki e o de Braun et al. (1983) para sintetizar a metilenodiureia.

Por outro lado, na síntese da metilenodiureia não se devem utilizar as soluções de formalina comerciais (30-37 % de formaldeído), pois estas contêm cerca de 10 % de metanol, que pode complicar a reacção, dando origem à formação de grupos terminais metil-éter. Por esta razão, utilizou-se formaldeído a 50 %, que é usado no fabrico industrial das resinas UF. O único inconveniente é que esta solução tem de ser mantida a 60 °C, para evitar a formação de paraformaldeído.

Processo segundo Kadowaki

Dissolveram-se 154 g de ureia em igual quantidade de água. Quando foram adicionados 2,25 ml de HCl concentrado e 19,2 ml de HCHO (a 50%) apareceu uma turbidez branca ao fim de alguns minutos, obtendo-se uma solução coloidal espessa. Após se ter deixado a mistura repousar durante 2 dias, esta deve ser neutralizada com KOH. O pH da solução é de cerca de 3,8 e para a neutralizar foi adicionado cerca de 2 g de KOH sólido e depois algumas gotas de uma solução a 10 g/l, (o KOH se apresenta-se sob a forma de pastilhas). O precipitado foi lavado com etanol para remover a ureia que não reagiu e filtrou-se a solução. Dissolveu-se o precipitado em água quente e os cristais foram obtidos deixando arrefecer a solução até à temperatura ambiente e depois no frigorífico. Filtrou-se e lavou-se os cristais com um pouco de solvente de cristalização, a frio. Os cristais foram depois secos num exsicador, mantendo a pressão reduzida, durante 2 dias (rendimento: 25,6 g).

Processo segundo Braun *et al.* (1983)

Dissolveram-se 100 g de ureia em 75 ml de água. A esta solução foram adicionados 8,37 g de formaldeído a 50 %. Adicionou-se 0,5875 g de ácido ortofosfórico a 85 %, ajustando-se o pH até 3. Esta mistura foi mantida em agitação durante 24 h à temperatura ambiente, e depois conservada à temperatura de 0 °C, durante 24 horas. A suspensão resultante

foi neutralizada com NaOH a 1N, tendo sido necessário adicionar cerca de 2 ml desta solução. Aqueceu-se então a solução até o produto dissolver e a solução ficar límpida. A metilenodiureia precipita quando a solução é arrefecida lentamente. Filtrou-se a solução e lavou-se várias vezes com água fria e depois com etanol. Os cristais foram então secos sob vácuo (rendimento: 5,5 g).

b.Trimetilenotetraureia

A trimetilenotetraureia (10 g) foi dissolvida em 200 ml de água. Quando se adicionou uma gota de HCl concentrado à solução, apareceu uma turbidez branca ao fim de alguns minutos. Após se ter deixado a solução repousar durante 1 dia, retirou-se o precipitado e lavou-se abundantemente com água. Adicionou-se o precipitado a 1 l de água e aqueceu-se a 95 °C. Deixou-se arrefecer um pouco e filtrou-se a solução ainda morna. Quando o filtrado é arrefecido, forma-se um precipitado. A solução foi filtrada novamente e o precipitado foi separado. O precipitado foi então colocado num exsicador, sob vácuo (rendimento: 2,5 g).

c.Pentametilenohexaureia

Ao resíduo obtido anteriormente adicionou-se um 1 l de água e a mistura foi levada à ebulição. Filtrou-se a solução enquanto ainda morna e quando o filtrado arrefeceu, separou-se o precipitado formado por filtração. O precipitado formado foi seco sob vácuo, durante 1 dia (rendimento: 0,62 g).

d.Monometilolmetilenodiureia

Dissolveram-se 5 g de metilenodiureia em 150 ml de água até a solução ficar límpida. Arrefeceu-se bruscamente a solução e adicionou-se à solução 0,184 g de hidróxido de bário octahidratado e 3,070 g de formaldeído a 37 %. Após ter-se deixado a solução em repouso durante 55 minutos, neutralizou-se então fazendo passar uma corrente de CO_2, de forma a baixar o pH de 11 até 7. Filtrou-se a solução e retirou-se o produto sólido. O filtrado foi evaporado num rotavapor a 60 °C (150 mbar), sob vácuo (esta operação demora cerca de 10 horas). A substância seca foi extraída com álcool, aquecendo-a com uma solução de etanol a 60 %. O extracto forma um precipitado quando arrefecido, que foi separado por filtração. Este precipitado contém uma pequena quantidade de metilenobismetilolureia. Procedeu-se depois à secagem sob vácuo do precipitado num exsicador durante 1 dia (rendimento: 0,61 g).

e.Metilenobismetilolureia

Dissolveram-se 10 g de metilenodiureia em 200 ml de água, até a solução ficar límpida. Arrefeceu-se bruscamente a solução e adicionou-se 0,74 g de hidróxido de bário octahidratado e 9,132 g de formaldeído a 50 %. Deixou-se a solução em repouso durante 10 minutos e fez-se borbulhar CO_2 para baixar o pH de 11 até 7. Filtrou-se a solução e retirou-se o produto sólido. O filtrado foi evaporado num rotavapor a 60 °C, sob vácuo e seco. A substância seca foi dissolvida numa mistura água-etanol a 60% (100 ml). O extracto forma um precipitado quando arrefecido, que foi separado por filtração. Este precipitado foi seco sob vácuo num exsicador durante 1 dia (rendimento: 8,3 g).

f.Dimetilolureiadimetiléter

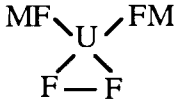
Adicionaram-se 100 ml de metanol e 1 gota de HCl 5N a 10 g de dimetilolureia. Após dissolução, deixou-se a mistura repousar durante 5 minutos. Neutralizou-se então a mistura com carbonato de prata, passando o pH da mistura de 2 para 7 (foram necessários cerca de 0,3 g). Filtrou-se então a solução e retirou-se o produto sólido. Procedeu-se à evaporação do filtrado num evaporador rotativo a 60 °C e a 650 mbar. Quando o filtrado ficou bastante concentrado começaram a aparecer os cristais. Retirando a solução para um copo, formam-se os cristais instantaneamente, devido ao arrefecimento. Os cristais foram então dissolvidos em acetato de etilo e procedeu-se à sua evaporação num evaporador rotativo a 60 °C e sob vácuo. Os cristais foram secos num exsicador, sob vácuo durante 1 dia.

g.N,N'-Dimetiloluronadimetiléter

Dissolveram-se 2,5 g de hidróxido de bário e 30 g de ureia em 121,6 ml de formaldeído a 50 %. Aqueceu-se a solução durante 10 minutos num banho de água fervente e procedeu-se à evaporação da água e do formaldeído que não reagiram, num evaporador rotativo a 60 °C. O líquido viscoso remanescente foi dissolvido numa mistura de 0,5 l de metanol e 3 ml de HCl concentrado e a mistura foi deixada em repouso durante 15 minutos. Adicionou-se então hidróxido de bário (cerca de 1,5 g) até neutralizar a solução. O hidróxido de bário não se dissolve completamente, sendo depois retirado o excesso por filtração. O filtrado é evaporado no evaporador rotativo e o líquido viscoso remanescente foi tratado com cerca de 50 ml de clorofórmio (para eliminar o sal inorgânico) e cerca de 50 ml de éter (para remover a dimetilolureiadimetiléter). A mistura foi purificada por destilação no evaporador rotativo a 60 °C. Esta operação é delicada, pois o éter, apesar de ser muito volátil, tem um baixo ponto de inflamação, e além disso é conveniente verificar se o éter não tem peróxidos (teste de peróxidos da Merck), pois estes podem explodir com o aumento da temperatura e da pressão. O líquido

viscoso é purificado novamente a 60 °C, sob vácuo para eliminar traços de água. Esta substância foi conservada num frasco onde foi colocado peneiro molecular de 0,4 nm (esferas de 2 mm) (rendimento: 63 g).

Tabela 3.3.5: Caracterização dos derivados da ureia e do formaldeído.

Nome	Propriedades (Kadowaki, 1936)	Propriedades observadas
Dimetilolureiadimetiléter MFUFM	cristais-agulha p.f.101 °C (efervescente)	p.f.89 °C
Metilenodiureia UFU	cristais-agulha p.f.218 °C (efervescente)	p.f.210 °C* p.f.215 °C**
Trimetilenotetraureia $U(FU)_3$	pó branco, a 230 °C amarelo	a 233 °C amarelo
Pentametilenohexaureia $U(FU)_5$	pó branco a 236 °C amarelo	a 237 °C amarelo
Monometilolmetilenodiureia UFUF	Pó branco	
Metilenobismonometilolureia FUFUF	pó branco p.f.228 °C (efervescente)	p.f.232 °C
N,N'-Dimetiloluronadimetiléter 	Líquido incolor transparente, p.e. 82-83 °C (0,1 mm)	

(*) Método de Kadowaki (1936)

(**) Método de Braun *et al.* (1983)

Na tabela 3.3.5 apresenta-se a caracterização dos oligómeros que vão ser utilizados, no que diz respeito às propriedades físicas que permitem confirmar a sua pureza. Estas

propriedades, apresentadas por Kadowaki (1936) foram confirmadas para os produtos sintetizados. Para tal foram determinados os pontos de fusão dos compostos num medidor do ponto de fusão, e foram observados os cristais num microscópio óptico. Não foi efectuada uma análise elementar dos diversos condensados, uma vez que se pretendia apenas compostos modelo para fazer a atribuição das bandas dos espectros Raman. Posteriormente será importante caracterizar-se estes compostos por cromatografia de exclusão (HPLC-SEC).

Importa salientar que no caso da UFU se obteve um valor mais próximo do encontrado por Kadowaki, com o produto fabricado segundo o método de Braun *et al.* (1983) do que com o produto fabricado segundo o método de Kadowaki.

3.4 Cura da resina em reactor fechado

Com o objectivo de se estudar a cura das resinas UF por espectroscopia Raman, foi desenvolvido um programa experimental para obtenção das amostras de resina curadas em reactor fechado.

A resina UF foi curada a diferentes temperaturas e durante tempos diferentes em tubos de aço inox fechados, usando como endurecedor 1,5 % de uma solução a 20 % de NH_4Cl. Para evitar a aderência da resina nas paredes do tubo, a resina foi colocada (com auxilio de uma seringa) em tubos de silicone fechados nas extremidades com "fio do norte", que por sua vez foram colocados dentro dos tubos de aço. Os tubos de aço foram depois imersos num banho termoestático de óleo à temperatura desejada. Findo o tempo de reacção, os tubos de aço foram arrefecidos num banho de água e gelo para parar a reacção. Retiraram-se então os tubos de silicone, que foram imediatamente congelados. A resina curada tem a forma do tubo e é facilmente retirada dos tubos de silicone. Após secagem sob vácuo à temperatura ambiente (durante a noite) a resina foi colocada dentro de caixas herméticas e conservada a -20 °C numa arca frigorífica.

Preliminarmente foi experimentado utilizar-se tubos de vidro, que foram fechados nas extremidades usando um maçarico. Contudo, esta operação é mais demorada e pode haver contaminação da resina se alguma gota de resina ficar aderente ao tubo na zona em que se está a aquecer, o que pode acontecer dada a elevada viscosidade e o pequeno diâmetro do tubo. Por outro lado, a condutividade do silicone (1,4-4 W/m°C) é superior à do vidro (0,78-1 W/m°C) e portanto a inércia térmica do sistema será menor. Além disso é mais fácil retirar a resina após a cura dos tubos de silicone. Para tal, basta efectuar um corte longitudinal, enquanto que nos tubos de vidro é necessário partir o vidro, podendo haver risco de contaminar e danificar a superfície do cilindro de resina curada. O único inconveniente em relação ao vidro é o facto do

silicone ser permeável aos gases, o que exige que por precaução os tubos de aço estejam estanques. Para se poder garantir que isso se verifique é aconselhável utilizar teflon nas tampas roscadas dos tubos. Esta condição é facilmente verificada; se os tubos não estiverem estanques haverá libertação de vapor e formaldeído e notar-se-á borbulhamento no banho. As características do reactor utilizado encontram-se descritas na tabela 3.3.6.

Tabela 3.3.6: Características do reactor utilizado

	Diâmetro interno (mm)	Diâmetro externo (mm)	Comprimento (mm)
Tubos de aço inox	9,3	12,7	12 mm
Tubos de silicone	6	9	12 mm

Tabela 3.3.7: Condições dos ensaios realizados para o estudo cinético da cura da resina. A quantidade de resina usada foi 2 ml.

Código	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Observações (aspecto da resina)
UF1103	3	110	Cilindro rígido
UF1105	5	"	"
UF1110	10	"	"
UF1120	20	"	"
UF1130	30	"	"
UF1140	40	"	"
UF1303	3	130	"
UF1305	5	"	"
UF1310	10	"	"
UF1320	20	"	"
UF1330	30	"	"
UF1340	40	"	"
UF1501	1	150	Líquido viscoso
UF1503	3	"	Cilindro rígido
UF1505	5	"	"
UF1510	10	"	sólido estilhaçado, vitrificado e amarelado
UF1520	20	"	"
UF1530	30	"	"

Utilizaram-se tempos de reacção iguais ou superiores a 3 minutos para as temperaturas de 110 °C e 130 °C, pois a resina demora, em média quase este tempo a atingir a temperatura do banho. Este facto foi verificado efectuando-se um ensaio em que a temperatura na resina foi medida com auxilio de um termopar.

Na tabela 3.3.7 apresentam-se as condições dos ensaios realizados para o estudo cinético da cura da resina e também o aspecto e a forma das amostras de resina curada obtidas.

Em quase todos ensaios, a resina se apresentava sob a forma de um cilindro rígido, excepto a UF1501 que não gelificou completamente, apresentando-se como um líquido muito viscoso, que não congela a -20 °C.

3.5 Espectroscopia Raman

3.5.1 Princípios e funcionamento

O efeito Raman foi observado pela primeira vez em 1928 e consiste na difracção inelástica de luz pelas moléculas sob incidência de um feixe de luz monocromática de elevada frequência, produzida habitualmente por um laser. Portanto, no efeito Raman a difracção da radiação electromagnética que interactua com uma molécula ocorre com variação da frequência, distinguindo-se do efeito Raleigh, em que não há variação de frequência e que é considerado uma difracção a partir dos estados de equilíbrio da molécula (difracção elástica). O espectro Raman corresponde à diferença de frequência entre a luz incidente e a luz difractada, e cada variação corresponde a um dos modos normais de vibração das moléculas.

A espectroscopia Raman (tal como a IR) fornece informação sobre as rotações, vibrações e em casos raros, sobre as transições electrónicas das moléculas, mas o seu interesse para a área dos polímeros reside exclusivamente nas vibrações. Apesar do mecanismo da difracção Raman ser diferente da absorção no infravermelho, os espectros IR e Raman fornecem informação complementar. As vibrações activas no Raman podem ser inactivas no infravermelho e vice-versa. Um aspecto exclusivo da difracção Raman reside no facto de que cada risca tem uma polarização característica, o que constitui um elemento adicional na elucidação de estruturas moleculares de um composto.

Basicamente, um sistema de espectroscopia Raman contém os seguintes elementos: uma fonte de luz monocromática de elevada intensidade, que é usada para irradiar a amostra, um sistema de lentes para concentrar a radiação difractada e um espectrofotómetro para analisar os diversos comprimentos de onda e registar a intensidade em função do comprimento de onda.

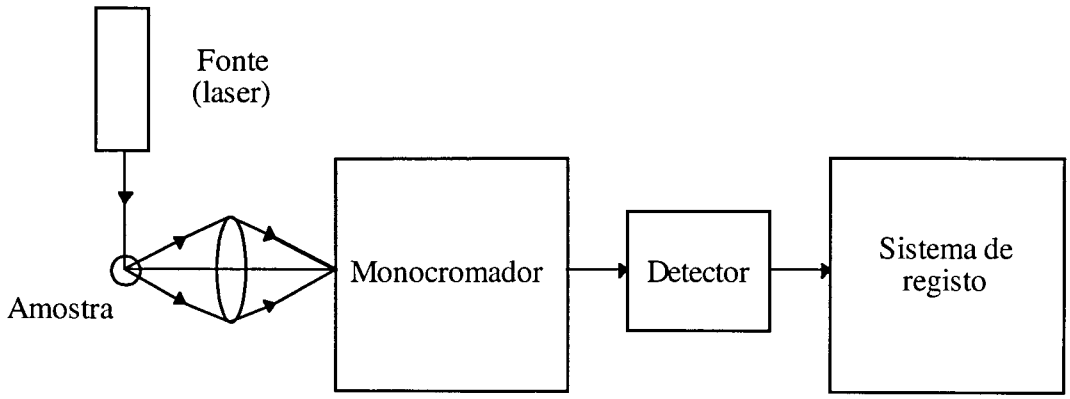


Figura 3.2.4: Diagrama de blocos de um sistema básico de espectroscopia Raman (Bower e Maddams, 1989).

Um dos problemas dominantes na espectroscopia Raman é a baixa intensidade da radiação Raman quando comparada com a relativamente elevada intensidade da radiação emitida. Por esta razão, é necessário que o espectrofotómetro tenha uma elevada sensibilidade e resolução, de forma a distinguir dois sinais fracos de comprimento de onda próximos. Por outro lado, a frequência da radiação excitadora tem de ser inferior às que correspondem às energias electrónicas da molécula, para não ocorrer qualquer absorção da luz incidente. Se a substância absorve na região de excitação dar-se-á reabsorção das riscas de Raman e tornar-se-á difícil a detecção destas. Além disso, após a absorção pode ocorrer fluorescência com uma intensidade superior ao efeito Raman e o espectro fica obscurecido (Williard *et al.*, 1974). A fluorescência ocorre quando há absorção de um fotão da radiação incidente e emissão posterior de outro e é uma das maiores fontes de perturbação do sinal, produzindo uma distorção da linha de base. A utilização de lasers com uma risca de comprimento de onda elevado reduz o nível de fluorescência, mas perde-se em sensibilidade devido às limitações do detector (Hendra e Agbenyega, 1993). Outra técnica consiste em deixar amostra sob a incidência do laser durante grandes períodos de tempo.

A caracterização de polímeros por espectroscopia Raman tem sido relegada para segundo plano. As razões da impopularidade do Raman em relação ao IR são: o IR é mais económico em termos de investimento em equipamento e mão de obra especializada, o tempo para obter resultados fiáveis é maior e há a possibilidade de ocorrer fluorescência de forma incontrolada. O desenvolvimento dos espectrofotómetros FT (*Fourier Tansform*)-Raman eliminou substancialmente estas dificuldades (Agbenyega *et al.*, 1990). A sensibilidade dos modernos espectrofotómetros FTIR-Raman permite obter espectros de uma larga gama de

polímeros em alguns minutos. A utilização de uma risca de 1064 μ de um laser Nd YAG tem conseguido eliminar em grande extensão o problema da fluorescência (Agbenyega *et al.*, 1990).

Umas das maiores vantagens do Raman em relação ao IR é a flexibilidade na configuração e suporte das amostras; é possível analisar-se materiais sólidos com formas e tamanhos diversos, mesmo amostras muito pequenas, uma vez que é possível reduzir o diâmetro do feixe do laser até 10 μ ou então muito grandes, desde que se possam fixar no porta-amostras (Bower e Maddams, 1992). Num Raman não é necessário utilizar-se materiais ópticos sofisticados na construção das células como no IR. Por outro lado, a água deixa de constituir um problema, sendo um óptimo solvente em Raman pois é transparente à radiação excitadora e ao mesmo tempo tem uma pequena capacidade de difracção.

Na área dos polímeros esta técnica constitui uma ferramenta de caracterização molecular, permitindo identificar ligações e grupos funcionais, como a ligação carbono-carbono dupla e tripla, os grupos metileno, as ligações éter, e muitos outros. Os modos normais de vibração de uma cadeia polimérica podem ser tratados como se a unidade de repetição fosse uma molécula isolada.

Esta técnica tem sido usada para a determinação da estrutura cristalina dos polímeros uma vez que os espectros de vibração dos polímeros são de elevada definição. Pode distinguir-se por exemplo a configuração local de duas sequências no polietileno, uma vez que cada modo de vibração da cadeia pode ocorrer em fase ou desfasado. Os nylons têm sido bastante estudados por Raman, sendo possível distinguir-se diversos tipos, a partir da razão de intensidades dos picos correspondentes ao CH_2(deformação) e à amida I. A espectroscopia Raman revela-se superior à IR no estudo da cura das resinas epóxidas, devido à simplicidade da amostragem. Nestes estudos é seguida a razão de intensidades dos picos correspondentes ao anel aromático e ao estiramento da unidade aromático-O-alifático, em função do tempo (Agbenyega *et al.*, 1990).

Existem referências relevantes sobre a espectroscopia vibracional de polímeros, onde podem ser consultados diversos espectros de polímeros sintéticos e naturais, como por exemplo a madeira (Hendra e Agbenyega, 1993). Contudo, as referências relativas à aplicação da espectroscopia Raman ao estudo das resinas ureicas e fenólicas é praticamente inexistente, tendo-se registado apenas o trabalho de Hill *et al.* (1984) como um estudo relevante sobre a análise da estrutura das resinas UF.

3.5.2 A análise quantitativa em Raman

Na espectroscopia do infravermelho, a absorvância de uma amostra é directamente proporcional à concentração das espécies absorvedoras. Em Raman, a intensidade das riscas é proporcional ao número de moléculas difractoras, por unidade de volume, mas normalmente só se costuma calcular intensidades relativas, usando um padrão interno, por exemplo o pico do solvente para uma solução ou o pico de um componente de uma mistura. Portanto, as análises quantitativas são realizadas comparando as quantidades da amostra com padrões de concentração conhecida. Em geral utiliza-se a risca do CCl_4 a 459 cm^{-1} como referência. Pode tomar-se a área debaixo do pico registado como uma medida da intensidade de difracção.

No caso presente pretendia-se estudar a possibilidade de avaliar de forma quantitativa a evolução de alguns grupos funcionais. Para tal foi utilizada a área do pico como medida da intensidade de difracção, uma vez que a largura e a forma da banda variam com a concentração da espécie que se está a analisar. Por outro lado, a avaliação é mais correcta no caso em que há sobreposição de bandas referentes à mesma espécie mas com diferentes vizinhanças moleculares ou funcionais ou então quando se verifica que há interferência de outro grupo funcional ou razão sinal/ruído desfavorável.

Nos casos em que há sobreposição de picos, o ideal seria fazer uma decomposição de picos através do ajuste de funções conhecidas, como a linha Lorentziana ou a curva Gaussiana ou a então a combinação das duas. Como os picos reais podem desviar-se destas formas e os espectros reais têm normalmente algum ruído, pode ser conveniente usar-se técnicas de estreitamento dos picos antes de se efectuar os ajustes. Uma das técnicas que dá melhores resultados é o método da desconvolução que consiste na decomposição dos picos em funções com forma mais estreita.

3.5.3 Equipamento e condições de obtenção dos espectros

Obtiveram-se os espectros FT-Raman num espectrofotómetro Perkin Elmer 2000 NIR FT Raman, conjuntamente com um laser Nd:YAG, como fonte excitadora. Utilizou-se para todas as amostras uma resolução de 8 cm^{-1} e um domínio espectral de 3600-200 cm^{-1}. A potência de operação do laser foi de 200 mW (excepto para a resina líquida em que se utilizou 100 mW) e o número de varrimentos foi de 50 para todas as amostras.

Para as amostras líquidas utilizou-se uma célula de quartzo, das que vulgarmente se utilizam em espectroscopia UV/Vis. Os oligómeros, sob a forma de pós foram examinados em capilares de vidro. As amostras de resina curada sob a forma de pós foram comprimidas em cavidades abertas, para iluminação da superfície frontal. As amostras sólidas, sob a forma de

um cilindro rígido foram fixadas na célula de forma a que o feixe de laser é focado numa cavidade cónica sobre a superfície da amostra. Os polímeros sólidos mostram frequentemente fluorescência, causada por traços de contaminante na superfície. É portanto vantajoso limpar a superfície com acetona ou cortar uma camada na superfície.

3.6 Espectrometria RMN de ^{1}H e de ^{13}C

A espectrometria de ressonância magnética nuclear do protão e do carbono 13 (RMN de ^{1}H e de ^{13}C) foi utilizada com o objectivo caracterizar os oligómeros sintetizados e da resina UF inicial. A RMN de ^{1}H permite identificar e quantificar as estruturas dos oligómeros, e assim confirmar se a síntese foi feita correctamente. No caso da resina UF, uma vez que não é possível a determinação por esta técnica, utilizou-se RMN de ^{13}C com o mesmo fim. Relativamente à resina curada, como não se conseguiu descobrir um sistema que actuasse como plastificante, só será possível utilizar RMN de estado sólido. Assim, a RMN de ^{13}C será utilizada fundamentalmente para determinar a concentração das espécies reactivas presentes na resina UF de partida.

3.6.1 Equipamento e condições de obtenção dos espectros

a.Espectros dos oligómeros

Os espectros de RMN de ^{1}H e de ^{13}C dos diversos oligómeros a 200 MHz, foram obtidos num espectrómetro RMN Bruker AC 200, à temperatura ambiente. As amostras dos oligómeros foram preparadas em DMSO-d_6 (dimetilsulfóxido deuterado), usando concentrações de cerca de 10 % m/v e colocadas em tubos de RMN de 5 mm.

Devido à baixa solubilidade dos oligómeros de maior massa molecular, as suas soluções tiveram que ser filtradas para ficarem límpidas, pelo que a concentração usada foi mais baixa, uma vez que não se conseguiu dissolver a quantidade correspondente à concentração referida.

Os espectros RMN de ^{1}H dos oligómeros foram obtidos usando um múltiplo de 8 acumulações, não tendo sido necessário ultrapassar as 128 acumulações para se obter espectros bem resolvidos. Em contrapartida para a aquisição dos espectros ^{13}C foram necessárias muito mais acumulações (no máximo 20.000) sobretudo para os oligómeros de maior massa molecular, o que levou a que fossem necessários tempos de aquisição de cerca de 12 horas.

Nos espectros de ^{1}H, os deslocamentos químicos (δ) foram registados em ppm, usando como referência interna o tetrametilsilano (TMS). No caso dos espectros de ^{13}C, devido à

elevada volatilidade do TMS e ao facto dos tempos de aquisição serem bastante longos, os desvios foram obtidos usando o valor de δ do DMSO como padrão de referência (δ 39,5).

b.Espectros da resina líquida

O espectro RMN de ^{13}C da resina líquida a 300 MHz foi adquirido num espectrómetro Bruker AMX 300, à temperatura ambiente. A amostra foi preparada usando o seguinte procedimento: a 1 ml de resina UF líquida (64 % de sólidos) foi adicionado 0,4 ml de D_2O que continha 3-(trimetilsilil)propanossulfonato de sódio e a mistura foi colocada num tubo de RMN. Foi usado o 3-(trimetilsilil)propanossulfonato de sódio como padrão de referência. A elevada concentração da amostra permitiu obter boas razões sinal/ruído.

Para realizar a análise quantitativa a partir dos espectros RMN de ^{13}C é necessário um atraso entre pulsos para permitir a relaxação de todos os carbonos. Isto requer o conhecimento da gama de tempos de relaxação "spin-lattice", T_1. Tomita e Hatono (1978) usaram um método de recuperação-inversão para determinar T_1, e o tempo mais longo que obtiveram foi de 5 s. Portanto, utilizou-se um intervalo entre pulsos de 5 s. A análise quantitativa foi realizada através de um processo de desacoplamento protão-carbono sem introduzir o efeito NOE (efeito nuclear Overhauser) na intensidade dos picos. Os espectros quantitativos foram obtidos com cerca de 8.000 varrimentos, resultando em 12 horas de aquisição.

4. RESULTADOS E INTERPRETAÇÃO

4.1 Espectros Raman dos oligómeros

Foram obtidos os espectros Raman de oito compostos modelo e ainda da ureia e do formaldeído que se apresentam nas figuras 3.4.1-10, normalizados pela área total.

Pela observação dos espectros pode verificar-se que não existe quase nenhuma fluorescência (distorção da linha de base) e o nível de ruído é baixo para a maioria dos espectros, excepto para a dimetilolureiadimetiléter e para a monometilolmetilenodiureia. No espectro da dimetilolureiadimetiléter não se nota no fundo uma fluorescência (distorção da linha de base) tão elevada nem uma razão sinal/ruído tão baixa como foi observado por Hill *et al.* (1984). Este facto talvez possa ser explicado pela baixa potência do laser que se utilizou comparativamente ao utilizado por estes investigadores, o que implica uma menor degradação da amostra. A aplicação de transformadas de Fourier dos aparelhos modernos melhora consideravelmente a razão sinal/ruído. De qualquer forma, em comparação com os outros espectros o desvio da linha de base neste composto é considerável. No espectro da monometilolmetilenodiureia nota-se um baixo sinal/ruído em comparação com os outros espectros.

Antes de se proceder à atribuição das bandas será interessante comparar os espectros da metilenodiureia, sintetizada por dois processos diferentes. Verifica-se, que embora existam diferenças de intensidade, normalizando os espectros pela área total, estes são praticamente sobreponíveis como o prova a figura 3.4.5.

BIBLIOTECA F.E. PORTO

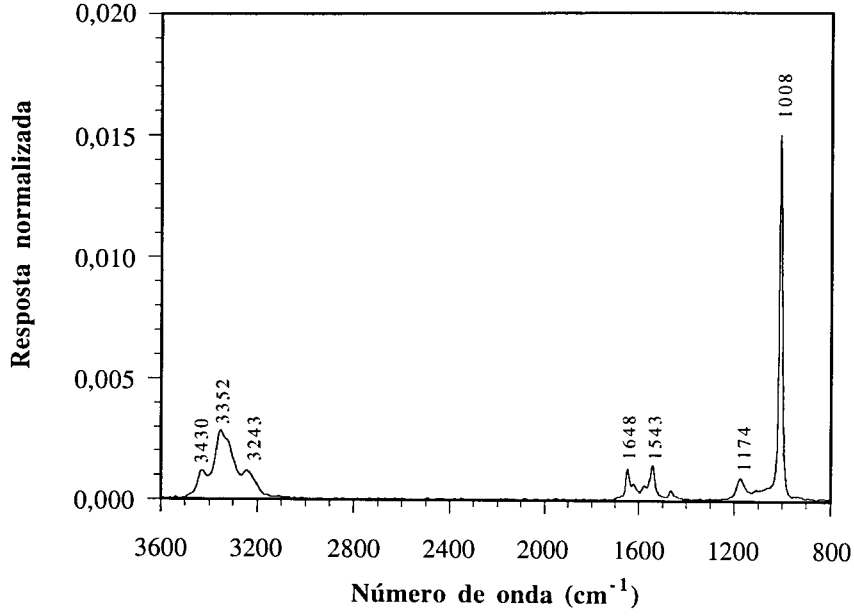


Figura 3.4.1: Espectro Raman da ureia (U).

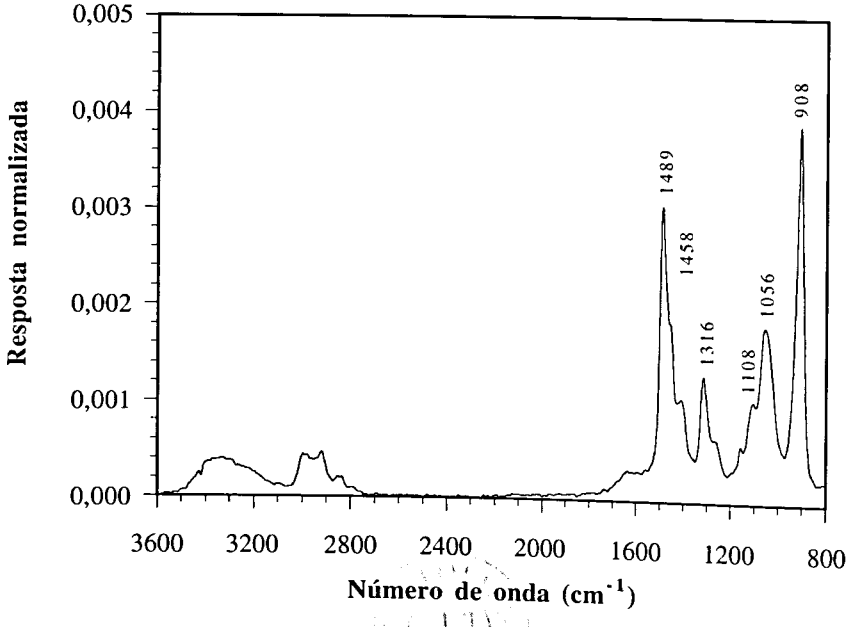


Figura 3.4.2: Espectro Raman do formaldeído aquoso (formalina)(F).

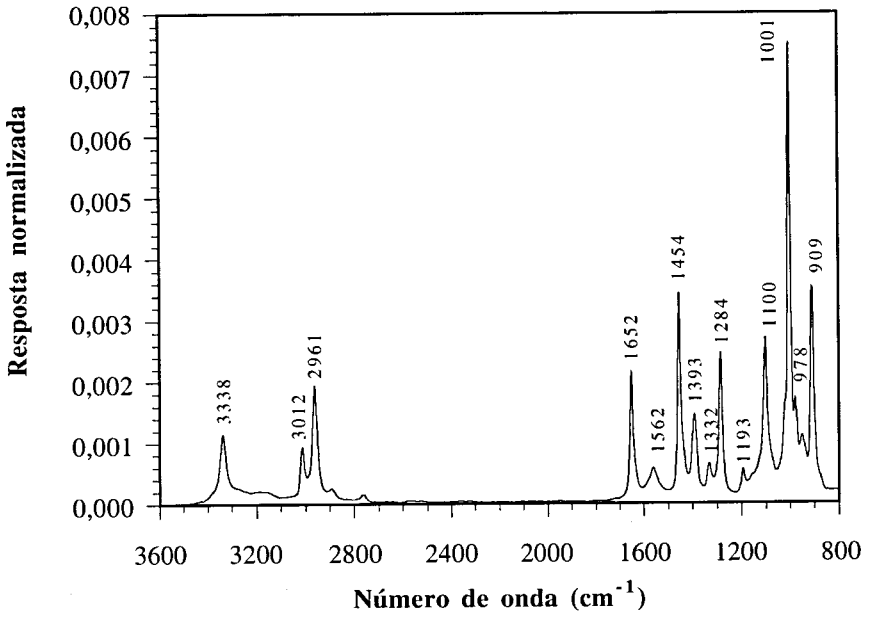


Figura 3.4.3: Espectro Raman da dimetilolureia (FUF).

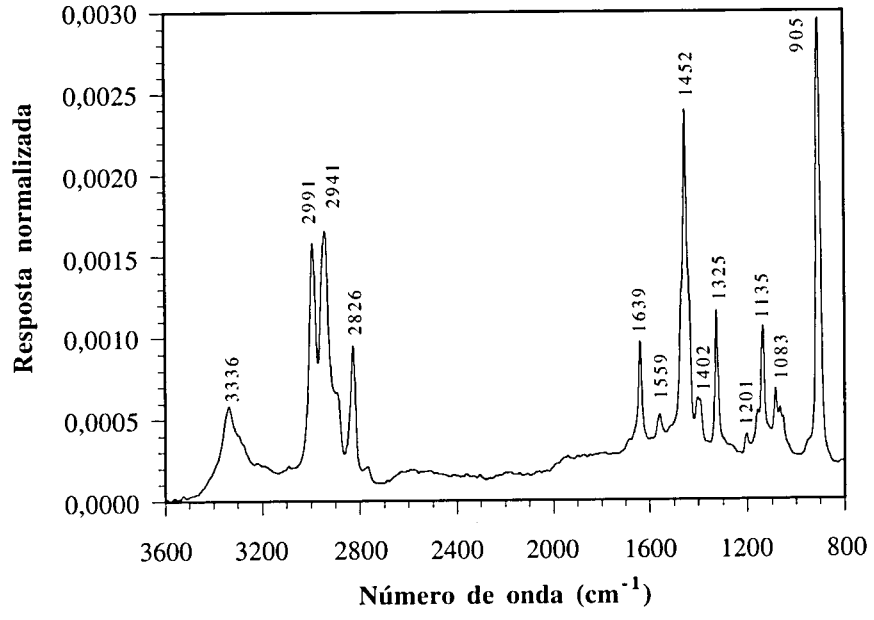


Figura 3.4.4: Espectro Raman da dimetilolureiadimetiléter (MFUFM).

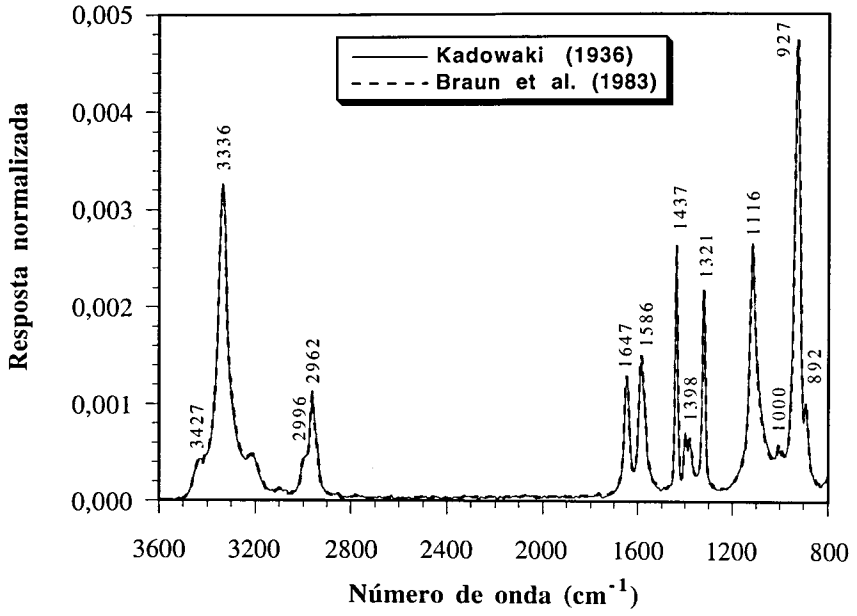


Figura 3.4.5: Espectro Raman da metilenodiureia (UFU), sintetizada usando dois procedimentos diferentes, o de Kadowaki(1936) e o de Braun *et al.* (1983).

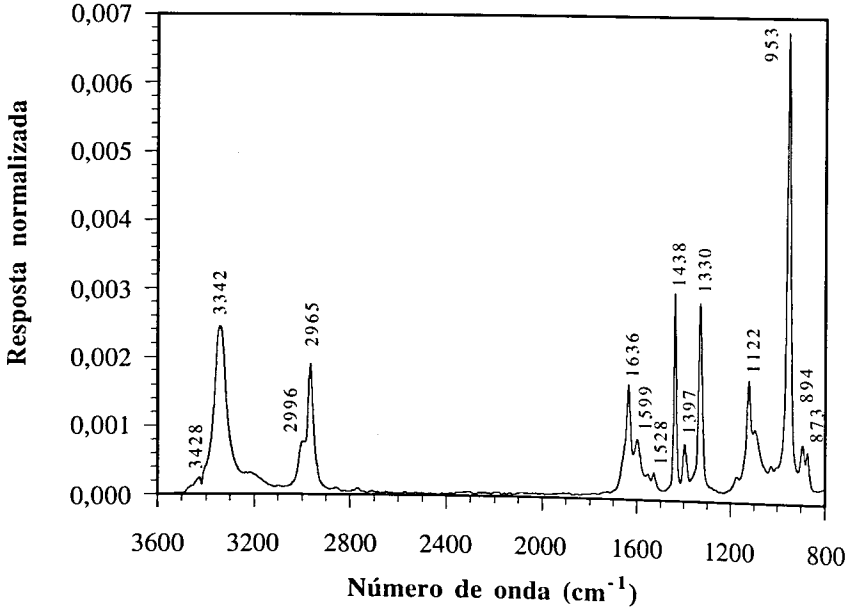


Figura 3.4.6: Espectro Raman da trimetilenotetraureia ($U(FU)_3$).

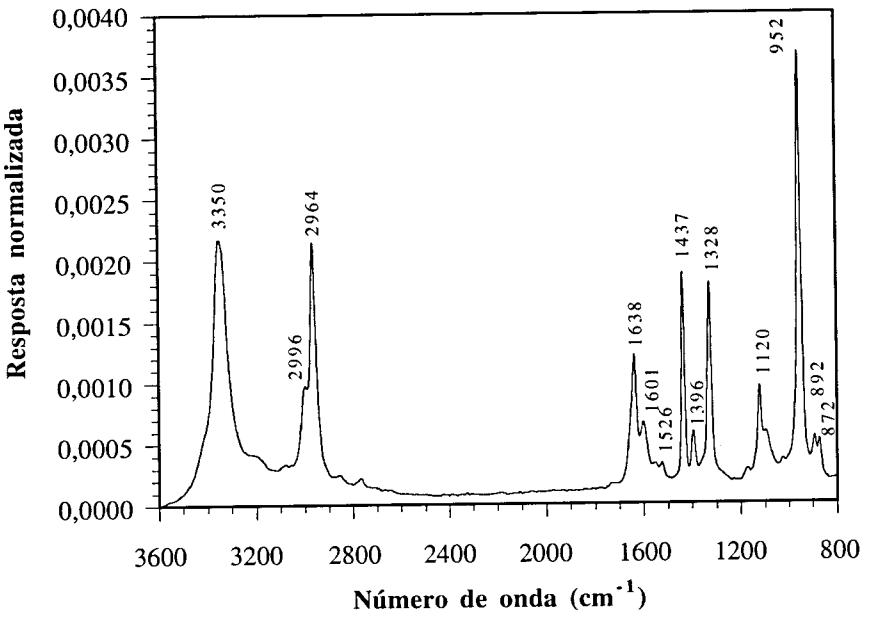


Figura 3.4.7: Espectro Raman da pentametilenohexaureia ($U(FU)_5$).

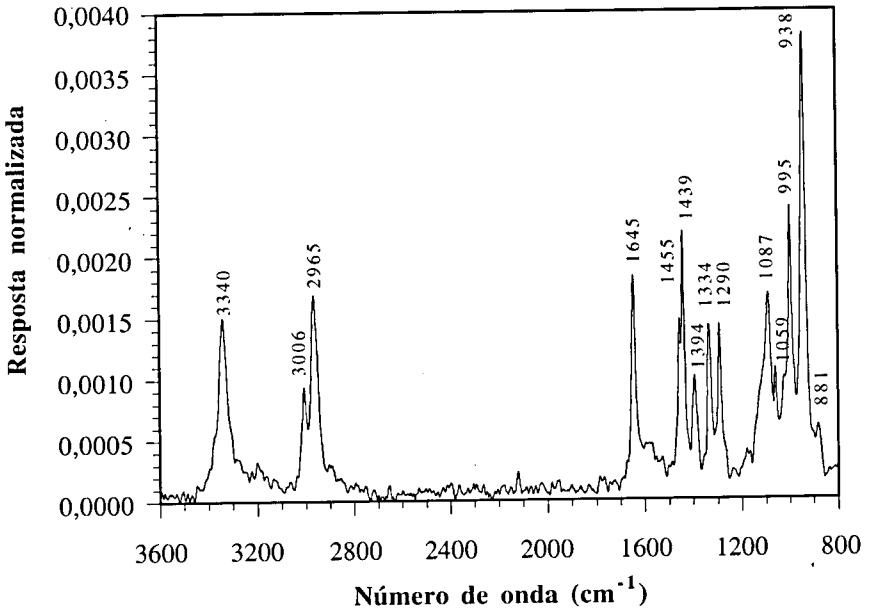


Figura 3.4.8: Espectro Raman da monometilolmetilenodiureia (UFUF).

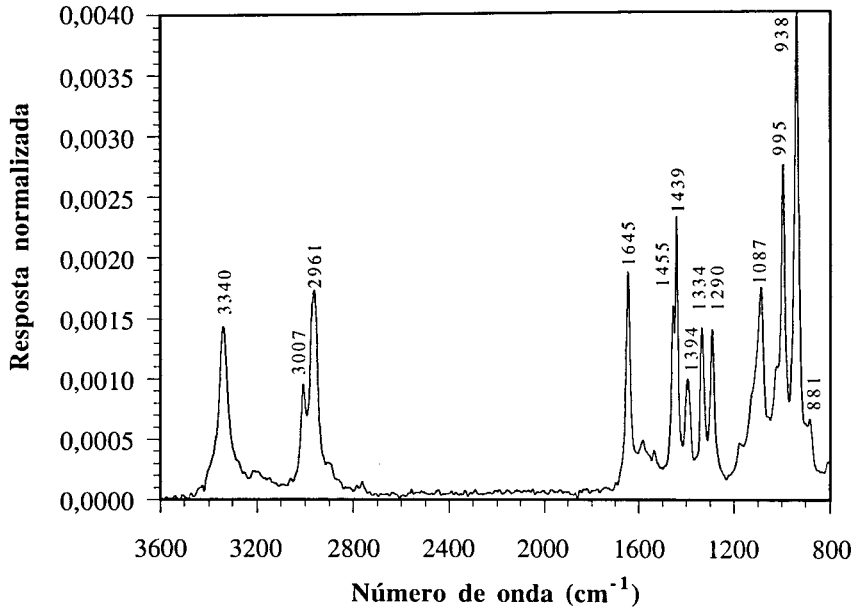


Figura 3.4.9: Espectro Raman da metilenobismetilolureia (FUFUF).

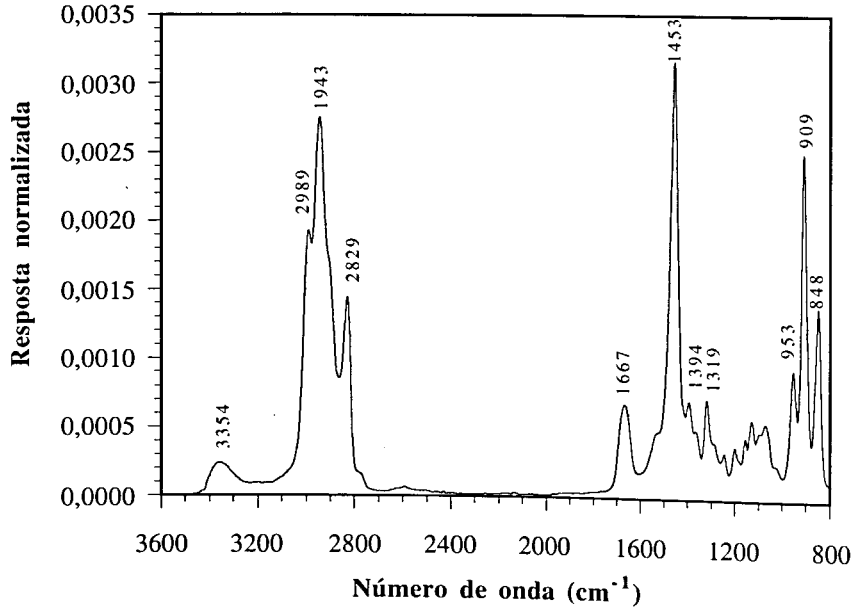
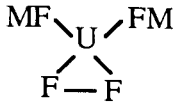


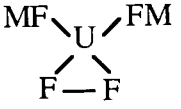
Figura 3.4.10: Espectro Raman da dimetiloluronadimetiléter.



4.1.1 Atribuição das bandas

Na atribuição das bandas é útil considerar-se quais os compostos modelo em que aparecem os seguintes grupos funcionais e ligações;

Grupo Metilol	$-CH_2OH$	Formaldeído (F)
		Dimetilolureia (FUF)
	-COC-	Dimetilolureiadimetiléter (MFUFM)
		N,N'-Dimetiloluronadimetiléter
Ligação Metileno	$-N-CH_2-N-$	Metilenodiureia (UFU)
		Trimetilenotetraureia ($U(FU)_3$)
		Pentametilenohexaureia ($U(FU)_5$)
Metileno e Metilol		Monometilolmetilenodiureia (UFUF)
		Metileno-bismetilolureia (FUFUF)
Ciclo urónico		N,N'-Dimetiloluronadimetiléter



Dada a complexidade estrutural das resinas UF, a discussão dos espectros vai restringir-se à abordagem das frequências de grupo. A abordagem dos factores de grupo (Bower e Maddams, 1992), que consiste em avaliar se os modos de vibração dos factores de grupo são activos em Raman ou infravermelho, com base na análise da simetria das espécies, torna-se demasiado complicada no caso destas moléculas complexas.

Esta discussão parte da atribuição das bandas características efectuada por Hill *et al.* (1984), tentando-se, por um lado verificar a consistência destas atribuições faces aos resultados obtidos e por outro esclarecer alguns aspectos duvidosos na atribuição de algumas bandas.

Nas tabelas 3.4.1 e 3.4.2 apresenta-se um resumo das bandas características desses compostos, indicando-se as frequências e intensidades respectivas. Os picos que se afastam um pouco da banda definida são incluídos entre parêntesis. Na última linha destas tabelas apresenta-se a atribuição de cada banda indicada por Hill *et al.* (1984).

Tabela 3.4.1: Sumário dos espectros dos compostos modelo e atribuição das bandas

Composto	Número de onda (cm^{-1})							
	~3427	3342-3334	3050-2800	1650-1630	1590-1580	1570-1520	1485-1448	1436-1430
U	3539(0) 3430(2)	3352(4) 3243(2)		1648(2) 1622(1)	1579(1)	1543(2)	1465(1)	
F			2919(1)				1489(4) 1458	
FUF		3338(2)	3012(2) 2961(4)	1652(4)		1562(1)	1454(6)	
MFUFM		3336(1)	2991(3) 2941(3) 2826(2)	1639(2)		1559(1)	1452(4)	
UFU	3427(0) 3427(0)*	3336(4) 3336(3)*	2962(2) 2996(0) 2962(1)* 2996(0)	1647(2) 1647(1)*	1586(2) 1586(1)*			1437(4) 1437(2)*
$U(FU)_3$	3428(0)	3342(3)	2965(2) 2996(1)	1636(2)	1599(1)	1528(0)		1438(4)
$U(FU)_5$		3350(5)	2964(5) 2996(1)	1638(3)	1601(2)	1526(1)		1437(5)
UFUF		3340(2)	2965(2) 3006(1)	1645(2)			1455(2)	1439(2)
FUFUF		3340(2)	2961(2) 3007(1)	1645(2)			1455(2)	1439(3)
		3354(1)	2989(12) 2943(17) 2829(9)	1667(4)			1453(19)	
Atribuição das bandas Hill *et al.* (1984)	estiram. $-NH_2$	estiram. $-NH_2$ >NH	estiram. -CH 2826= CH_3O-	estiram. -C=O	?	?	def. CH_2 em $-CH_2O$-	def. CH_2 em $-NCH_2N$-

Tabela 3.4.1: continuação

Composto	Número de onda (cm^{-1})							
	1400-1370	1330-1320	~1280	1120-1110	1105-1080	~990	955-920	~900
U				(1174(1))		1008(23)		
F		1316(2)			1108	(1056(2))		908(5)
FUF	1393(3)	1332(1)	1284(5)	(1193(1))	1100(5)	1001(14) 978(3)	950(2)	909(7)
MFUFM	1402(1)	1325(2)	(1202(1))	(1135(2))	1083(1)			905(5)
UFU	1398(1) 1380(1)* 1399(1)*	1321(3) 1321(2)*		1116(4) 1116(3)*		1000(1) 1009(1)*	927(7) 928(4)*	892(1) 892(1)*
$U(FU)_3$	1397(1)	1330(4)		1122(2)			953(8)	894(1) 873(1)
$U(FU)_5$	1396(1)	1328(4)		1120(2)			952(9)	892(1) 872(1)
UFUF	1394(1)	1334(4)	1290(2)		1087(2)	(1059(1)) 995(3)	938(4)	881(1)
FUFUF	1394(1)	1334(2)	1290(2)		1087(2)	995(3)	938(5)	881(1)
MF, FM, U, F — F	1394(1)	1319(4)		1128(4)	1070(3)		953(6)	909(15) 848(8)
Atribuição das bandas Hill *et al.* (1984)	deform. $-CH_2$?	$-NCH_2N-$	$-CH_2OH$	$-NH_2$ baloiço ("rocking")	$-CH_2OH$	990=CH_2OH 1046=-COC ou - CH_2OH	$-NCH_2N-$	-COC- ?

*Método de Braun *et al.* (1983)

~3427 cm^{-1}

Visível no espectro da metilenodiureia. Este pico foi atribuído por Hill *et al.* (1984) ao estiramento do grupo $-NH_2$, o que pode ser confirmado pois aparece no espectro da ureia.

3342-3334 cm^{-1}

Para a dimetilolureiadimetiléter esta banda é ligeiramente mais fraca do que para os outros compostos. Hill *et al.* (1984) referem que talvez este pico tenha sido obscurecido pela intensa fluorescência verificada no espectro deste composto. Contudo no caso presente, esta banda é muito mais visível e portanto a fluorescência é muitíssimo menor. Esta banda foi atribuída ao estiramento das amidas I e II: $-NH_2$ e >NH. No caso da dimetiloluronadimetiléter esta banda aparece a 3354 e talvez possa ser atribuída à ligação >N-. Na ureia e na metilenodiureia aparece como um tripleto com intensidades relativas 1:2:1 (U) e 1:9:1 (UFU).

3050-2800 cm^{-1}

Foi atribuída ao estiramento -CH. A banda a 2826 cm^{-1} (MFUFM) e a 2829 (dimetiloluronadimetiléter) indicam a presença do grupo metoxi CH_3O-. A banda 3025-2900 cm^{-1} tende a enfraquecer quando os metilenos estão presentes em unidades repetitivas $-NCH_2N-$ (ver figura 3.4.12). Surge a dúvida se nesta região será possível distinguir vários tipos de metileno. De facto, a banda 3012-2889 cm^{-1} tende a aumentar de intensidade e de número de onda para outras espécies como a dimetilolureia, monometilolmetilenodiureia e metileno-bismetilolureia, em relação às espécies da série que contém só grupos metileno.

1650-1630 cm^{-1}

Foi atribuída ao estiramento do carbonilo. Nos espectros IR, estas bandas são geralmente muito intensas, enquanto que no Raman têm fraca a média intensidade. No caso presente esta banda varia de 1622 cm^{-1}, para a ureia a 1667 cm^{-1}, para o composto cíclico. O deslocamento do pico do composto cíclico para números de onda mais elevados poderá estar relacionado com o facto do grupo carbonilo estar num anel.

1590-1580 cm^{-1}

Esta banda é visível nos espectros da metilenodiureia e trimetilenotetraureia com intensidades decrescente com o aumento de comprimento da cadeia. Os espectros infravermelho não contêm bandas nesta região. Hill *et al.* (1984) sugeriram que esta banda pode indicar a presença de estruturas em anel. Esta hipótese não é confirmada, pois no espectro da dimetiloluronadimetiléter não é visível nenhum pico nesta região.

1570-1520 cm^{-1}

No infravermelho as bandas associadas à amida II aparecem nesta região (Myers, 1981):

1550-1560 cm^{-1}-estiramento C-N e deformação N-H das amidas II lineares (ambiente com ligações de H)

1510-1520 cm^{-1}-estiramento C-N das amidas III, lineares ou cíclicas e deformações N-H das amidas secundárias (ambiente sem ligações de H).

Myers (1981) e Chabert (1969) seguiram a cura das resinas UF e da dimetilolureia nesta região. Verifica-se no entanto que em Raman não se obtêm bandas nítidas nesta região, para a maior parte dos compostos.

1485-1448 cm^{-1}

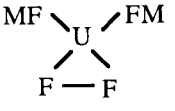
No infravermelho esta banda é atribuída à deformação C-H em $-NCH_2N-$, CH_2O e OCH_3 ou vibrações N-C-N. Nos espectros apresentados, estes picos só aparecem para os compostos que possuem os seguintes grupos:

$-CH_2O-$ F, MFUFM, UFUF, FUFUF

$-NCH_2OH$ FUF, UFUF, FUFUF

$-OCH_2OCH_2-$ F

$-NCH_2OCH_3$ MFUFM,



A intensidade deste pico no espectro da dimetiloluronadimetiléter é bastante maior do que nos outros espectros, talvez devido ao facto da amostra ser um líquido transparente.

1436-1430 cm^{-1}

Só aparece nos compostos que possuem o grupo metileno. Portanto podemos distinguir claramente os grupos metileno dos grupos metilol, o que não é possível nos espectros infravermelho em que as bandas aparecem sobrepostas.

1400-1370 cm^{-1}

Todos os espectros, excepto o da ureia e do formaldeído, possuem uma banda fraca nesta região. No espectro do formaldeído não é detectado, pelo *software*, nenhum pico nesta banda. Contudo, se observarmos a figura 3.4.2, este pico aparece sobreposto ao de 1489 cm^{-1}, aparecendo como uma pequena protuberância. *Hill et al.* (1984) atribuiu esta banda, com

algumas reservas à deformação -CH_2, baseado na atribuição de Myers (1981) no caso do espectro infravermelho.

1330-1320 cm^{-1}

Tal como foi observado por Hill *et al.* (1984), esta banda aparece com média intensidade nos compostos da série metileno (metilenodiureia, trimetilenotetraureia e pentametilenohexaureia) e com fraca intensidade nos compostos que contêm metileno e metilol (monometilolmetilenodiureia e metilenobismonometilolureia), tendo este investigador atribuído esta banda à ligação -NCN-. Contudo, neste trabalho também são detectados picos fracos no formaldeído e na dimetilolureia e de média intensidade nos compostos que contêm o grupo metoxilo (dimetilolureiadimetiléter e composto cíclico), o que pode levantar dúvidas à atribuição de Hill *et al.* (1984) em que estes picos não foram detectados, à excepção da dimetilolureiadimetiléter, cujo aparecimento foi justificado como sendo causado pela instabilidade deste composto, quando exposto ao feixe do laser. O problema é que quer o grupo -CH_3 (deformação assimétrica a 1350-1450 cm^{-1}) quer o grupo >CH_2 (deformação meneio, "wagging" a 1150-1380 cm^{-1}) aparecem nesta zona (Bower e Maddams, 1992). Por exemplo no polietileno, este modo de vibração surge em Raman a 1370 cm^{-1}. Portanto será mais lógico atribuir esta banda ao grupo >CH_2.

~1280-1300 cm^{-1}

Na espectroscopia do infravermelho (Myers, 1981; Jada, 1988) esta banda é de forte intensidade e foi atribuída à deformação OH no CH_2OH. Neste caso só aparece nas espécies que contêm grupos metilol (dimetilolureia, monometilolmetilenodiureia e metileno-bismetilolureia). Portanto, esta observação é consistente com a atribuição desta banda ao grupo -CH_2OH.

1130 cm^{-1}

Este pico foi atribuído por Hill *et al.* (1984) às vibrações -COC- no grupo metoxilo, uma vez que só aparecia no espectro da dimetilolureiadimetiléter. No caso presente não só aparece um pico a 1135 cm^{-1} na dimetilolureiadimetiléter, como também aparece um pico a 1155 cm^{-1} no dimetiloluronadimetiléter, o que estará de acordo com a atribuição referida. Em infravermelho esta banda (1150 a 1130 cm^{-1}) é atribuída não só ao éter alifático (estiramento COC) como também ao estiramento C-N na amida secundária (Myers, 1981).

1120-1110 cm^{-1}

Nos espectros dos compostos que contêm o grupo metileno, aparece uma banda que diminui de intensidade à medida que o comprimento da cadeia aumenta. Este pico foi atribuído por Hill *et al.* (1984) à deformação no plano-baloiço (*rocking*) do NH_2. No caso presente, o pico observado por estes investigadores para a monometilolmetilenodiureia, que confirmaria esta atribuição, surge como uma pequena protuberância do pico a 1087 cm^{-1}. O problema é que se observa o mesmo no espectro da metilenobismonometilolureia, o que é inconsistente com a atribuição referida, pois este composto não contém um grupo NH_2 terminal. Além disso esta banda não aparece na ureia e no espectro da dimetiloluronadimetiléter observa-se um pico de média intensidade a 1128 cm^{-1}. Portanto, será mais lógico atribuí-lo ao estiramento assimétrico NCN, como foi referido por Myers (1981).

1105-1080 cm^{-1}

Hill *et al.* (1984) atribuíram esta banda ao grupo -CH_2OH uma vez que só era visível sobre os espectros nos compostos que contêm este grupo (pico intenso a 1100 cm^{-1} para dimetilolureia). No entanto, aparece um pico de baixa intensidade a 1070 cm^{-1} para a dimetiloluronadimetiléter, e a 1083 cm^{-1} para a dimetilolureiadimetiléter, o que levanta dúvidas sobre esta atribuição. Portanto talvez este pico esteja não só relacionado com o grupo metilol mas também com -COC-.

~990 cm^{-1}

Esta banda aparece como um pico de forte intensidade na ureia e na dimetilolureia. Hill *et al.* (1984) atribuíram esta banda ao -CH_2OH, tal como nos espectros infravermelho. Na formalina aparece uma banda de pequena intensidade a 1056 cm^{-1} que pode ser atribuída ao grupo -CH_2OH ou à ligação -COC-.

955-920 cm^{-1}

Esta banda aparece nos compostos com o grupo metileno, tal como foi observado por Hill *et al.* (1984), verificando-se um aumento de intensidade com o aumento da cadeia. Contudo, aparece um pico de pequena intensidade a 950 cm^{-1} no espectro da dimetilolureia e um pico a 953 cm^{-1} de média densidade no espectro do composto cíclico, o que levanta dúvidas sobre a consistência da atribuição ao grupo metileno.

~900 cm^{-1}

Nos espectros da formalina, dimetilolureia, dimetilolureiadimetiléter e dimetiloluronadimetiléter aparece como um pico de elevada intensidade. A atribuição desta banda à ligação -COC- terá consistência no caso dos compostos que contêm o grupo metil-éter. Na formalina pode ser atribuída à existência de grupos éter nas estruturas formal e hemiformal. Contudo, o aparecimento desta banda na dimetilolureia não é facilmente explicado. Hill *et al.* (1984) levantam a questão da possibilidade de formação de -COC- por reacções de ciclização ou de extensão de cadeia na dimetilolureia comercial. Estas impurezas poderiam provocar as fracas absorções na região 870-890 cm^{-1}. Jada (1988) atribuiu a banda do espectro infravermelho 800-780 cm^{-1} ao estiramento C-O do éter cíclico -COC-. De facto esta banda aparece com intensidade muito elevada no composto cíclico o que é consistente com esta atribuição. No caso da dimetilolureia esta atribuição permanece ambígua.

As atribuições das bandas dos compostos modelo, cuja discussão suscita algumas dúvidas, foi realizada quer com base na informação da literatura quer com base nas comparações entre espectros que se apresentam de seguida, nas figuras 3.4.11-19. A confrontação destes resultados permitiu também uma escolha das bandas que potencialmente poderão ser úteis numa análise quantitativa da resina curada.

Comparação Dimetilolureia, Trimetilenotetraureia e Monometilolmetilenodiureia

Como é comprovado na figura 3.4.11 a região dos 1400-1500 cm^{-1}, permite uma distinção clara entre os grupos $-CH_2OH$ e NCH_2N, quando presentes no mesmo composto (monometilolmetilenodiureia). Assim, o grupo metilol aparece a 1455 cm^{-1} e o grupo metileno a 1438 cm^{-1}. É necessário ter-se em atenção que a banda dos 1455 cm^{-1} pode incluir também a presença de ligações -COC- e portanto não permite a determinação dos grupos terminais metilol.

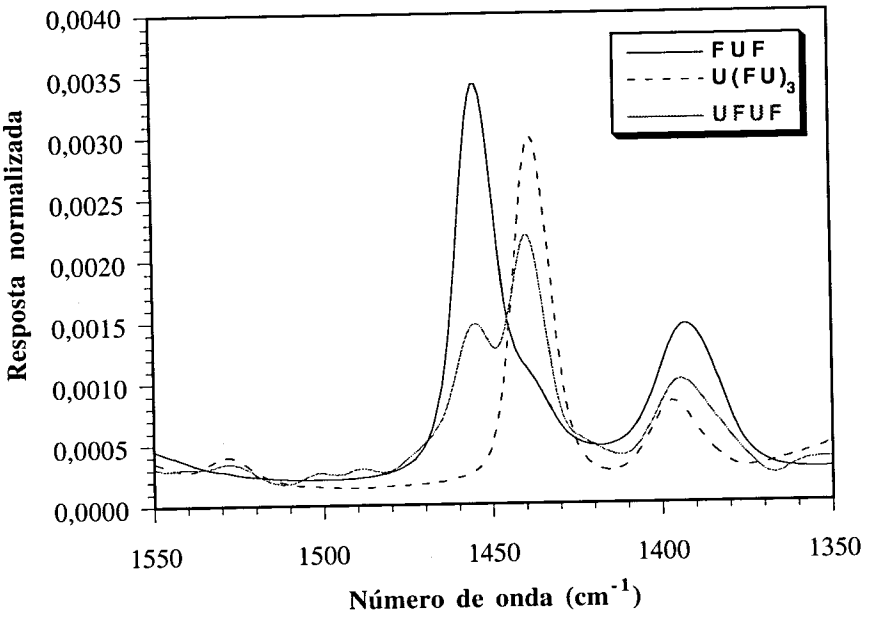


Figura 3.4.11: Comparação dos espectros normalizados da dimetilolureia, trimetilenotetraureia e monometilolmetilenodiureia.

Comparação Metilenodiureia, Trimetilenotetraureia e Pentametilenohexaureia

Como pode ser observado na figura 3.4.12 em que estão representados os espectros normalizados destes compostos para a região 3600-2800 cm^{-1}, os picos atribuídos ao estiramento NH_2 e NH (3336 cm^{-1}) e ao estiramento C-H (2965 cm^{-1} e 2996 cm^{-1}), poderão fornecer alguma informação em termos quantitativos para a razão entre a concentração de grupos metileno e ureia. De facto observa-se um aumento de intensidade do pico a 2996 cm^{-1} e uma diminuição do pico a 3336 cm^{-1} com o aumento do comprimento da cadeia.

A banda que aparece a cerca de 1437 cm^{-1}, atribuída à deformação CH_2 e que só está presente nos compostos que contêm o grupo metileno, parece aumentar proporcionalmente com o número de metilenos como pode ser observado na figura 3.4.13.

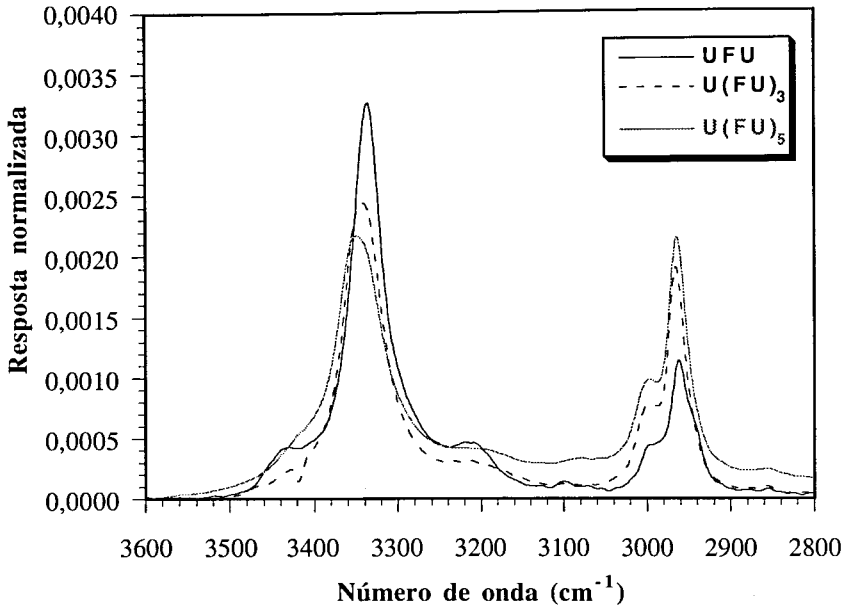


Figura 3.4.12: Comparação dos espectros Raman normalizados da metilenodiureia, trimetilenotetraureia e pentametilehexaureia para a região 3600-2800 cm^{-1}.

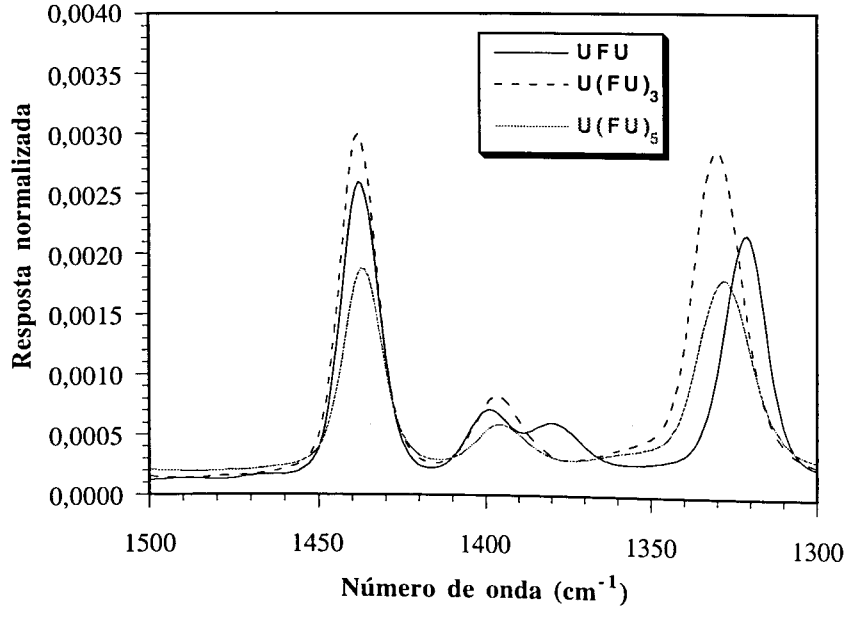


Figura 3.4.13: Comparação dos espectros Raman normalizados da metilenodiureia, trimetilenotetraureia e pentametilehexaureia para a região 1500-1300 cm^{-1}.

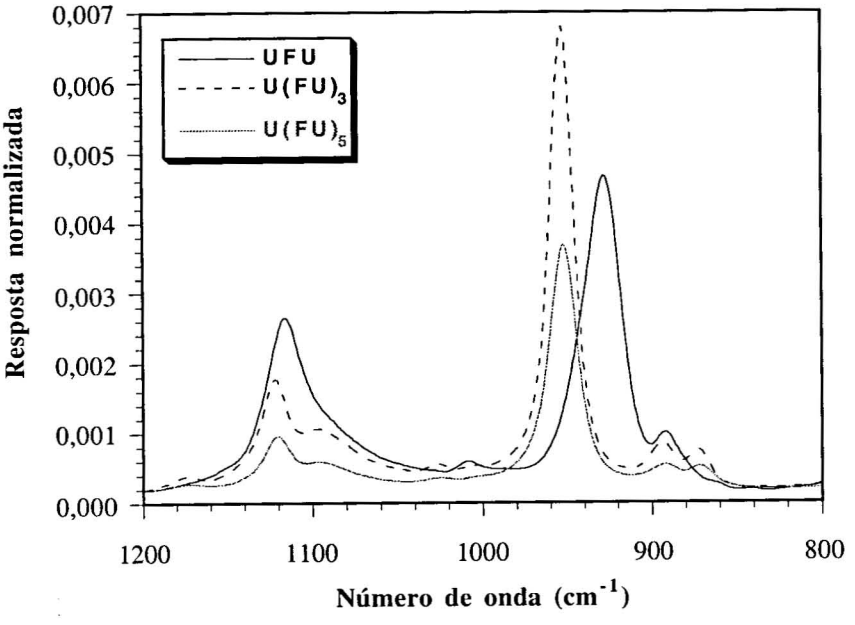


Figura 3.4.14: Comparação dos espectros Raman normalizados da metilenodiureia, trimetilenotetraureia e pentametilehexaureia para a região 1200-800 cm^{-1}.

Na região dos 1200-800 cm^{-1} aparecem apenas duas bandas com interesse. A intensidade do pico que aparece aos 1116 cm^{-1} e atribuído à deformação no plano-baloiço (*rocking*) do NH_2, parece diminuir proporcionalmente com o comprimento da cadeia. No entanto, a protuberância que aparece na trimetilenotetraureia e na pentametilenohexaureia não está presente na metilenodiureia. Em relação ao pico atribuído à ligação N-CH_2-N (~953 cm^{-1}), observa-se um deslocamento do pico da metilenodiureia na direcção dos números de onda mais baixos, cuja explicação não foi encontrada.

Comparação Dimetilolureia, Metilenodiureia, Monometilolmetilenodureia e Metilenobismonometilolureia

O objectivo desta comparação era de encontrar uma relação significativa, entre as áreas dos picos e a concentração de grupos metilol, tal como foi conseguida no caso dos grupos metileno.

É importante observar-se o pico do carbonilo, uma vez que geralmente este pico é escolhido para uma análise quantitativa. Myers (1981) seguiu a evolução de diversas bandas do espectro infravermelho da resina UF com o tempo de cura, normalizando as absorvâncias pela banda do carbonilo, uma vez que a intensidade desta banda não variava durante a cura. A diminuição da intensidade deste pico poderá ser explicada não só pelo aumento do número de grupos carbonilo, mas também pelo ambiente que rodeia a molécula, uma vez que apesar do número de carbonilos ser igual na monometilolureia (e metilenobismonometilolureia) e na metilenodiureia, existe uma diminuição clara da intensidade para o segundo composto. No caso destes dois componentes que contêm dois grupos carbonilo, existe um deslocamento dos picos na direcção dos números de onda mais baixos.

A região 1500-1400 cm^{-1} permite uma distinção clara entre os grupos $-CH_2OH$ e NCH_2N, quando presentes no mesmo composto (ver fig. 3.4.15). O facto de para os compostos que contêm uma razão número de grupos metilol/metileno igual 2:1 não se verificar uma diferença significativa de intensidades dos picos correspondentes parece estranho.

Na região 1200-800 cm^{-1} aparecem duas bandas que foram atribuídas ao grupo metilol. O pico que aparece a cerca de 1000 cm^{-1}, tem uma intensidade muito mais elevada no espectro da dimetilolureia, e aparece como um tripleto, enquanto que nos outros dois compostos que contêm um e dois grupos metileno, aparece como um dupleto. Em infravermelho este pico foi atribuído à deformação -OH no grupo CH_2OH (Jada, 1988). A explicação hipotética que poderá ser avançada, é o facto de na dimetilolureia haver maior interacção entre os grupos terminais OH, dado que a cadeia é mais curta.

Como já foi referido anteriormente, junto à banda 1105-1080 cm^{-1} (atribuído ao grupo metilol) é visível, no espectro da monometilolmetilenodiureia um pico a 1059 cm^{-1} e portanto próximo do pico a 1056 cm^{-1}, presente na formalina que foi relacionado com a ligação -COC- e com o grupo $-CH_2OH$. Este pico constitui a diferença principal encontrada entre os dois compostos que contêm grupos metileno e metilol (UFUF e FUFUF) e comparando com os espectros patentes na figura 3.4.16, aparece no composto que contém apenas um grupo metilol.

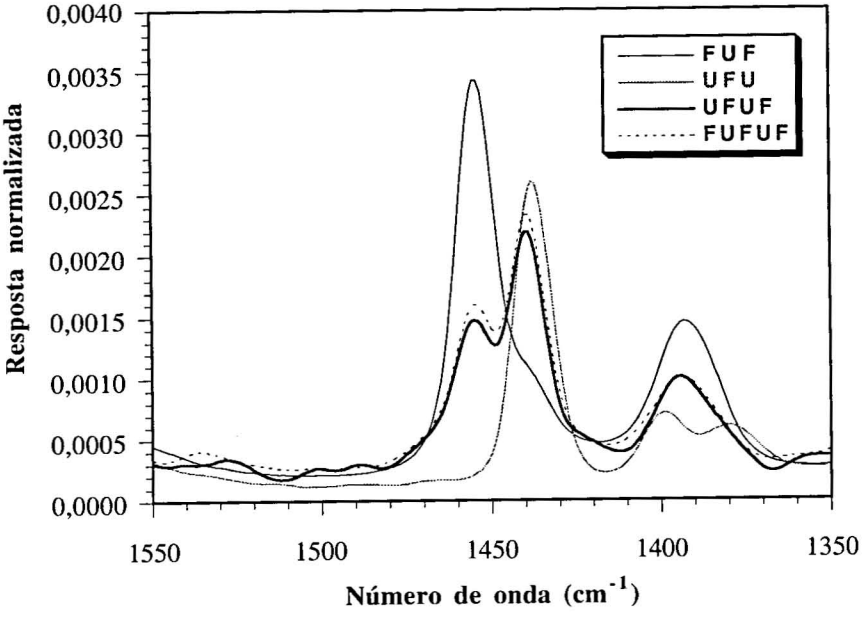


Figura 3.4.15: Comparação dos espectros Raman normalizados dimetilolureia, metilenodiureia, monometilolmetilenodureia e metilenobismonometilolureia para a região 1550-1350 cm^{-1}.

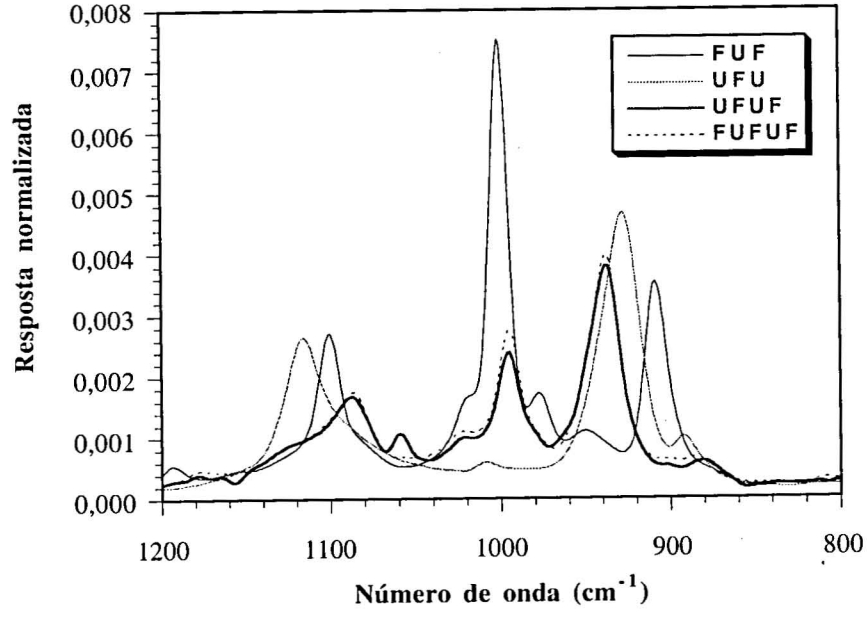


Figura 3.4.16: Comparação dos espectros Raman normalizados dimetilolureia, metilenodiureia, monometilolmetilenodureia e metilenobismonometilolureia para a região 1200-800 cm^{-1}.

Comparação Dimetilolureia, Dimetilolureiadimetiléter e Dimetiloluronadimetiléter

A banda 3342-3334 cm^{-1}, atribuída ao estiramento -NH_2 e -NH, diminui de intensidade para a série que se está a comparar, o que pode ser explicado por uma diminuição de mobilidade, sobretudo para o composto cíclico (fig. 3.4.17).

Verifica-se que os dois picos atribuídos ao estiramento -CH aparecem mais bem resolvidos na dimetilolureia e na dimetilolureiadimetiléter, do que no oligómero cíclico em que o pico a 2989 cm^{-1}, aparece como uma protuberância. As intensidades são muito mais intensas neste oligómero. Na figura 3.4.18, o pico ~1452 cm^{-1} atribuído à deformação C-H em -CH_2O, aparece como um tripleto na dimetilolureiadimetiléter, enquanto que na urona aparece como um pico largo.

O pico a 1284 cm^{-1} atribuído ao grupo metilol distingue-se claramente, pois só está presente na dimetilolureia. O mesmo se verifica em relação ao pico presente a 1100 cm^{-1}, como pode ser observado na figura 3.4.19. O pico que aparece a cerca de 900 cm^{-1} foi atribuído à ciclização -COC-. Este pico aparece nos três compostos o que indica que a atribuição correcta é a ligação metileno éter. A ciclização deverá ser atribuída ao pico de número de onda mais baixo ou seja, a cerca de 848 cm^{-1} que só aparece na urona.

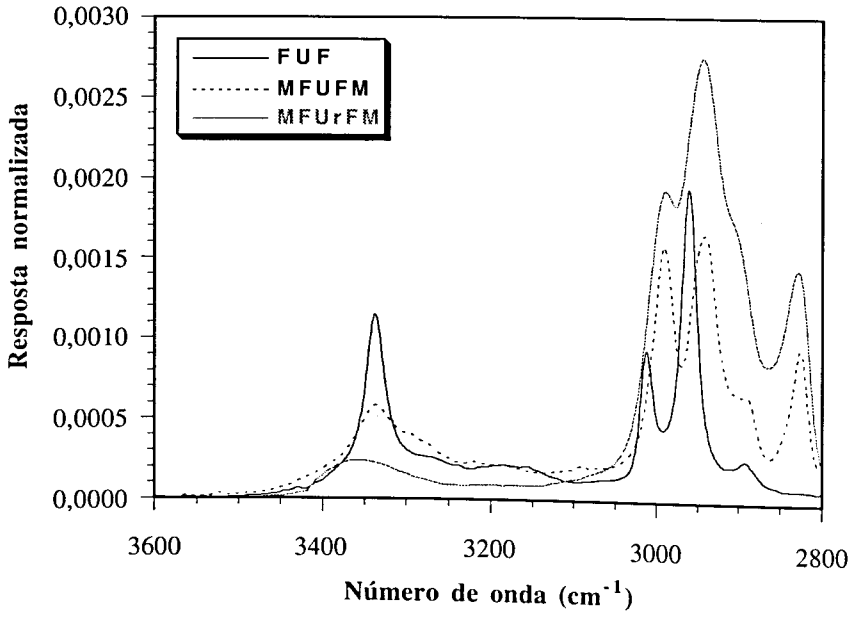


Figura 3.4.17: Comparação dos espectros Raman normalizados da dimetilolureia, dimetilolureiadimetiléter e dimetiloluronadimetiléter de 3600 a 2800 cm^{-1}.

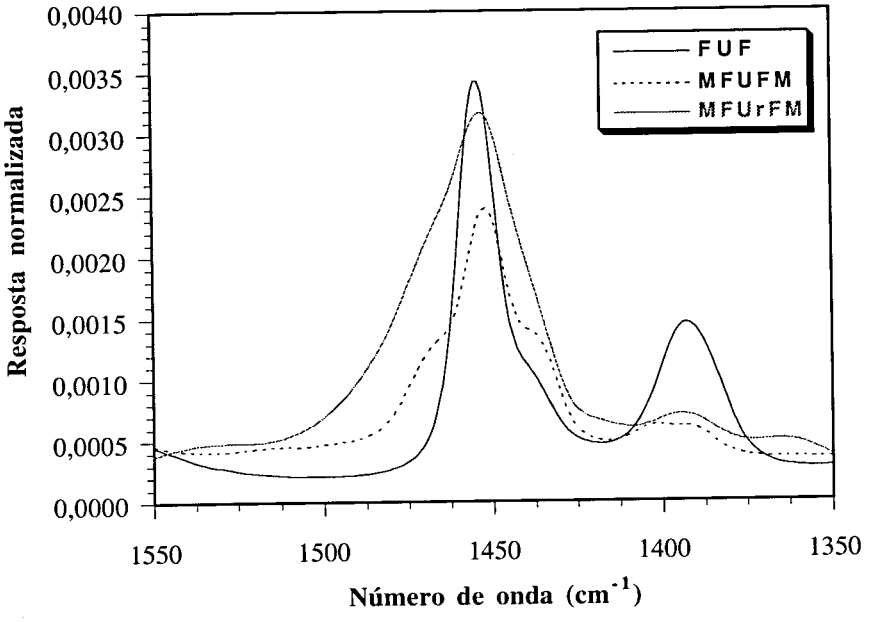


Figura 3.4.18: Comparação dos espectros Raman normalizados dimetilolureia, dimetilolureiadimetiléter e dimetiloluronadimetiléter de 1550 a 1350 cm^{-1}.

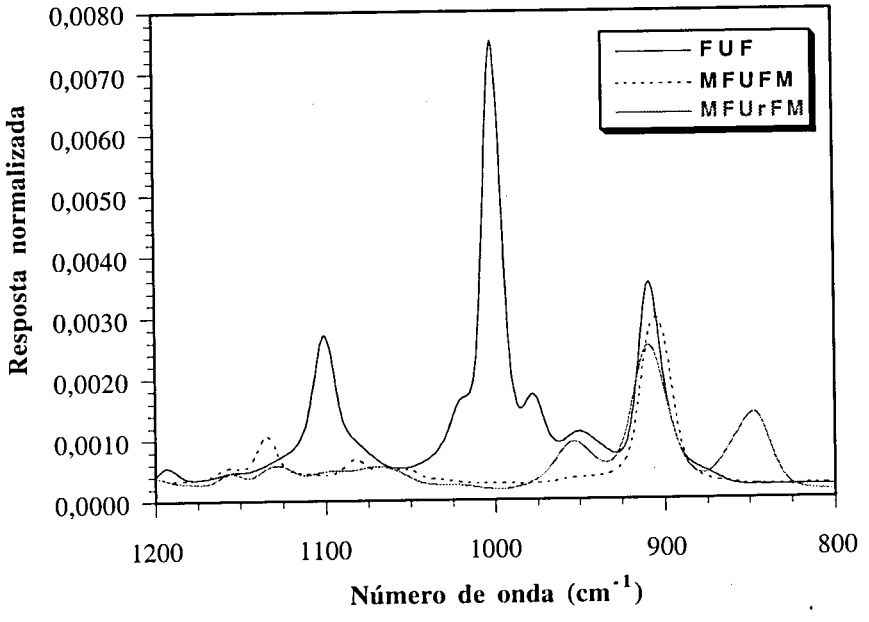


Figura 3.4.19: Comparação dos espectros Raman normalizados dimetilolureia, dimetilolureiadimetiléter e dimetiloluronadimetiléter de 1200 a 800 cm^{-1}.

4.1.2 Análise quantitativa

Na análise quantitativa as áreas dos picos foram calculadas de duas formas diferentes: considerando uma linha de base horizontal passando por um só ponto (intensidade mínima) ou uma linha de base inclinada, passando por dois pontos escolhidos (correspondentes à segunda derivada nula). As melhores correlações foram obtidas considerando o primeiro método. Normalmente a inclinação positiva da linha de base é devida a absorções, causadas por fluorescência ou por outro tipo de perturbação, o que não se verificou para a maioria dos espectros. A análise quantitativa baseada na razão de intensidades entre dois grupos reactivos é um método bastante útil, particularmente para o estudo de polímeros, uma vez que as intensidades Raman podem ser afectadas por vários factores experimentais. A condição mais importante que deve ser verificada é que na banda analítica de um grupo reactivo não deve haver interferência de outros grupos.

Na figura 3.4.20 representa-se a razão das áreas das bandas 3025-2900 e 3500-3250 cm^{-1} (correspondentes ao estiramento -CH e ao estiramento do $-NH_2$ e -NH, respectivamente) em função da razão entre a concentração de grupos metileno e ureia presentes nos compostos modelo que só contêm grupos metileno e ureia. Como se pode observar, obtém-se um bom ajuste, o que poderá indicar que seria possível determinar-se o grau de polimerização da resina curada, desde que durante a reticulação só haja a formação de ligações de metileno.

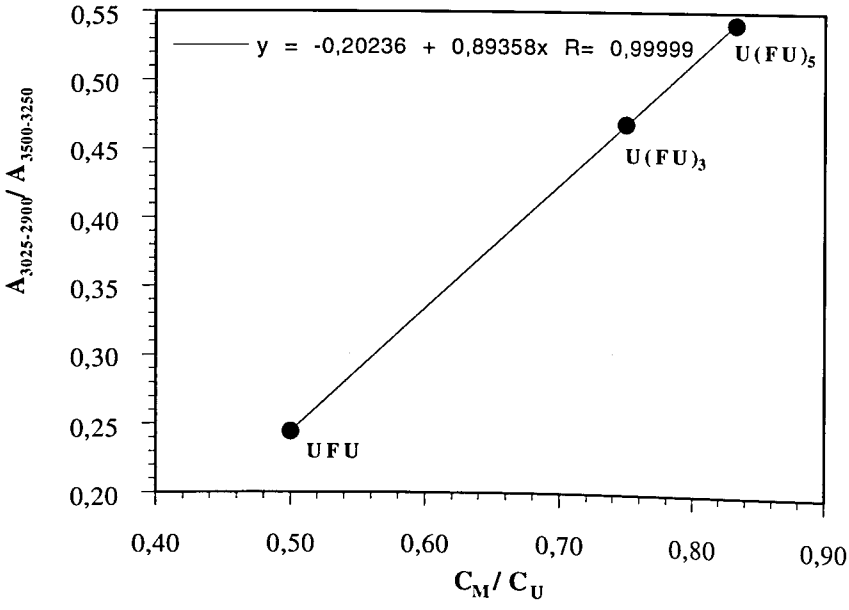


Figura 3.4.20: Representação da razão entre as áreas das bandas 3025-2900 e 3500-3250 cm^{-1} em função da razão entre as concentrações dos grupos metileno e ureia, presentes na metilenodiureia, trimetilenotetraureia e pentametilenohexaureia.

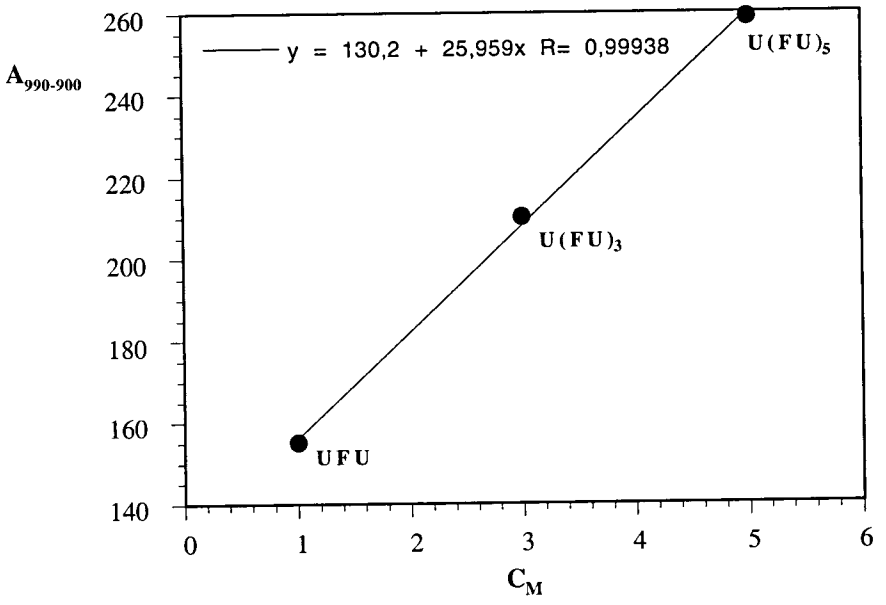


Figura 3.4.21: Representação da área da banda 990-900 cm^{-1} em função da concentração do grupos metileno, presente na metilenodiureia, trimetilenotetraureia e pentametilenohexaureia.

Para estes três oligómeros, investigou-se a proporcionalidade entre a intensidade de diversas bandas atribuídas à ligação $-NCH_2N-$ e o número de metilenos, calculando a área dessas bandas em função da concentração de metilenos. Com este propósito, foram estudadas as bandas 1455-1415, 1320 , 990-900 cm^{-1}. Obteve-se uma boa correlação para a banda 990-900 cm^{-1}, como está patente na figura 3.4.21.

Tentou-se obter uma relação que nos pudesse avaliar o número de grupos metilol. Contudo, dado o pequeno número de compostos que contêm este grupo, esta tipo de análise está sujeito a um elevado grau de imprecisão. Representando a razão entre as áreas deste pico e do pico atribuído ao estiramento -CH (3025-2900 cm^{-1}), em função da razão entre os grupos CH_2O e CH_2, nos compostos UFUF, FUFUF e FUF, não se obtém uma correlação significativa. O mesmo se verificou para a razão das áreas entre o pico a 1000 cm^{-1} e o pico atribuído ao estiramento -CH (3025-2900 cm^{-1}), em função da razão entre grupos metilol e metileno nos compostos UFUF, FUFUF e FUF.

4.2 Espectros Raman da resina curada

4.2.1 Atribuição das bandas

Com base na atribuição das bandas características para os oligómeros da resina UF, analisou-se as modificações do espectro que ocorrem devido à polimerização. Para tal apresentam-se as figuras 3.4.22 e 3.4.23 onde estão patentes os espectros da resina UF, obtidos a partir da resina líquida, não curada e a partir de uma amostra de resina curada à temperatura ambiente e em sistema aberto, durante 3 dias. Estes espectros foram normalizados pela área total acima da linha de base.

Foram obtidos os espectros Raman da resina curada a várias temperaturas e vários tempos, em reactor fechado. Nas figuras 3.4.24, 3.4.25 e 3.4.26 apresentam-se alguns dos espectros Raman das amostras de resina curada. Estes espectros não foram objecto de nenhum tratamento matemático e servem para ilustrar a evolução da forma das bandas nas resinas curadas, usando diferentes condições. Um resumo das bandas características dos diversos espectros é apresentado na tabela 3.4.2.

A observação das figuras 3.4.24-26 permite concluir que existe alguma fluorescência para todas as amostras, excepto para o caso da resina curada a 150 °C, durante 30 minutos. Torna-se difícil de justificar o aparecimento da fluorescência nestas amostras. Em principio, a fluorescência poderá ter sido causada por um contaminante, uma vez que esta surge de igual modo em todas as amostras, excepto nas amostras curadas a 150 °C, durante 10, 20 e 30 minutos. Contudo, talvez não seja de excluir a hipótese de ter havido aromatização.

Pela observação da figura 3.4.26, será importante salientar-se que os espectros da resina curada a 150 °C, têm níveis de intensidade muito maiores dos que os restantes espectros. Por outro lado, embora sejam visíveis as mesmas bandas do que nos outros espectros, verifica-se que as bandas que aparecem a 3340 e 2963 cm^{-1} são mais largas. Por outro lado, nota-se um desaparecimento do pico a 838 cm^{-1}.

Nas figuras 3.4.27 a 3.4.29 apresenta-se uma comparação entre os espectros da resina curada à temperatura de 110 °C e o espectro da resina não curada normalizados pela área total acima de uma linha de base inclinada.

Tabela 3.4.2: Sumário dos espectros dos compostos modelo e atribuição das bandas

Composto	Número de onda (cm^{-1})							
	~3427	3342-3334	3050-2800	1650-1630	1590-1580	1570-1520	1485-1448	1436-1430
UF-NC		3333(.32)	2969(.37)	1642(.28)			1392(.23)	1435(.42)
UF1103		3334(2)	2967(3)	1635(2)				1432(4)
UF1105		3333(2)	2966(4)	1634(3)				1432(4)
UF1110		3337(2)	2965(3)	1634(2)				1432(3)
UF1120		3334(2)	2964(3)	1633(2)				1432(3)
UF1130		3335(2)	2964(4)	1633(2)				1432(4)
UF1140		3335(2)	2964(4)	1633(2)				1432(3)
UF1303		3334(2)	2966(5)	1634(3)				1432(5)
UF1305		3336(2)	2964(4)	1634(2)		1523(1)		1432(4)
UF1310		3335(2)	2964(4)	1633(2)				1432(4)
UF1320		3338(2)	2964(4)	1633(2)		1526(1)		1432(4)
UF1330		3330(3)	2964(4)	1635(2)		1555(1)		1432(4)
UF1340		3335(2)	2964(4)	1633(2)		1527(1)		1432(4)
UF1503		3334(2)	2965(3)	1634(2)				1432(3)
UF1505		3336(2)	2964(3)	1634(2)				1432(3)
UF1510		3337(25)	2963(25)	1635(8)		1556(3) 1524(3)		1432(12)
UF1520		3338(24)	2963(17)	1635(6)		1524(2)		1432(10)
UF1530		3340(11)	2963(18)	1635(8)		1522(3)		1432(15)
Atribuição das bandas	estiram. $-NH_2$	estiram. $-NH_2$ >NH	estiram. -CH 2826= CH_3O-	estiram. -C=O	?	?	def. CH_2 em $-CH_2O$-	def. CH_2 em $-NCH_2N$-

Tabela 3.4.2: continuação

Composto	Número de onda (cm^{-1})							
	1400-1370	1330-1320	~1280	1120-1110	1105-1080	~990	955-920	~900
UF-NC	1391(.23)	1322(.24)				1001(.59)	958(.34)	904(.45) 843(.29)
UF1103	1388(2)	1323(2)			1056(2)		959(3)	870(2) 838(2)
UF1105	1388(2)	1324(3)					960(4)	870(2) 838(2)
UF1110	1389(2)	1324(2)					960(4)	869(1)
UF1120	1389(2)	1323(3)					960(4)	869(1)
UF1130	1389(2)	1323(3)					960(5)	869(2)
UF1140	1389(2)	1323(3)					960(4)	869(1)
UF1303	1389(2)	1324(3)					960(5)	870(2)
UF1305	1389(2)	1324(3)		1115(1)			960(4)	870(2)
UF1310	1389(2)	1324(3)					961(4)	868(1)
UF1320	1388(2)	1323(3)		1118(1)			961(5)	868(2)
UF1330	1389(2)	1323(3)		1133(1)			960(5)	870(2)
UF1340	1388(2)	1324(3)		(1164(1))			960(4)	868(1)
UF1503	1388(1)	1324(2)					961(3)	870(1)
UF1505	1390(1)	1324(2)		1172(1)			961(3)	865(1)
UF1510	1388(5)	1324(8)		(1160(2)) 1110(3)			960(13)	868(4)
UF1520	1389(4)	1324(7)		1114(3)			960(10)	868(4)
UF1530	1388(5)	1323(10)		(1163(3)) 1116(4)			960(15)	868(5)
Atribuição das bandas	deform. $-CH_2$?	$-NCH_2N-$	$-CH_2OH$	$-NH_2$ baloiço ("rocking")	$-CH_2OH$	990=CH_2OH 1046=-COC ou - CH_2OH	$-NCH_2N-$	-COC-

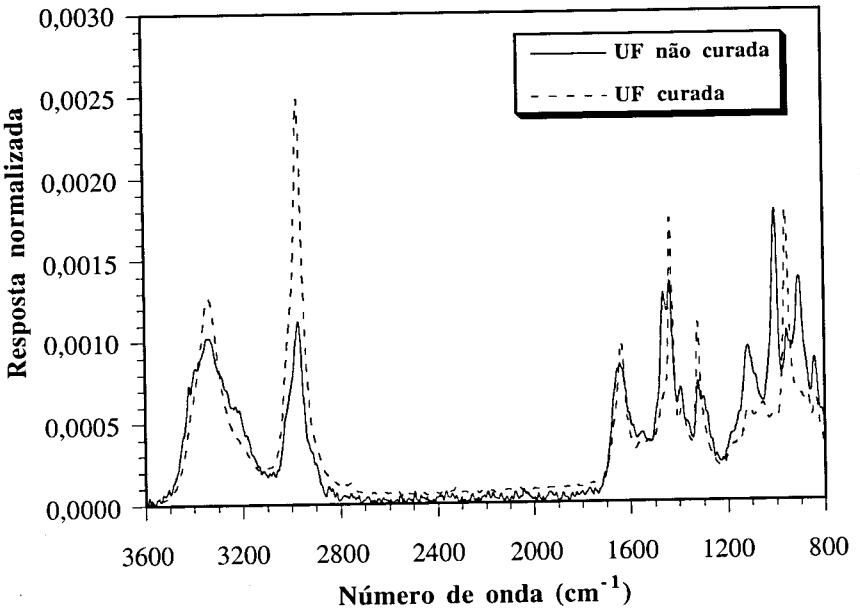


Figura 3.4.22: Comparação entre os espectros da resina UF não curada e curada à temperatura ambiente, em sistema aberto durante 3 dias.

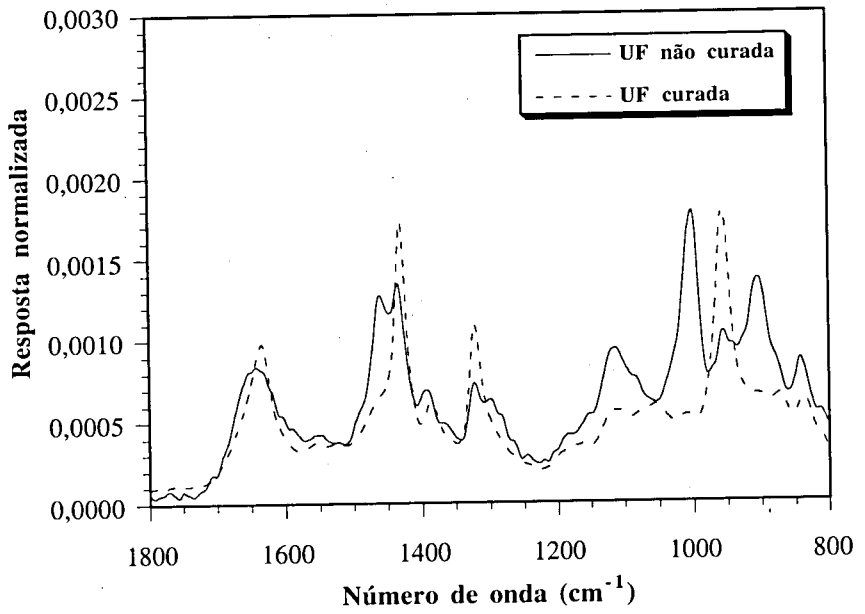


Figura 3.4.23: Detalhe dos espectros da resina UF não curada e curada à temperatura ambiente, em sistema aberto durante 3 dias.

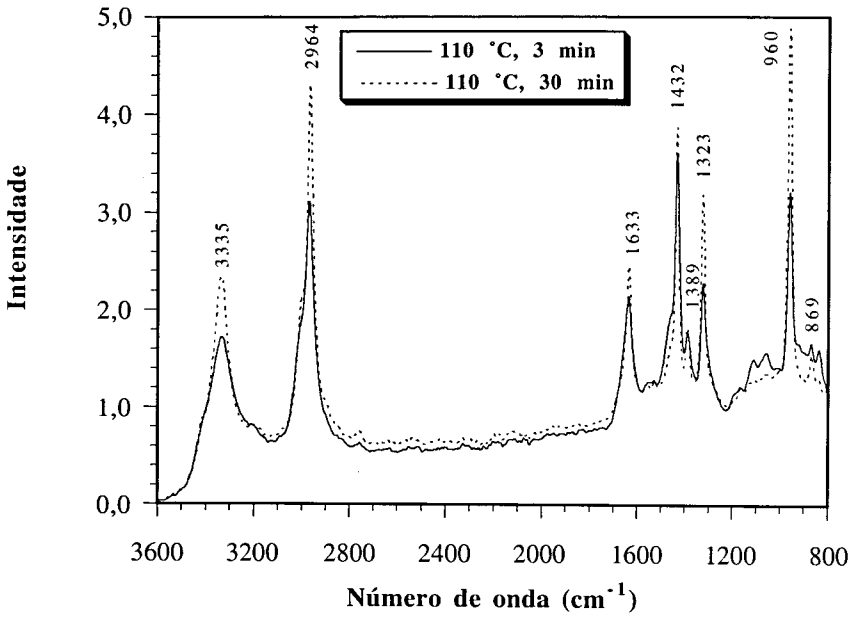


Figura 3.4.24: Espectros da resina UF curada a 110 °C, durante 3 e 30 minutos.

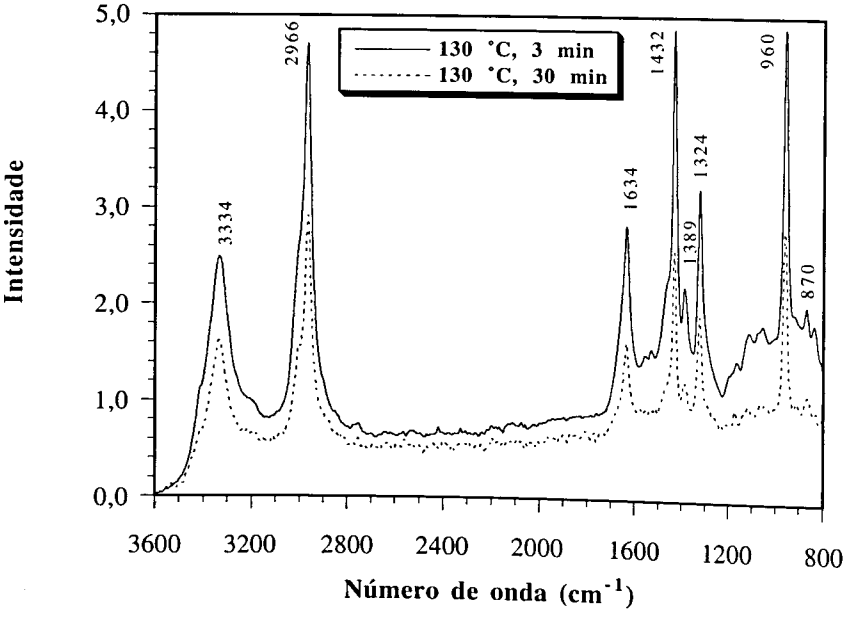


Figura 3.4.25: Espectros da resina UF curada a 130 °C, durante 3 e 30 minutos.

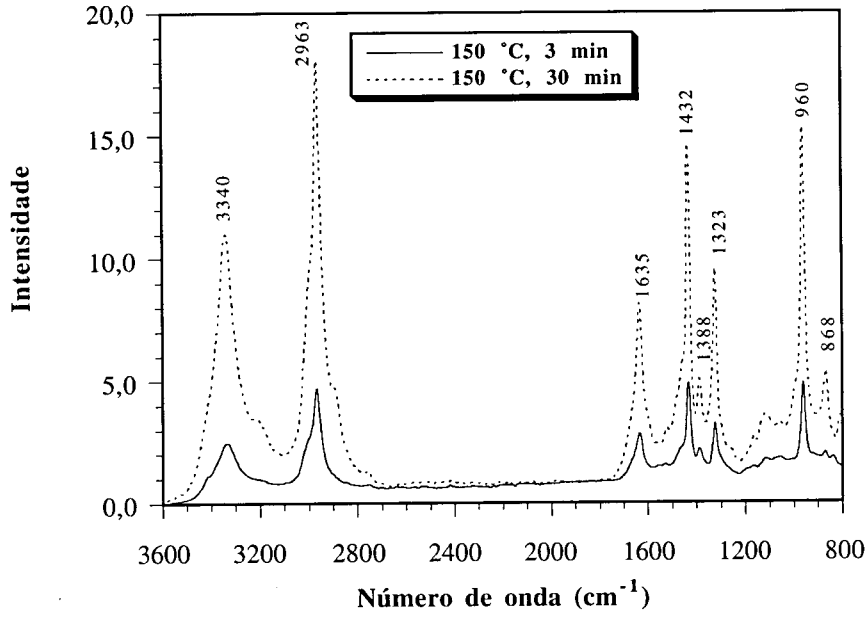


Figura 3.4.26: Espectros da resina UF curada a 150 °C, durante 3 e 30 minutos.

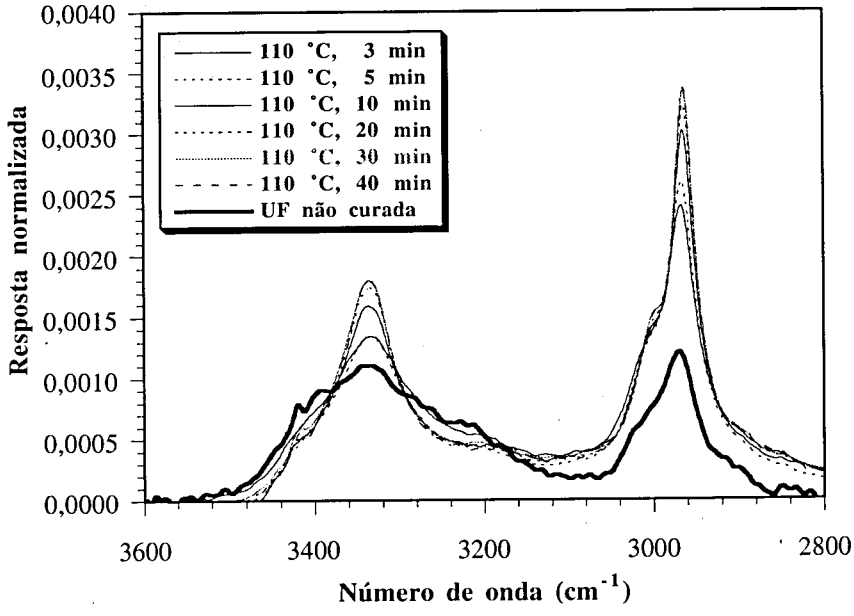


Figura 3.4.27: Comparação entre os espectros da resina UF não curada e curada a 110 °C.

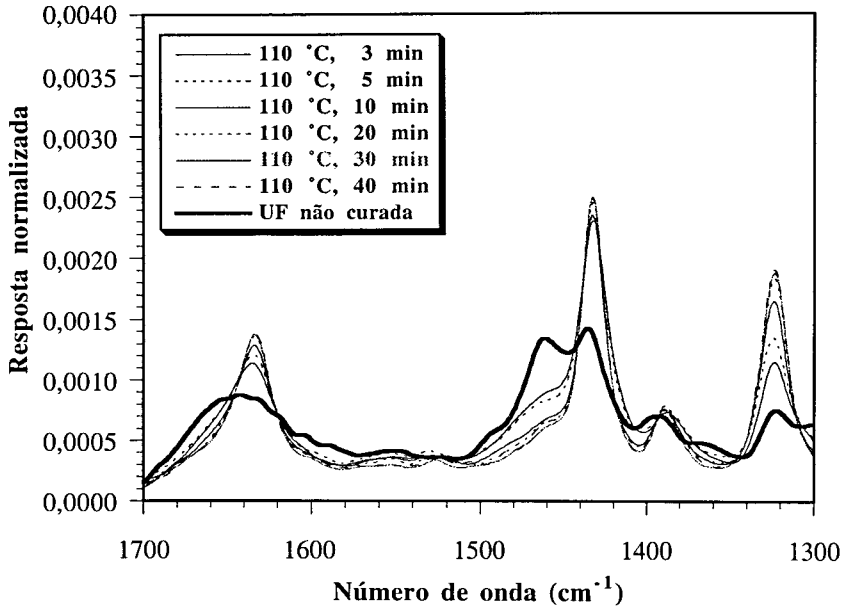


Figura 3.4.28: Comparação entre os espectros da resina UF não curada e curada a 110 °C.

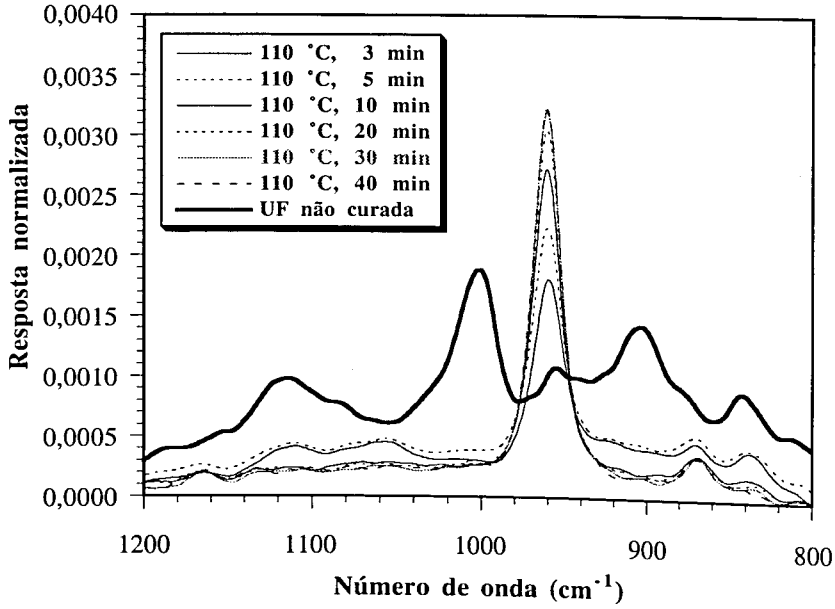


Figura 3.4.29: Comparação entre os espectros da resina UF não curada e curada a 110 °C.

3342-3334 cm^{-1}

Esta banda foi atribuída ao estiramento das amidas I e II: $-NH_2$ e >NH. Durante a reticulação este pico aumenta ligeiramente de intensidade.

3050-2800 cm^{-1}

Foi atribuída ao estiramento -CH e está presente como um pico único muito forte na resina curada. Após reticulação o pico aumenta bastante de intensidade, devido à formação de ligações $-NCH_2N-$. Não é visível a banda atribuída ao grupo metoxi CH_3O-.

1650-1630 cm^{-1}

Esta banda foi atribuída ao estiramento do carbonilo. No espectro da resina curada, esta banda aparece no mesmo número de onda como nos espectros da dimetilolureiadimetiléter, trimetilenotetraureia e pentametilenohexaureia. Na resina não curada aparece no mesmo número de onda que nos espectros da monometilolmetilenodiureia e metilenobismonometilolureia. Nota-se um ligeiro aumento de intensidade na resina curada e o pico é mais estreito do que para a resina não curada.

1485-1448 cm^{-1}

Esta banda foi atribuída à deformação C-H em CH_2O. O desaparecimento deste pico na resina curada indicaria que não estariam presentes grupos terminais metilol. Contudo na figura 3.4.22 nota-se uma pequena protuberância no pico 1432 cm^{-1}, que é mais nítida nos primeiros instantes da cura.

1436-1430 cm^{-1}

Como foi constatado nos espectros da resina curada, este pico só aparecia nos compostos que possuem o grupo metileno. Nota-se apenas um ligeiro aumenta de intensidade à medida que a polimerização avança.

1400-1370 cm^{-1}

Este pico foi atribuído com algumas reservas à deformação $-CH_2$. Aparece como um pico isolado na trimetilenotetraureia e pentametilenohexaureia. Após a cura verifica-se um deslocamento para números de onda mais baixos. Contudo nos oligómeros pertencentes à série dos metileno foi observado que a intensidade não era proporcional ao número de metilenos,

uma vez que para a pentametilenohexaureia a intensidade diminuía. No caso da resina curada verifica-se claramente que a intensidade aumenta com o tempo de cura.

1330-1320 cm^{-1}

Nota-se um aumento de intensidade desta banda após a cura, aparecendo como um pico bem definido de média intensidade, como nos espectros da metilenodiureia, trimetilenotetraureia e pentametilenohexaureia. Na resina líquida notam-se algumas pequenas protuberâncias que poderão resultar da sobreposição de outro pico atribuível ao grupo $-CH_2OH$.

1120-1110 cm^{-1}

Nos espectros dos compostos que contêm o grupo metileno, aparece uma banda que diminui de intensidade à medida que o comprimento da cadeia aumenta. Este pico foi atribuído por Hill *et al.* (1984), à deformação no plano-baloiço (*rocking*) do NH_2. Na resina não curada este pico tem intensidade média, enquanto que após a cura este pico é de baixa intensidade, tal como o pico imediatamente a seguir.

1105-1080 cm^{-1}

Esta banda foi atribuída ao grupo $-CH_2OH$ uma vez que só era visível sobre os espectros nos compostos que contêm este grupo. Na resina não curada aparece como um pico de baixa intensidade. Após a reticulação observa-se um pico a 1055 cm^{-1} de baixa intensidade que pode ser atribuído à ligação -COC-, pois aparece um pouco deslocado para números de onda mais baixos nos oligómeros em que está presente a ligação éter.

~990 cm^{-1}

Esta banda, que foi atribuída ao $-CH_2OH$, aparece como um pico de elevada densidade no espectro da resina não curada. Após reticulação este pico desaparece.

955-920 cm^{-1}

Na resina curada este pico aparece bem definido e como um pico de forte intensidade. Verifica-se um aumento de intensidade com o tempo de cura, devido à formação de pontes de metileno.

~900 cm^{-1}

O pico a 900 cm^{-1} atribuído à ligação -COC- e presente a 904 cm^{-1} na resina líquida, desaparece ou desloca-se para números de onda mais baixos. Enquanto que na resina líquida

este pico é de média densidade, na resina curada verifica-se uma diminuição de intensidade. Será importante lembrar que no oligómero cíclico aparecia um pico de média intensidade a 848 cm^{-1}, enquanto que nos oligómeros de cadeia mais longa (trimetilenotetraureia e pentametilenohexaureia) apareciam um ou dois picos adjacentes de baixa intensidade tal como se verifica na resina curada. Por outro lado, como já foi referido para as amostras curadas a 150 °C durante 10, 20 e 30 minutos, aparece um pico único a 868 cm^{-1} de média intensidade (ver fig.3.4.26) o que poderá reforçar a hipótese deste pico também indicar a formação de ligações -COC- por ciclização.

4.2.2 Determinação de parâmetros cinéticos

Com o objectivo de obter uma cinética global para a cura da resina UF, estudou-se a evolução de algumas bandas características da resina com o tempo e temperatura. Foram estudadas as seguintes bandas de forte intensidade e cuja alteração é relevante durante a cura da resina: os picos atribuídos ao estiramento -CH (3050-2900 cm^{-1}) e ao grupo metileno -NCH_2N- (1445-1410 cm^{-1} e 1342-1310 cm^{-1}, 990-930 cm^{-1}).

O efeito do tempo de cura na evolução destas bandas pode ser observada na figura 3.4.30 para a temperatura de 110 °C. Todos os espectros foram normalizados usando a mesma base ou seja, normalizando as áreas dos picos acima da linha da base, pela área do carbonilo. Este procedimento foi adoptado pelo facto da intensidade do carbonilo praticamente não variar durante a cura.

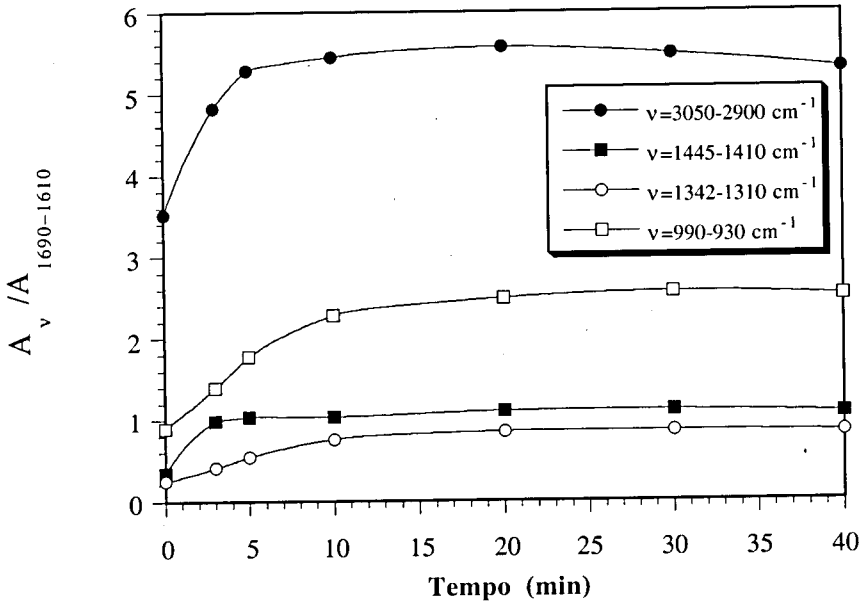


Figura 3.4.30: Evolução de algumas bandas Raman durante a cura da resina UF a 110 °C

Da observação da figura 3.4.30 pode concluir-se que há um aumento da concentração de grupos metileno durante a cura, comprovada pelo aumento da intensidade dos picos atribuídos aos -CH e aos metileno. Decorridos 10 minutos do tempo de cura, a evolução dos picos atinge um patamar, o que indicará que se atingiu praticamente a cura completa. Além disso, a banda atribuída ao grupo metilol desaparece e portanto leva a crer que a reacção será irreversível.

Nas figuras 3.4.31 e 3.4.32 apresentam-se a evolução das duas bandas do grupo metileno, para as três temperaturas de cura. Pela forma das curvas cinéticas e em termos gerais parece que, para os instantes iniciais a reacção segue uma cinética de primeira ordem, enquanto que para os instantes finais segue aproximadamente uma cinética de ordem zero. A mudança ocorre aproximadamente aos 7 minutos. No entanto, para a temperatura de 150 °C, nota-se uma inflexão da curva para as amostras com tempos de cura de 10, 20 e 30 minutos. Por coincidência estas amostras são as que se apresentavam vitrificadas e amareladas. Será plausível admitir-se que a esta temperatura poderá ter ocorrido uma reacção intramolecular, que conduziu à vitrificação das amostras.

Com o objectivo de se determinar uma equação empírica para a reacção de cura da resina UF, conseguiu-se ajustar uma lei cinética de ordem 1 aos dados referentes aos primeiros instantes da cura. A concentração A dos reagentes (grupos -$NXCH_2OH$) varia com o tempo segundo:

$$A = A_0 \exp(-k\,t) \tag{3.4.1}$$

em que A_0 é a concentração inicial de grupos metilol, k é a constante de velocidade aparente e t é o tempo. No caso presente seguiu-se a concentração B de grupos metileno que é dada por $B=1/2(A_0-A)+B_0$, donde:

$$B = \frac{1}{2}A_0\,[1-\exp(-k\,t)] + B_0 \tag{3.4.2}$$

Experimentalmente, conhecem-se as áreas dos picos atribuídas ao grupo metileno (1342 cm^{-1} e 990-930 cm^{-1}) normalizados pela área do carbonilo (figuras 3.4.31 e 3.4.32) para as três temperaturas de cura. Seria de esperar que se pudesse traduzir essas razões das áreas em razões de concentrações B/C_0, em que C_0 é a concentração dos carbonilos. Precede que os dois grupos de dados não são totalmente consistentes um com o outro, nem com as análises por RMN (ver pág. 249). Há várias explicações possíveis fazendo intervir bandas sobrepostas que não puderam ser identificadas. Este é um problema em aberto.

Uma vez determinadas as constantes de velocidade para as três temperaturas, pode-se obter uma energia de activação da reacção de cura, através da equação de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_{act}}{\Re T}\right) \tag{3.4.3}$$

em que k é a constante de velocidade (min^{-1}), k_0 é o factor de frequência, $\Re$ é a constante universal dos gases perfeitos (8,314 J mol^{-1} K^{-1}) e T é a temperatura absoluta (K).

Como está patente nas figuras 3.4.33 e 3.4.34, conseguem-se obter correlações significativas para os picos atribuídos ao grupo metileno, sobretudo para a temperatura mais baixa, o que está de acordo com a ordem da reacção proposta. Contudo, para aumentar a precisão dos resultados seria mais conveniente dispor-se de tempos intermédios, sobretudo tendo em conta que os pontos iniciais correspondem à resina não curada (no estado líquido) e portanto as condições de obtenção do espectro são diferentes e além disso, os espectros têm maior ruído. Nas figuras 3.4.35 e 3.4.36 apresenta-se o logaritmo da constante de velocidade em função do inverso da temperatura para o pico a 1323 e a 960 cm^{-1}. Embora se representem os três pontos correspondentes às três temperaturas de cura, a energia de activação foi calculada usando apenas a temperatura de 110 e 130 °C, devido à alteração do comportamento da resina. De facto como já foi mencionado, à temperatura de 150 °C provavelmente terá ocorrido algum fenómeno de natureza química, que conduziu à uma alteração profunda da estrutura da resina. Por outro lado, a esta temperatura poderão ocorrer reacções de decomposição da resina UF, que se manifestam por um pico endotérmico à temperatura de 120-150 °C (conforme a composição da resina) nos termogramas DSC (Martin-Biegalke, 1993). Portanto a energia de activação nesta gama de temperatura será uma energia de activação aparente que incluirá o calor da reacção (endotérmica) de degradação da resina. De qualquer forma estes resultados deveriam ser confirmados, utilizando-se temperaturas intermédias.

A energia de activação calculada para o pico a 1323 é 33 kJ mol^{-1} e para o pico 860 cm^{-1} é 35 kJ mol^{-1}. Embora estes valores sejam próximos, a ordem de grandeza da energia de activação obtida por este processo é bastante inferior aos valores existentes na literatura, que embora sejam divergentes, devido às diferentes condições experimentais, apontam na maioria para uma energia de activação da ordem dos 80 kJ mol^{-1} (Tsou, 1990). Estes resultados foram obtidos por DSC em célula aberta, e uma vez que a exotérmica correspondente à cura da resina (90-105 °C) ocorre próximo da endotérmica correspondente à evaporação da água, estes resultados não corresponderão à energia de activação verdadeira da reacção de cura.

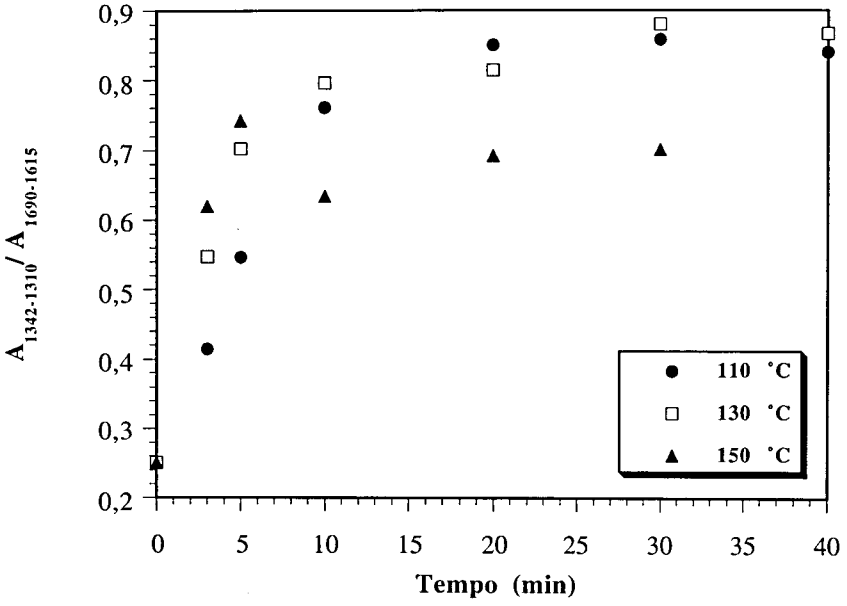


Figura 3.4.31: Evolução da área do pico a 1323 cm^{-1} (normalizado pela área do carbonilo) durante a cura da resina UF a 110 °C, 130 °C e 150 °C.

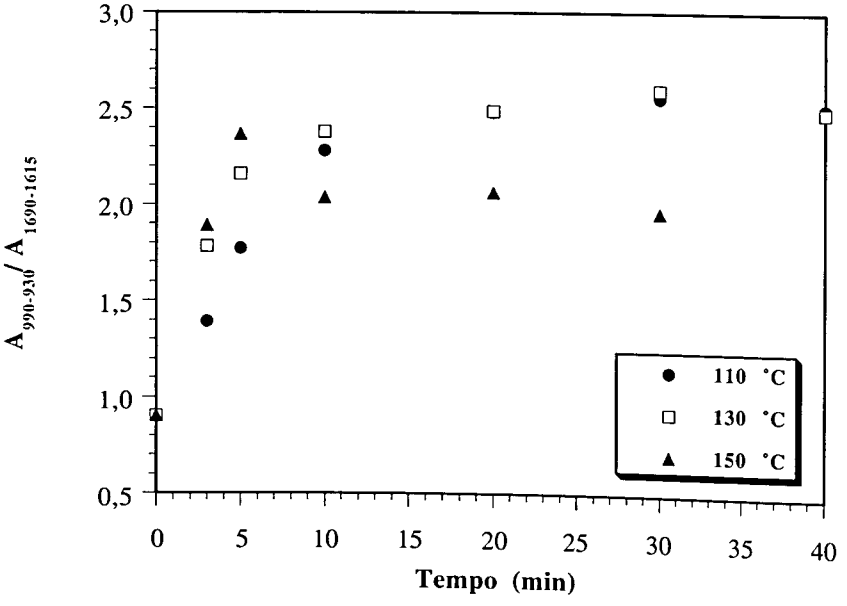


Figura 3.4.32: Evolução da área do pico a 960 cm^{-1} (normalizado pela área do carbonilo) durante a cura da resina UF a 110 °C, 130 °C e 150 °C.

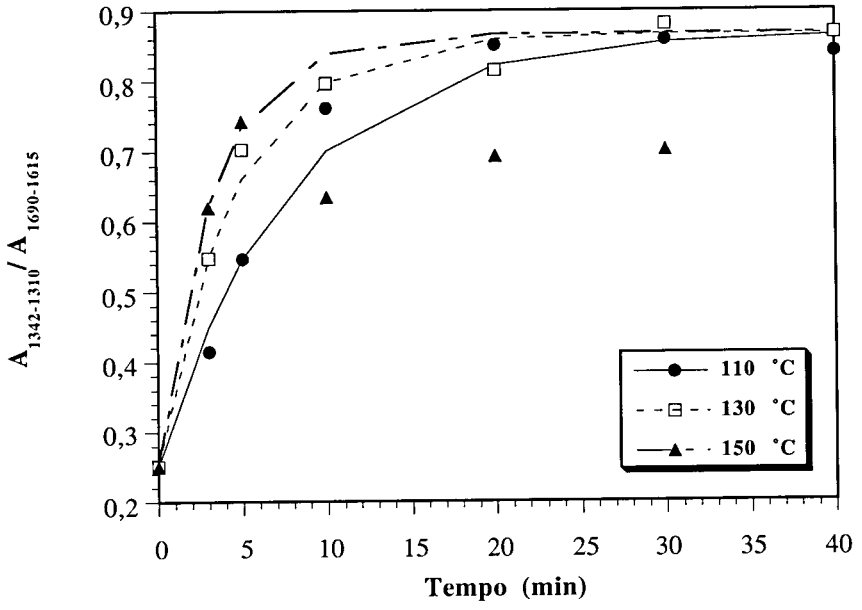


Figura 3.4.33: Ajuste do modelo cinético: evolução da área do pico 1323 cm^{-1} (normalizado pela área do carbonilo) durante a cura da resina UF (constante de velocidade k=0,13095 min^{-1}, 110 °C; k=0,21936 min^{-1}, 130 °C; k=0,3055 min^{-1}, 150 °C).

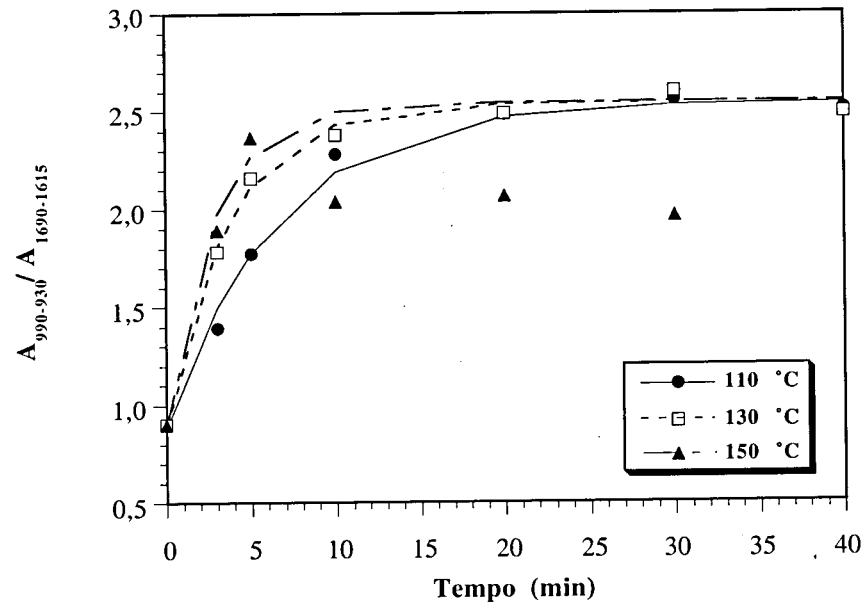


Figura 3.4.34: Ajuste do modelo cinético: evolução da área do pico 960 cm^{-1} (normalizado pela área do carbonilo) durante a cura da resina UF (constante de velocidade k=0,15493 min^{-1}, 110 °C; k=0,26902 min^{-1}, 130 °C; k=0,35675 min^{-1}, 150 °C).

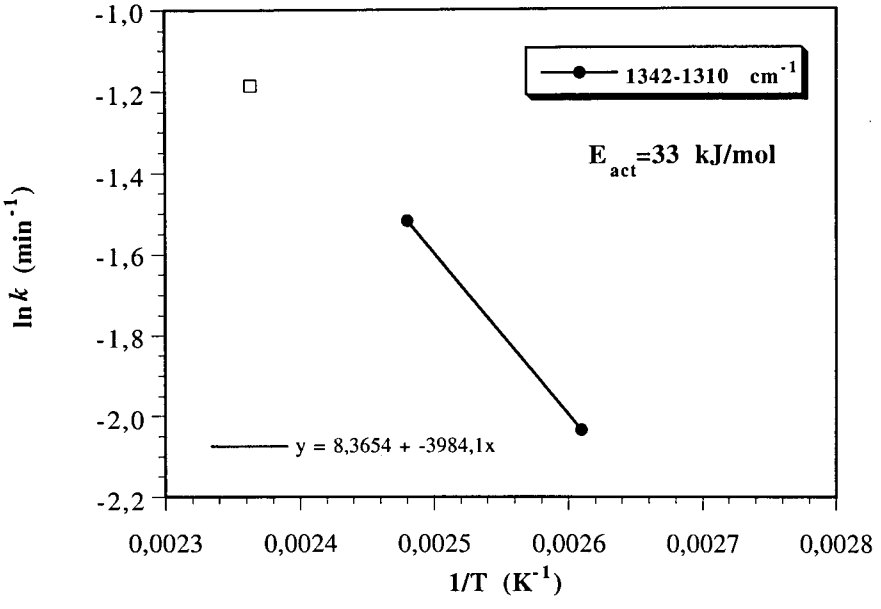


Figura 3.4.35: Evolução do logaritmo da constante de velocidade em função do inverso da temperatura de cura para o pico a 1323 cm^{-1} (energia de activação igual a 33 kJ/mol).

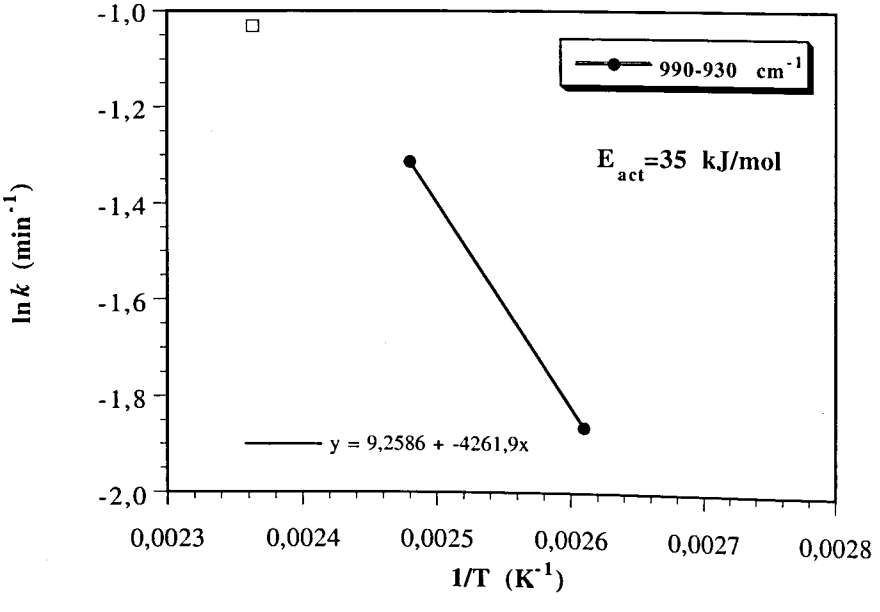


Figura 3.4.36: Evolução do logaritmo da constante de velocidade em função do inverso da temperatura de cura para o pico a 960 cm^{-1} (energia de activação igual a 35 kJ/mol).

De facto, Mizumachi (1973) tendo usado a DTA advogou que o valor de energia de activação seria uma energia de activação aparente, que corresponderia à soma da energia de activação da cura e da evaporação do solvente, considerando que a evaporação é uma transição termodinâmica de primeira ordem.

Por outro lado, o facto da reacção ter sido efectuada em sistema fechado e sob pressão, poderá explicar a diferença de resultados, uma vez que a água não é eliminada do sistema. A água poderá ter um efeito plastificante aumentando a mobilidade das moléculas e facilitando os choques entre elas, o que explicaria os valores mais baixos obtidos para a energia de activação. Yin (1994) estudou a influência do teor em água nas resinas aminoplásticas utilizando a DSC em célula fechada, tendo concluído que a influência da água é muito mais importante nas resinas PMUF e MUF do que na resina UF. Contudo, este investigador apenas comparou a variação do grau de conversão em função da temperatura, para resina secas à temperatura ambiente durante 30 minutos e secas sob vácuo durante 10 minutos, o que corresponderia a um teor em água de 22 e 12 %. Estas condições experimentais e as gamas estudadas podem pôr em causa a validade das conclusões e a aplicabilidade para as condições utilizadas neste trabalho.

4.3 Espectros RMN de ^1H dos oligómeros e atribuição dos sinais

Foram obtidos os espectros RMN do protão dos oito compostos modelo sintetizados. Os espectros de protão de alguns oligómeros são apresentados nas figuras 3.4.37-41. Os espectros de ^1H dos diversos oligómeros apresentavam-se bem resolvidos e quase não existia distorsão da linha de base.

Nas tabelas 3.4.3 e 3.4.4 apresentam-se os dados espectrais desses compostos. A atribuição dos sinais dos espectros RMN de ^1H dos diversos oligómeros foi realizada de acordo com as informações existentes na literatura (Kambanis e Vasishth, 1971; Duclairoir e Brial, 1976; Kumlin e Simonson, 1981).

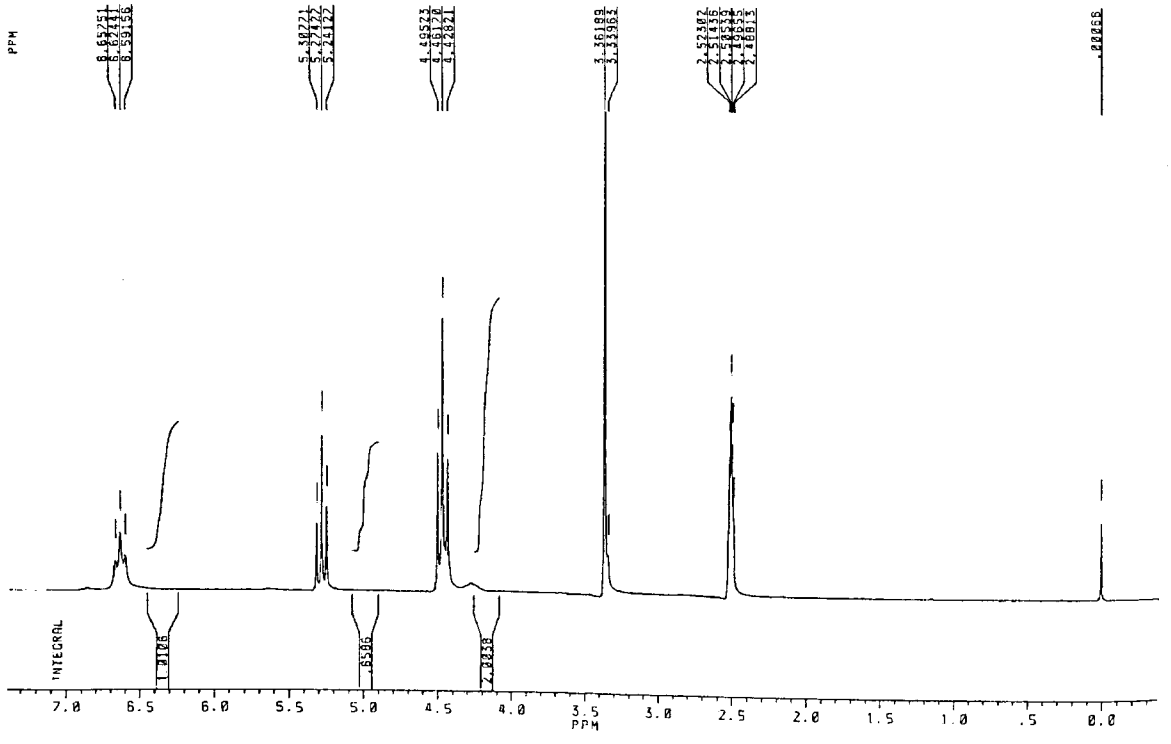


Figura 3.4.37: Espectro RMN de ^1H da dimetilolureia (FUF).

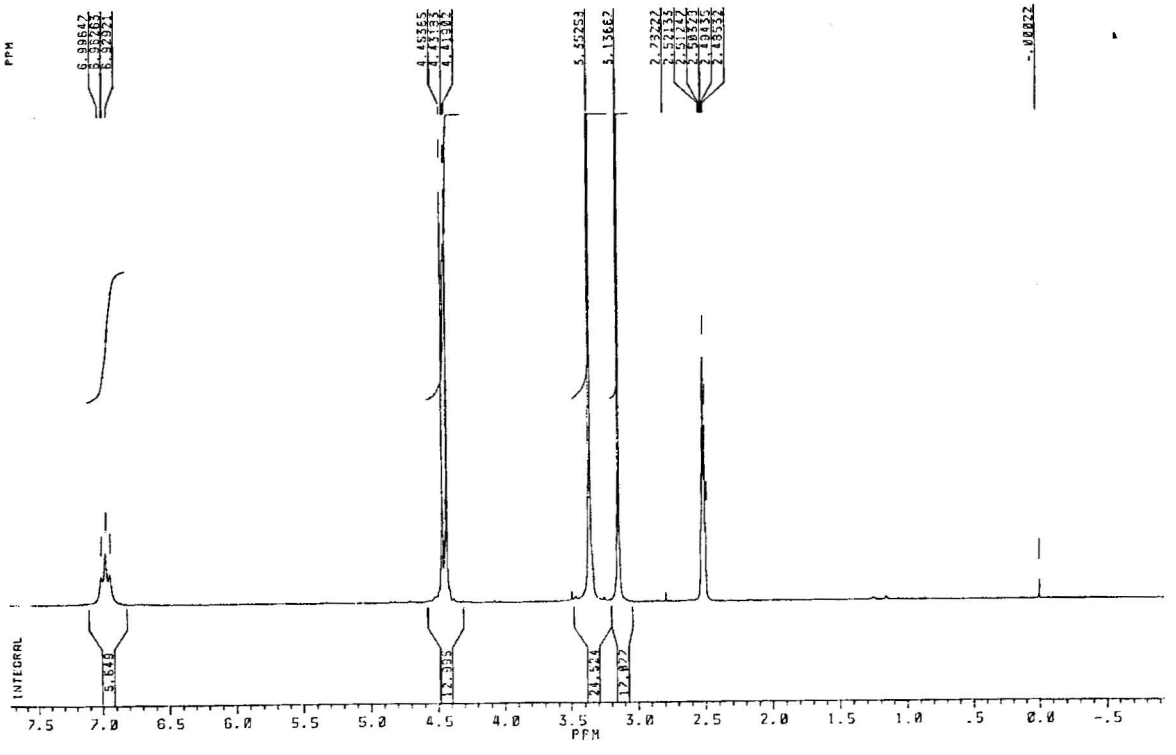


Figura 3.4.38: Espectro RMN de ^{1}H dimetilolureiadimetiléter (MFUFM).

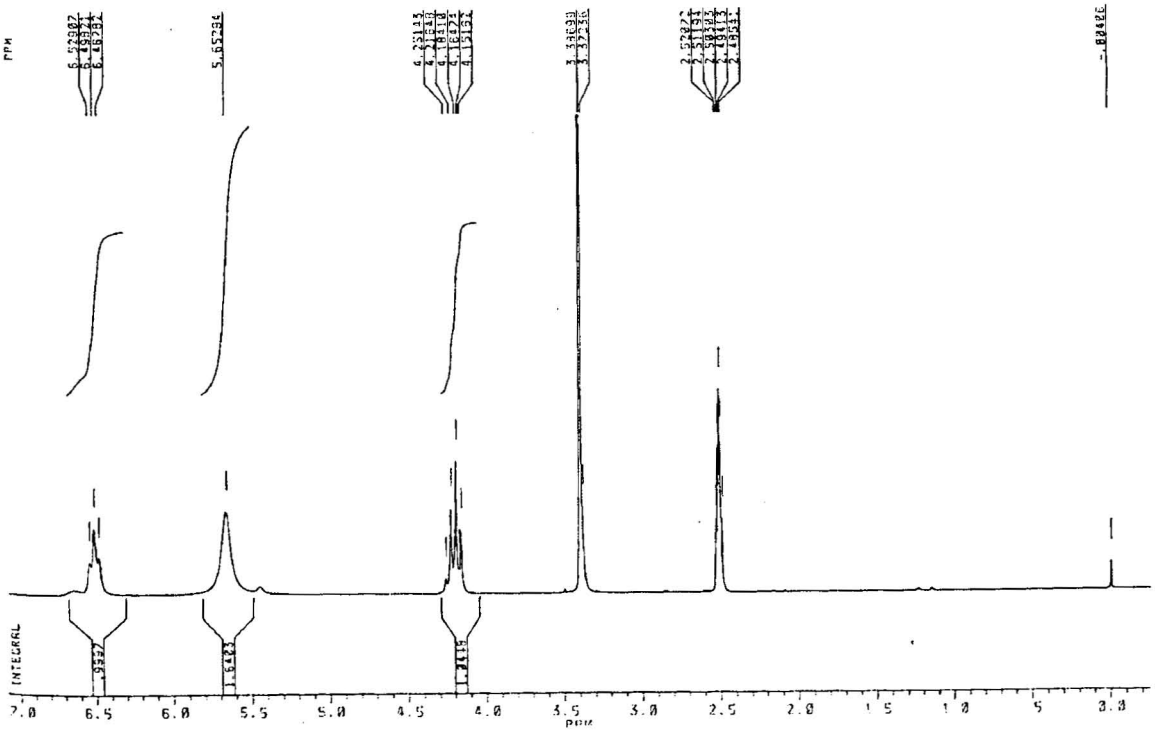


Figura 3.4.39: Espectro RMN de ^{1}H da metilenodiureia (UFU).

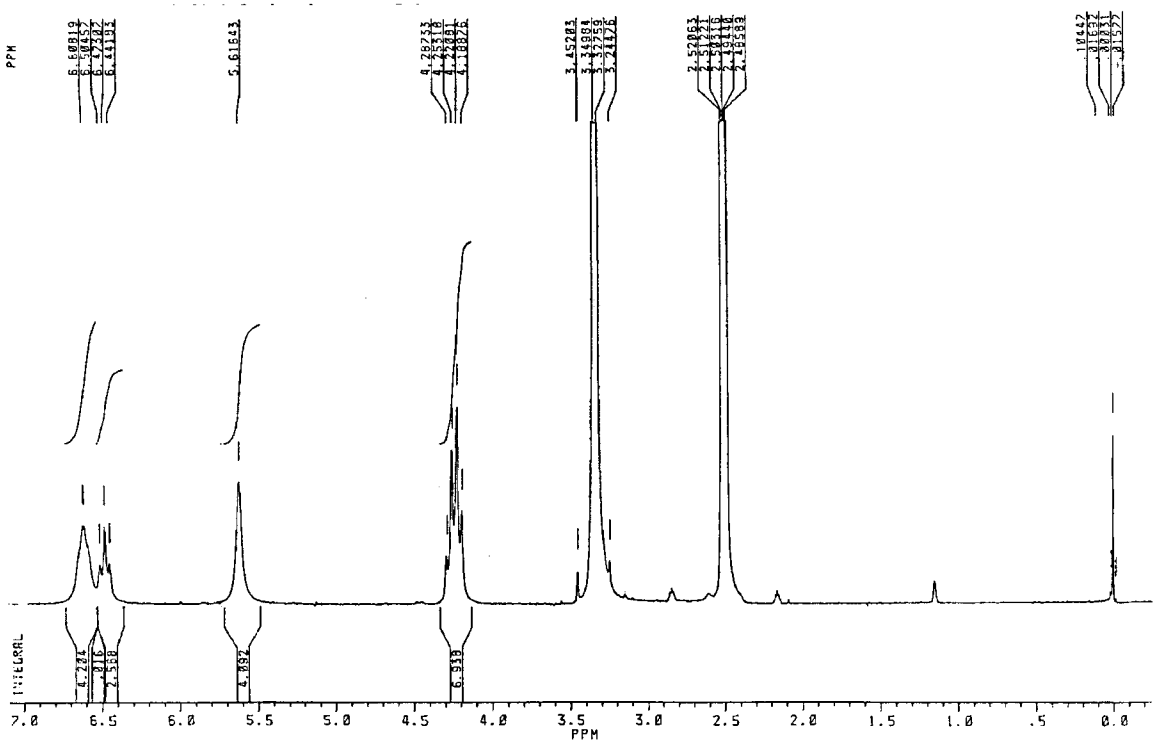


Figura 3.4.40: Espectro RMN de ^1H da trimetilenotetraureia ($U(FU)_3$).

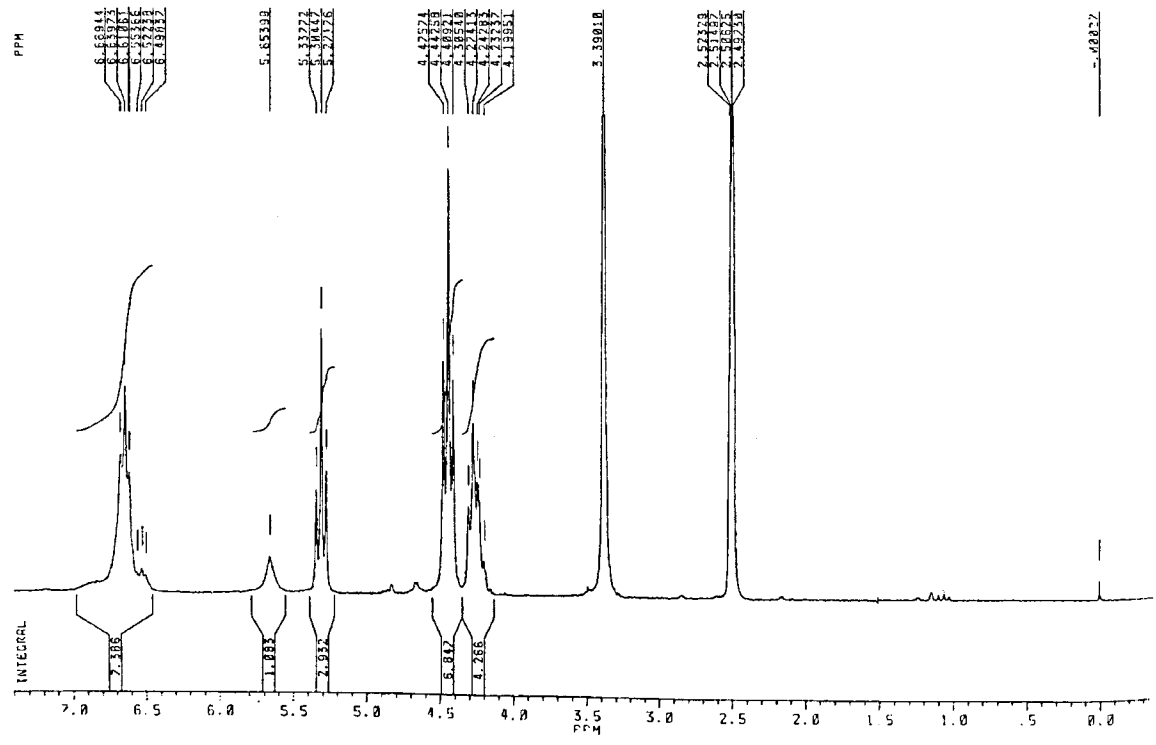


Figura 3.4.41: Espectro RMN de ^1H da metilenobismetilolureia (FUFUF).

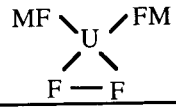
Para grupos como a amida não substituída (-NH_2), a amida substituída (-NH-), o metilol (-CH_2OH), o metileno (-CH_2-) e o metoxilo (-OCH_3), pode-se considerar que as identificações foram bem estabelecidas. O protão do hidroxilo do grupo metilol aparece em todos os oligómeros como um tripleto. Enquanto que normalmente o protão do grupo hidroxilo aparece como um singuleto, como no caso do etanol, em solução de DMSO este protão pode acoplar com os protões do carbono vizinho (Silverstein *et al.*), o que explica o facto de aparecer como tripleto para o grupo metilol.

Os dados espectrais de RMN de ^1H existentes na literatura para a dimetiloluronadimetiléter são escassos. Apenas Tomita e Hirose (1976) incluem alguma informação sobre os compostos cíclicos, nomeadamente em relação à urona e à dimetilolurona, mas os resultados obtidos não são comparáveis uma vez que ambos foram obtidos por RMN a 100 MHz em D_2O e os desvios foram obtidos em relação ao dioxano. Foi feita uma tentativa de assinalação dos sinais do espectro deste composto. Comparando com o espectro da dimetilolureiadimetiléter (ver fig. 3.4.38), verifica-se o desaparecimento do tripleto (δ 6,96), que correspondia ao sinal do -NH, e o sinal do -CH_2 (dupleto, δ 4,43) passa a singuleto, apresentando-se a valores mais elevados de δ, devido à desprotecção.

Tabela 3.4.3: Dados espectrais de RMN de ^1H dos compostos modelo e sua atribuição.

	δ (ppm)						
Composto	-CONHCH$_2$-	-NHCONH$_2$	-CONH$_2$	-CH$_2$OH	-NHCH$_2$O-	>NCH$_2$N<	-OCH$_3$
FUF	6,62 tripleto	-	-	5,27 tripleto	4,46 tripleto	-	-
MFUFM	6,96 tripleto	-	-	-	4,43 dupleto	-	3,13 singuleto
UFU		6,49 tripleto	5,65 singuleto	-	-	4,18 quarteto	-
U(FU)$_3$	6,60 singuleto	6,47 tripleto	5,62 singuleto	-	-	4,22 quarteto	-
U(FU)$_5$	6,62 singuleto	6,49 tripleto	5,64 singuleto	-	-	4,22 quarteto	-
UFUF	6,63 tripleto	6,51 tripleto	5,64 singuleto	5,29 tripleto	4,44 tripleto	4,27 quarteto	-
FUFUF	6,63 tripleto	6,52 tripleto	5,65 singuleto	5,30 tripleto	4,44 tripleto	4,27 quarteto	-

Tabela 3.4.4: Tentativa de assinalação dos sinais do espectro RMN de ^1H da dimetiloluronadimetiléter.



δ (ppm)	Forma do pico	Grupo funcional
3,17	singuleto	$-OC\underline{H}_3$
4,66	singuleto	$-NC\underline{H}_2O$

A atribuição dos sinais e o cálculo das áreas desses sinais permitiu atestar a pureza dos diversos produtos sintetizados. Na tabela 3.4.5 apresenta-se uma análise quantitativa dos diversos compostos modelos, tendo-se calculado, com base nas áreas, o número de moles dos vários grupos característicos relativamente ao número total de moles dos grupos CH_2. Pode-se afirmar que esta análise quantitativa demonstra a dificuldade de preparar substâncias derivadas da ureia e do formaldeído com rendimentos elevados.

Tabela 3.4.5: Número aproximado de moles dos vários H pertencentes aos diversos grupos em relação ao número total de moles de CH_2

	Moles de cada grupo por mole de CH_2 (observado/teórico)						
				CH_2			
Composto	NH_2	NH	OH	OCH_2O	OCH_2N	NCH_2N	OCH_3
FUF	0/0	1,01/1,0	0.86/1.0		1,0/1,0		
MFUFM	0/0	0,87/1,0	0/0		1,0/1,0		
UFU	1,57/2,0	1,92/2,0	0/0			1,0/1,0	
$U(FU)_3$	0,59/0,67	1,95/2,0	0/0			1,0/1,0	
$U(FU)_5$	0,54/0,4	1,86/2,0				1,0/1,0	
UFUF	0,12/0,5	1,32/1,5	0,51/0,5		0,57/0,5	0,43/0,5	
FUFUF	0,1/0	1,33/1,3	0,53/0,67		0,62/0,67	0,38/0,33	

Praticamente todos os oligómeros preparados obedecem aos rácios esperados. No entanto, tal como se tinha observado nos espectros Raman, a monometilolmetilenodiureia (UFUF) e a metilenobismetilolureia (FUFUF) sintetizadas não são compostos puros, mas misturas dos dois compostos. A dificuldade de preparar estes compostos já foi referida por

Myers (1981) e tem levado a interpretações contraditórias dos espectros infravermelho dos compostos UF. No espectro da dimetiloluronadimetiléter eram visíveis alguns sinais que foram atribuídos a impurezas. Alguns desses sinais têm desvios químicos coincidentes com alguns sinais da dimetilolureiadimetiléter (MFUFM), o que poderá indicar que a reacção não foi completa.

4.4 Espectros RMN de ^{13}C dos oligómeros e atribuição dos sinais

Foram obtidos os espectros RMN de ^{13}C dos oito compostos modelo sintetizados. Apresentam-se apenas os da monometilolmetilenodiureia (UFUF) e da dimetiloluronadimetiléter (MFUFM), pois estes contêm os grupos característicos mais importantes. De qualquer forma na tabela 3.4.6 apresentam-se os dados espectrais dos outros oligómeros.

Contrariamente aos espectros de ^{1}H, nos espectros de ^{13}C, o nível de ruído é um pouco elevado sobretudo para os oligómeros de peso molecular mais elevado, que têm baixa solubilidade e portanto a concentração não é suficientemente elevada para se obterem espectros com boa resolução no aparelho utilizado.

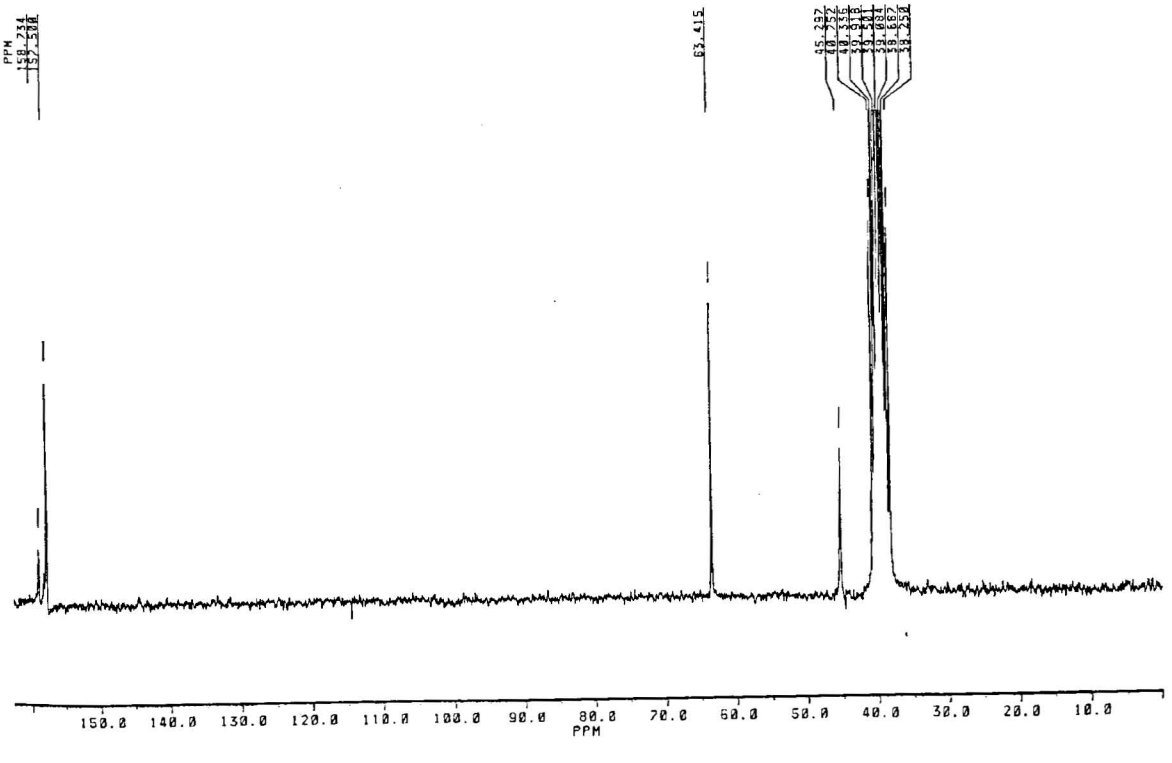


Figura 3.4.42: Espectro RMN de ^{13}C da monometilolmetilenodiureia(UFUF).

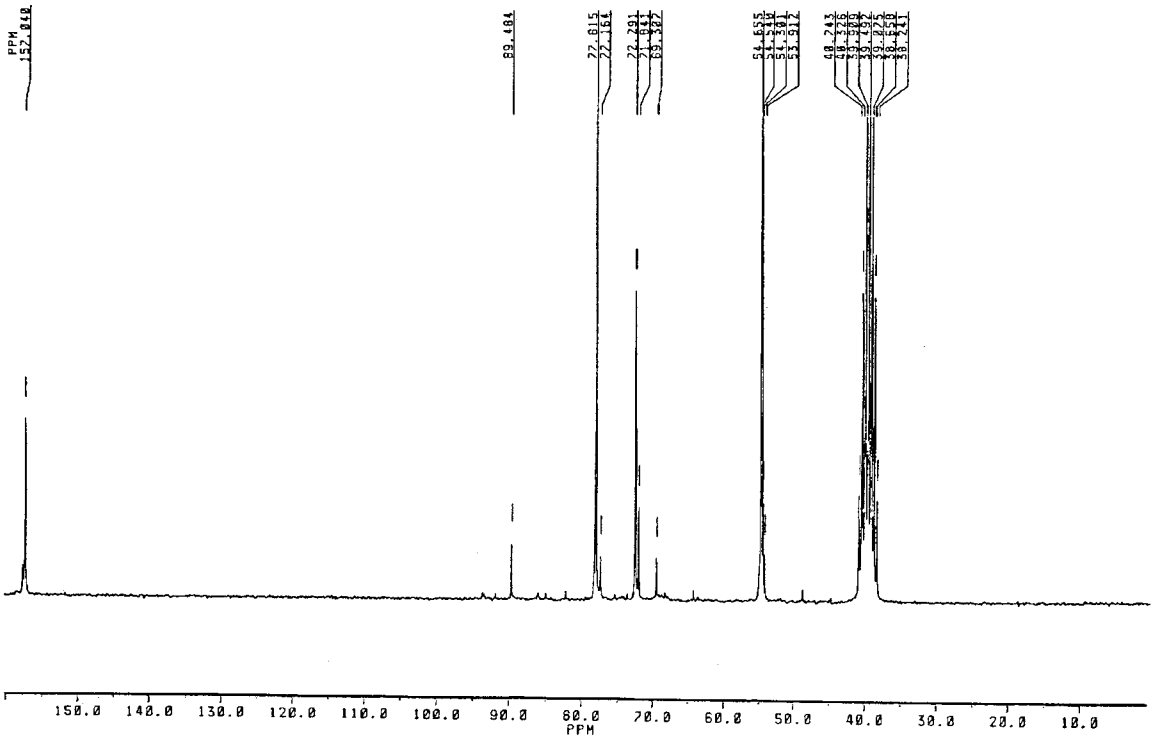
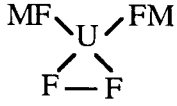


Figura 3.4.43: Espectro RMN de ^{13}C da dimetiloluronadimetiléter.



A atribuição dos sinais dos espectros RMN de ^{13}C dos diversos oligómeros foi realizada de acordo com as informações existentes na literatura (Ebdon e Heaton, 1977; Tomita e Hatono, 1978). Os diversos grupos característicos importantes para a caracterização da resina ureia-formaldeído são perfeitamente bem identificados para a maioria dos compostos modelo.

No caso da dimetiloluronadimetiléter a atribuição não é tão simples e por essa razão achou-se por bem apresentar os desvios químicos obtidos por Tomita e Hatono (1978) para este composto em solução aquosa. Contrariamente ao esperado, no pico correspondente ao carbonilo da amida substituída, aparece uma pequena protuberância que parece corresponder à amida não substituída e que poderá indicar a presença de alguma ureia que não reagiu. O carbono da ligação éter (-COC-) do anel urónico aparece a δ 77,8, de acordo com a literatura, mas neste sinal aparece sobreposto um pequeno pico que não foi identificado na literatura. O sinal que aparece a δ 89,5 poderá ser atribuído, de acordo com Rammon *et al.* (1986), ao composto $HO\underline{C}H_2OCH_3$, que possivelmente terá resultado da reacção do metanol com o metilenoglicol. Isto poderá explicar também a presença de um sinal menos intenso a δ 54,3 que deverá corresponder ao carbono do grupo metoxilo desse composto ($HOCH_2O\underline{C}H_3$).

Tabela 3.4.6: Dados espectrais de RMN de ^{13}C dos compostos modelo e atribuição dos sinais (*Tomita e Hatono,1978).

Composto	δ (ppm)						
	$NH_2\underline{C}O$-	>N$\underline{C}$ON<	-$\underline{C}H_2OH$	-$\underline{C}H_2OCH_3$	-$CH_2O\underline{C}H_3$	>NCH_2N<	-$\underline{C}H_2O\underline{C}H_2$-
FUF	-	157,0	63,4	-	-	-	-
MFUFM	-	157,3	-	71,8	54,3	-	-
UFU	158,8	-	-	-	-	45,5	-
$U(FU)_3$	158,8	157,9	-	-	-	44,6	-
$U(FU)_5$	158,6	157,9	-	-	-	45,3	-
UFUF	158,7	157,5	63,4	-	-	45,3	-
FUFUF	158,7	157,5	63,4	-	-	47,7	-
MF, FM, U, F—F		157,0 (156,2)*	69,3 (68,6)*	72,3 (76,5)*	54,7 (56,0)*		77,8 (79,1)*

4.5 Espectros RMN de ^{13}C da resina ureia-formaldeído

O poder da técnica de RMN de ^{13}C para caracterizar do ponto de vista químico as resinas ureia-formaldeído líquidas, foi demonstrada pelo trabalho de Tomita e Hatono (1978). Este trabalho contribuiu para uma melhor identificação dos diversos grupos característicos presentes na resina, mas a sua inovação foi o facto de ter feito uma análise quantitativa dessas espécies. As condições de realização desta análise serviram de base a outros trabalhos publicados na literatura (Kim e Amos, 1990; Ferg *et al.*, 1993) e também ao trabalho presente. Foi então realizada uma análise quantitativa por RMN de ^{13}C da resina UF comercial. Na figura 3.4.44 apresenta-se o espectro da resina UF líquida.

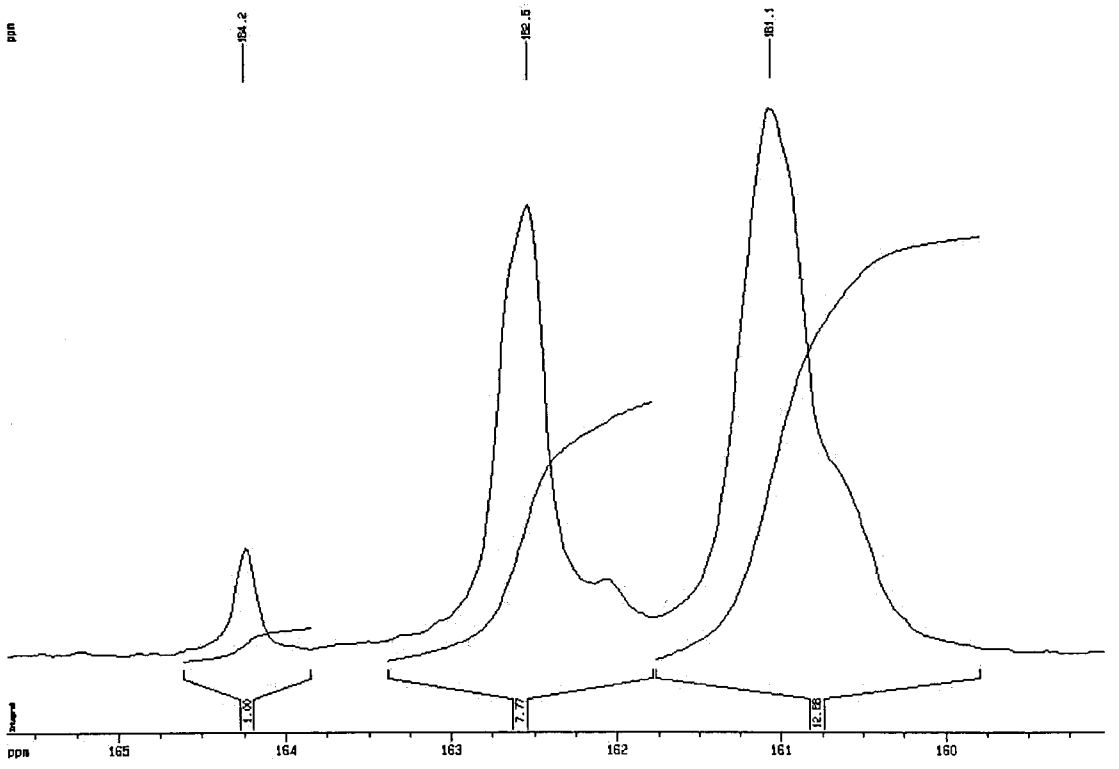
Os diversos sinais foram identificados por comparação com os desvios químicos dos compostos modelo sintetizados e também com os obtidos por outros autores (Tomita e Hatono, 1978; Kim e Amos, 1990; Ferg *et al.*, 1993; Hse *et al.*, 1994). Como se pode observar na figura 3.4.42, as regiões fundamentais dos espectros RMN de ^{13}C das resinas UF são:

-de δ 160-170 aparecem os grupos carbonilo da ureia mono, di, tri e tetra substituídas;

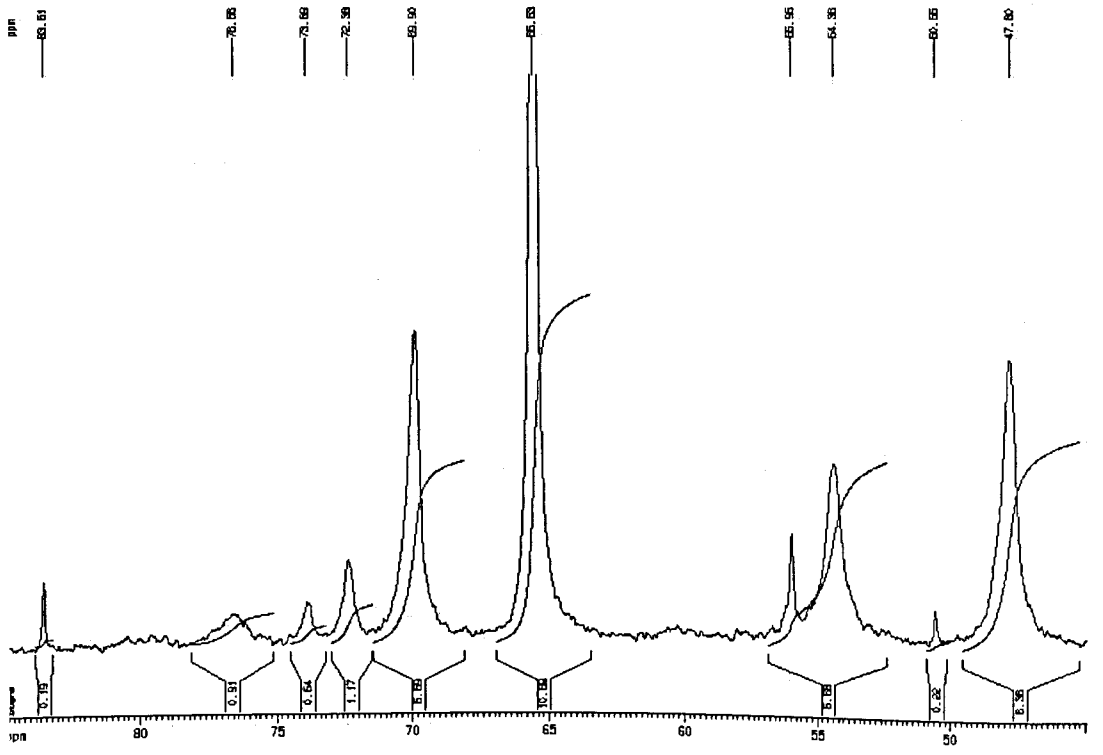
-de δ 45-60 aparecem os grupos metileno;

-de δ 65-70 aparecem os grupos metilol;

- de δ 69-90 os grupos metileno-éter.



a)



b)

Figura 3.4.44: Expansão do espectro RMN de ^{13}C da resina ureia-formaldeído comercial: a) entre δ 165 e δ 160 ; b) entre δ 85 e δ 45

Na tabela 3.4.7 apresenta-se a atribuição dos diversos sinais do espectro RMN de ^{13}C da resina UF utilizada, assim como as respectivas áreas. Apresentam-se também alguns valores da literatura referentes a essas sinais. Como se pode observar nesta tabela, nem todos os grupos identificados na literatura estão presentes na resina estudada. No caso da ureia substituida observam-se dois picos de elevada intensidade do carbono carbonílico (ver fig. 3.4.44), mas cada um deles com um pequeno pico sobreposto.

Tabela 3.4.7: Atribuição dos sinais do espectro RMN ^{13}C da resina ureia-formaldeído e respectivas área. Os dados da literatura foram obtidos em D_2O ([1]Ferg *et al.*, 1993; [2]Tomita e Hatono, 1978; [3]Kim e Amos, 1990).

Grupos Funcionais	δ(ppm)	Área
Grupo carbonilo{C}		
$NH_2\underline{C}ONH$-{C1}	162,5 (163,6[1]; 161,7[2])	7,24
$NH_2\underline{C}ON$={C2}	162,0	0,53
-$NH\underline{C}ONH$-{C3}	161,0 (160,2[3])	11,40
=$N\underline{C}ONH$-{C4}	160,5 (160,2[3])	1,26
=$N\underline{C}ON$={C5}	- (157,8[3])	
Grupo metileno {Me}		
-$NHCH_2NH$- {Me1}	47,8 (48,8[1]; 47,7[2])	6,36
-$N(CH_2$-$)\underline{C}H_2NH$- {Me2}	54,36 (55,5[1]; 53,8[2])	4,51
$NH(CH_2$-$)CH_2N(CH_2$-$)$-{Me3}	- (61,6[1]; 60,0[2])	
Grupo metilol {Mo}		
-$NH\underline{C}H_2OH$ {Mo1}	65,5 (66,6[1]; 65,1[2])	10,69
-$N(CH_2$-$)\underline{C}H_2OH$ {Mo2}	69,9 (71,0[1]; 71,8[2])	5,59
Grupo éter {E}		
-$NH\underline{C}H_2OCH_3$ {E1}	72,4 (73,4[1]; 73,2[2])	1,17
-$N(CH_2$-$)\underline{C}H_2OCH_3$ {E2}	76,6 (77,7[1]; 79,7[2])	0,91
-$NHCH_2O\underline{C}H_2OH$ {E3}	- (88,7[1]; 87,1[2])	
-$NHCH_2O\underline{C}H_2NH$- {E4}	- (70,3[1]; 69,4[2])	
-$N(CH_2$-$)CH_2OCH_2NH$- {E5}	73,9 (75,0[1]; 76,0[2])	0,54
Grupo metoxi		
-$NHCH_2O\underline{C}H_3$	56,95 (55,6[2])	1,17
Metanol $\underline{C}H_3OH$	50,55 (51,7[1]; 50,0[2])	0,22
Formaldeído livre $HO\underline{C}H_2OH${F}	83,51 (84,7[1]; 83,1[2])	0,19
Ureia $NH_2\underline{C}ONH_2$	164,2 (165,4[1])	1,00

A maioria dos autores só faz distinção entre ureia substituída e não substituída. Somente Kim e Amos (1990) fazem distinção entre as diferentes espécies de ureia: atribuem um pico à ureia, outro à ureia monosubstituída, outro em simultâneo à ureia di e tri-substituída e finalmente um pico de muito baixa intensidade à ureia tetrasubstituída. No caso em estudo, a atribuição não é muito diferente, excepto para a ureia tetrasubstituída em que o pico correspondente que deveria aparecer a δ 158,7 não é detectado. Para se obter as áreas desses sinais foi realizada a decomposição de cada um dos picos sobrepostos usando um software comercial e ajustando curvas do tipo gaussiano e lorentziano.

A partir das áreas calculadas para os diversos sinais, foram calculados alguns rácios presentes na tabela 3.4.8, que serão meramente indicativos do desempenho físico e mecânico da resina após a cura. A equação apresentada para calcular o possível grau de reticulação presente na resina após a cura foi formulada por Tomita e Hatono (1978). Esta equação é apenas uma aproximação, uma vez que considera as intensidades dos sinais atribuídos às ligações de metileno e não inclui a contribuição das espécies que serão convertidas em grupos metileno e metileno-éter. Por exemplo, a razão entre os grupos metilol disubstituídos e monosubstuídos também é importante. Para a resina utilizada, em que a razão F/U é relativamente baixa, verifica-se que o grau de reticulação é um pouco mais baixo em relação aos valores encontrados na literatura para resinas com razão F/U semelhantes. Assim, Ferg *et al.* (1993) obtiveram para uma resina com F/U igual a 1,3 um valor de 0,57 e para outra resina com a mesma razão F/U, mas em que foi feita uma segunda adição de ureia, um valor de 0,69.

Tabela 3.4.8: Alguns rácios entre as áreas dos sinais do espectro RMN ^{13}C da resina ureia-formaldeído comercial.

Razão F/U (indicada pelo fabricante)	1,3
Total de grupos XCH_2X / ureia substituída = (2Me+Mo+E)x(F/U)/C	2,58
Grau de condensação médio = (Me2+2Me3)/(Me1+Me2+Me3)	0,41
Razão entre os grupos metilol disubstituídos e monosubstituídos = Mo2/Mo1	0,52
Razão entre grupos metileno e metilol = Me/Mo	0,67
Razão entre o formaldeído livre e os grupos metileno = F/Me	0,017

Em relação aos grupos metilol, a razão entre a quantidade de grupos metilol disubstituídos e monosubstituídos é mais elevada que a observada por Tomita e Hatono (1978), em que o valor mais baixo obtido correspondia a uma resina com razão F/U igual a 1,4.

A razão entre as áreas dos sinais correspondentes ao formaldeído livre e às ligações metileno, que contribuem potencialmente para a emissão de formaldeído da resina, tem um valor muito mais baixo em relação aos obtidos pelos mesmos autores para as duas resinas utilizadas (0,17 e 0,16 respectivamente). Em contrapartida, a razão entre os grupos metileno e metilol é bastante mais elevada do que as obtidas por Ferg *et al.* (1993) (0,18 e 0,21).

5. CONCLUSÕES

Para permitir a determinação quantitativa das espécies reactivas numa resina curada por RMN de ^{13}C, era necessário um sistema que actuasse como plastificante da resina curada. Nesse sentido foram realizados vários testes de inchamento em diferentes condições, tendo-se utilizado vários solventes como a piridina, etilenoglicol, DMF, DMSO, m-cresol, formamida e 2-pirrolidona. Contudo estes testes não foram bem sucedidos, tendo-se apenas notado alguma alteração da resina curada no caso do m-cresol, mas os testes posteriores não confirmaram que tenha havido inchamento.

Optou-se então por utilizar a espectroscopia Raman para estudar a cura da resina, tendo como base os espectros de compostos modelo da resina UF, que foram sintetizados usando métodos existentes na literatura. A obtenção dos espectros Raman de diversos oligómeros da resina UF permitiu esclarecer alguns aspectos sobre atribuição das bandas características, embora existam algumas regiões dos espectro Raman onde a interpretação é duvidosa. As regiões do espectro que se revelaram mais interessantes para a elucidação da estrutura da resina são as bandas à volta dos 3000 cm^{-1}, entre 1700 e 1300 cm^{-1}, e entre 800 e 1000 cm^{-1}. A região 1400-1500 cm^{-1} permite distinguir o grupo $-CH_2O$ do grupo $-NCH_2N-$. A região 800-1000 cm^{-1} é bastante rica em informação permitindo por exemplo, observar o aparecimento da ligação -COC- cíclica. A análise quantitativa permitiu obter correlações significativas entre a razão de áreas dos picos atribuídos ao -CH e ao $-NH_2$ e -NH e as quantidades relativas entre os grupos metileno e a ureia na série de oligómeros que contêm apenas estes dois grupos.

Foram obtidos os espectros Raman da resina curada a 110, 130 e 150 °C e vários tempos entre 3 e 40 minutos, em reactor fechado. Nestes espectros observaram-se alterações importantes que são consistentes com as reacções de extensão de cadeia e reticulação que ocorre nestes sistemas. Por exemplo, observou-se um aumento dos grupos metileno manifestado por

um aumento da intensidade das bandas 1445-1410, 1342-1310 e 990-930 cm^{-1}. Por comparação com a resina não curada, é visível uma diminuição da intensidade do pico atribuído ao grupo metilol, embora este pico apareça como uma protuberância mesmo nos instantes iniciais da cura. A resina curada a 150 °C durante 10, 20 e 30 minutos apresentava-se com um aspecto diferente das outras amostras, apresentando-se estilhaçada e vitrificada, o que se manifestou por uma alteração da intensidade dos picos nos espectros destas amostras. Será plausível admitir-se que a esta temperatura poderá ter ocorrido uma reacção intramolecular, que conduziu à vitrificação das amostras e portanto a interpretação do espectro torna-se mais complicada.

Foram obtidos alguns parâmetros cinéticos a partir da evolução das bandas atribuídas ao grupo metileno (1323 e 990 cm^{-1}). Para os instantes iniciais da cura, a evolução é consistente com uma cinética de primeira ordem, enquanto que para os instantes finais a reacção é de ordem zero. A inflexão verifica-se sensivelmente aos 7 minutos. Obteve-se uma energia de activação à volta dos 33 kJ/mol, bastante inferior aos valores existentes na literatura e obtidos por DSC. Esta diferença pode ser atribuída a dois factos distintos. Por um lado, os resultados da literatura foram obtidos em célula aberta e não foi contabilizada a evaporação da água. Por outro lado, o facto das reacções de cura terem sido efectuadas em célula fechada poderá salientar o papel da água nas reacções de condensação das resinas UF. A água poderá ter um efeito plastificante aumentando a mobilidade das moléculas e facilitando os choques entre elas.

A espectroscopia Raman revelou-se um técnica interessante para o estudo da cura da resina UF. Contudo, a existência de fluorescência nos espectros da resina curada poderá influenciar as intensidades relativas das bandas e portanto os resultados quantitativos. A utilização de um padrão interno permitiria obter informações mais precisas. Por outro lado, a reversibilidade das reacções e a ocorrência de reacções intramoleculares, por exemplo a formação de compostos cíclicos tem uma importância fundamental para a previsão das propriedades da resina. Uma análise mais profunda usando a RMN de estado sólido seria importante no sentido de esclarecer alguns pontos nomeadamente a estrutura dos compostos cíclicos. Com a disponibilidade recente de aparelhos FTIR analisando o infravermelho próximo, vale a pena investigar se essa região apresenta bandas exploráveis para análises quantitativas nestes sistemas químicos.

Uma vez que a RMN de ^{13}C do estado líquido não possibilita o estudo da estrutura da resina curada, esta técnica foi utilizada apenas para a caracterização qualitativa e quantitativa da resina inicial. Para a atribuição das sinais do espectro da resina UF líquida utilizou-se o mesmo procedimento que no Raman, ou seja, a comparação com os compostos modelo. Com este objectivo, foram obtidos os espectros RMN de ^{1}H e de ^{13}C de todos os oligómeros. Este

estudo permitiu identificar e quantificar as estruturas dos oligómeros e também verificar se a síntese foi feita correctamente. Posteriormente, foi realizada uma análise quantitativa da resina usando a RMN de ^{13}C por um processo de desacoplamento protão-carbono sem introduzir o efeito NOE (efeito nuclear Overhauser) na intensidade dos picos. Foi então possível calcular algumas razões de áreas dos sinais de alguns grupos característicos e comparar com valores da literatura. Este estudo foi importante para a determinação quantitativa de alguns grupos característicos na resina UF inicial, como por exemplo os grupos metileno e a ureia substituída. Contudo, para o estabelecimento de uma cinética para a cura da resina, seria necessário caracterizar-se outras resinas com diferentes razões F/U e complementar com outras técnicas como a RMN do estado sólido. Embora o estudo empreendido usando o Raman tenha permitido algum avanço nesta área, a cinética da cura da resina é um assunto que carece de um estudo mais aprofundado, uma vez que os estudos da literatura apenas dizem respeito aos estados iniciais da policondensação da resina UF.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agbenyega, J.K., G. Hillis, P.J. Hendra, W.F. Maddams, C. Passingham, H.A. Hillis, "Applications of Fourier Transform Raman spectroscopy in the synthetic polymer field", *Spectrochimica Acta.*, **46A**(2), 197-216 (1990)

Albert, M., I. Hahnenstein, H. Hasse, G.Maurer, "Vapor-Liquid equilibrium of formaldehyde mixtures: new data and model ", *AIChE J.* , **42**(6), 1741-1752 (1996)

Beele, "The microdistribution of UF resin in particleboard and its significance", PhD. Thesis, Univ of Wales (1983)

Billiani, J., K. Lederer, M. Dunky, "Untersunchung der molmassenverteilung von harnstoff-formaldehyd-Leiunharzen durch GPC gekoppelt mit lichtstruung", *Angew. Makromol. Chem.*, **180**, 199-208 (1990)

Bolton, A J., J.M. Dinwoodie, D.A. Davies, "The validity of the use of SEM/EDAX as a tool for the detection of UF resin penetration into wood cell walls in particleboard", *Wood Sci. and Technol.*, **22**(4), 345-356 (1988)

Bower, D. I., W.F. Maddams, "The vibrational spectroscopy of polymers", Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, Cambridge (1992)

Braun, D., P. Günter, S.M. Romeira, "Model compounds for the urea-formaldehyde condensation", *Angew. Makromol. Chem.*, **118** , 119-132 (1983)

Braun, D., S. Rösinger, R. Unvericht, "Modification von harnstoff-Formaldehyd-Schäumen mit eineen Stärkehydrolysat", *Angew. Makromol. Chem.*, **193**, 183-194 (1991)

Butterfield, B., K. Chapman, L. Christie, A. Dickson, "Ultrastructure characteristics of failure surfaces in medium density fiberboard", *For. Prod. J.*, **42**(5), 55-60 (1992)

Chabert, B., "Étude par analyse thermique de la polycondensation des résines urée-formol", *Bull ITF.*, **23**(142), 385-394 (1969)

Chiavarini, M., R. Bigotto, N. Conti., "Synthesis of urea-formaldehyde resins: NMR studies on reaction mechanisms", *Angew. Makromol. Chem.*, **70**, 49-58 (1978)

Chow, S, P.R. Steiner, "Catalytic, exothermic reactions of urea-formaldehyde resins", *Holzforschung*, **29**(1), 4-10 (1975)

Chow, S., "A kinetic study of the polymerization of phenol-formaldehyde resin in the presence of cellulosic materials", *Wood Sci.*, **1**(4), 215-221 (1969)

Chuang, I., G.E. Maciel, "NMR study of the stabilities of urea-formaldehyde resin components toward hydrolitic stability", *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1637-1651 (1994)

De Jong, J I., J. de Jonge, "The reaction of urea with formaldehyde", *Recueil,* **71**, 643-660 (1952a)

De Jong, J I., J. de Jonge, "The formation and decomposition of dimethylolurea", *Recueil,* **71**, 661-667 (1952b)

De Jong, J I., J. de Jonge, "The reaction between urea and formaldehyde in concentrated solutions", *Recueil*, **71**, 890-898 (1952c)

De Jong, J I., J. de Jonge, "Kinetics of the formation of methylene linkages in solutions of urea and formaldehyde", *Recueil*, **72**, 139-156 (1953a)

De Jong, J I., J. de Jonge, "Kinetics of the reaction between mono-methylolurea and methylene diurea", *Recueil*, **72**, 207-212 (1953b)

De Jong, J I., J. de Jonge, "The reaction of methylene diurea with formaldehyde", *Recueil,* **72**, 213-217 (1953c)

De Jong, J I., J. de Jonge, "The chemical composition of some condensates of urea and formaldehyde", *Recueil,* **72**, 1027-1036 (1953d)

Donaldson, L.A., T.D. Lomax, "Adhesive/fiber in Medium Density Fiberboard", *Wood Sci. and Technol.*, **20**, 1371-1388 (1976)

Duclairoir, C., J. Brial, "Analyse par résonance magnétique nucléaire des polycondensats Urée-formol", *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1371-1388 (1976)

Dunn A.S., "The urea-formaldehyde polycondensation. Part I. Kinetics of the hydrolysis of methoxymethylurea", *J. Chem. Soc.*, **2**, 1146-1451 (1957)

Ebdon, J., P.E. Heaton, "Characterization of urea-formaldehyde adducts and resins by ^{13}C NMR spectroscopy", *Polymer*, **18**, 971-74 (1977)

Ebdon, J., P.E. Heaton, T.N. Huckerby, W.T.S. O'Rourke, J. Parkin, "Characterization of urea-formaldehyde and melamine-formaldehyde adducts and resins by ^{15}N n.m.r spectroscopy", *Polymer*, **25**, 821-825 (1984)

Ebewele, R. O., B.H. River, G.E. Myers, "Behavior of amine-modified urea-formaldehyde bonded wood joints at low formaldehyde/urea molar ratios", *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 689-700 (1994)

Elbez, G., "Le Collage du Bois", Centre Technique du Bois et de L'ameublement, Paris (1991)

Elias, H., "Macromolecules 1-Structure and Properties", Plenum Press, New York (1977)

European Patent n° 0 298 036 A2, "Process for the preparation of urea-formaldehyde resins", 24.06.88

Fahrenhorst, H., "Chemie und technologie der harnstoffharze zur assoziationstheorie der harnstoffharzebildung", *Kunstoff.*, **45**, 43-48 (1955)

Ferg, E. E., A. Pizzi, D.C. Levendis, "Correlation of particleboard strength and formaldehyde emission with urea step additions and C^{13} NMR of UF resins", *Holzforschung und Holzverwertung*, **5**, 88-92 (1993)

Gil, V., C. Geraldes, "Ressonância Magnética Nuclear", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (1987)

Gorbaty, L., H. Schwendener, S. Mori, "Amino Resins", *Chemical Economics Handbook*, SRI Consulting, Menlo Park, CA (1994)

Grad, P. P., R. J. Dunn, "Determination of mole ratio of urea to formaldehyde", *Anal. Chem.*, **25**(8), 1211-1214 (1953)

Hannah, R.W., "Simple sampling" in: "Laboratory Methods in Vibrational Spectroscopy", H.A. Willis, J.H. van der Maas and R.G.J. Miller eds., John Wiley & Sons, New York (1987)

Heisel, E., "Approche des mécanismes de réticulation des colles urée-formol en présence du matériau bois", Thèse Doctorat, Université de Nancy I (1987)

Hendra, P.J., J.K. Agbenyega, "The Raman Spectra of Polymers", John Wiley & Sons, New York (1993)

Hill, C. G., A. M. Hedren, G.E. Myers, J.A. Koutsky, "Raman specroscopy of urea-formaldehyde resins and model compounds", *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2749-2762 (1984)

Hse, C. Y., "Characteristics of urea-formaldehyde resins as related to glue bond quality of Southern Pine particleboard", *Mokuzai Gakkaishi,* **20**(10), 483-490 (1974a)

Hse, C. Y., "Reaction catalysts of urea-formaldehyde resin as related to strength properties of Southern Pine particleboard", *Mokuzai Gakkaishi,* **20**(11), 538-540 (1974c)

Hse, C. Y., "Reaction pH of urea-formaldehyde resins as related to strength properties of Southern Pine particleboard", *Mokuzai Gakkaishi,* **20**(10), 491-493 (1974b)

Hse, C., Z. Xia, B. Tomita, "Effects of reaction pH on the properties and perfomance of urea-formaldehyde resins", *Holzforschung,* **48**(6), 527-532 (1994)

Humphrey, P E., A.J. Bolton, "Urea-formaldehyde resin bond strength development with reference to wood particleboard manufacture", *Holzforschung,* **33**(4), 129-128 (1979)

Humphrey, P E., "Physical Aspects of Wood Particleboard Manufacture", Ph.D. Thesis, University of Wales, U.K. (1982)

Irle, M A., A.J Bolton, "Physical aspects of wood adhesives bond formation with formaldehyde based adhesives. Part II-Binder physical properties and particleboard durability", *Holzforschung,* **42**(1), 53-8 (1988)

Jada, S. S., "Solid-state ^{13}C-NMR studies of uncured urea-formaldehyde resins", *J. Macromol. Sci.-Chem.,* **A27**(3), 361-175 (1990)

Jada, S. S., "The structure of urea-formaldehyde resins", *J. of Appl. Polym. Sci.,* **35**, 1573-1592 (1988)

Johns, W. E., A. Jahan-Latibari, "Water-Wood-Formaldehyde Interactions", *Proceedings of the 13th International Particleboard/Composite Materials Symposium*, pg.335-367, T.M. Maloney, Ed., Washington State University, Pullman, W.A. (1979)

Johns, W. E., W.K. Motter, "Conformational characterization of urea-formaldehyde condensates", *Proceedings of the 22th International Particleboard/Composite Materials Symposium*, pg.151-158, T.M. Maloney, Ed., Washington State University, Pullman, W.A. (1988)

Kadowaki, H., "New compounds of urea-formaldehyde condensation products", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **11**, 248 (1936)

Kambanis, S. M., R.C. Vasishth, "NMR studies of urea-formaldehyde resins", *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 1911-1919 (1971)

Katuscák, S., M. Tómas, O. Schiessl, "Kinetics of polycondensation reaction of urea with formaldehyde. Molecular weight distribution, average molecular weight, and polydispersity parameters", *J. of Appl. Polym. Sci.*, **26**, 381-394 (1981)

Kerh, E., Riehl, G., Roffael, E., Dix, B., "Moisture and hydrolysis resistance of wood-to-wood bonds in particleboard manufactured with low-formaldehyde modified UF resins using various catalyst systems. Part 2: Manufacture and properties of particleboards made with unmodified low formaldehyde resins", *Holz als Roh-und Werkstoff,* **51**(6), 365-372 (1993)

Kehr, E., Riehl, G., Hoferichter, E., Roffael, E., Dix, B., "Moisture and hydrolysis resistance of particleboards, bonded with unmodified and modified low formaldehyde UF-resins using different catalyst systems. 3. Properties of particleboards bonded with modified low-formaldehyde resins", *Holz Roh Werkst,* **52**(4), 253-260 (1994)

Kim, M G., L.W. Amos, "Quantitative carbon-13 NMR study of urea-formaldehyde resins in relation to the formaldehyde emission levels", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**(2), 208-212 (1990)

Kim, M G., W.L. Nieh, R.M. Meacham, "Study on the curing of phenol-formaldehyde resol resins by dynamic mechanical analysis", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**(2), 798-803 (1991)

Kumar, A., A. Sood, "Modeling of polymerization of urea and formaldehyde using functional group approach", *J. of Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1473-1486 (1990)

Kumlin, K., R. Simonson, "Urea-formaldehyde resins. 4. Formation of condensation products during resin preparation", *Angew. Makromol. Chem.*, **93**, 27-42 (1981)

Labosky, P., R.D. Yobp, J.J. Janowiak, P.R. Blankenhorn, "Effect of steam pressure refining and resin levels on the properties of UF-bonded Red Maple MDF", *For. Prod. J.*, **43**(11/12), 82-88 (1993)

Landqvist, N, "On the reaction between urea and formaldehyde in neutral and alkaline solutions-III", *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1446-1470 (1955a)

Landqvist, N, "On the reaction between urea and formaldehyde in neutral and alkaline solutions-IV", *Acta Chem. Scand.*, **9**, 1471-1476 (1955b)

Landqvist, N, "On the reaction between urea and formaldehyde in neutral and alkaline solutions-VI. Experimental studies of activation energy and the heat of reaction", *Acta Chem. Scand.*, **10**(2), 244-248 (1956)

Lehmann, W. F., E. Roffael, "International Guidelines and Regulations for Formaldehyde Emissions", *Proceedings of the 26th International Particleboard/Composite Materials Symposium*, pg.124-150, T.M. Maloney, Ed., Washington State University, Pullman, W.A., (1992)

Levendis, D., A. Pizzi, E. Ferg, "^{13}C NMR analysis method for urea-formaldehyde resin strength and formaldehyde emission", *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 907-915 (1993)

Ludlam, P. R., "Thin layer chromatography of simple urea-formaldehyde-methanol reaction products. Part 1. Quantitative aspects", *Analyst*, **98**, 116-121 (1973)

Maciel, "^{13}C NMR Studies of solid urea-formaldehyde resins using cross polarization and magic-angle spinning ", *Macromolecules* ,**16**, 598-604 (1983)

Maloney, T, "Resin distribution in layered particleboard", *For. Prod. J.*, **20**(1), 43-52 (1970)

Maloney, T.,"Modern Particleboard and Dry-Process Fiberboard Manufacturing", 3rd Edition, Miller Freeman Publications, San Francisco (1989)

Markessini, A. C., "Formaldehyde emission: A novel approach-standards and limitations in Europe", *Proceedings of the 27th International Particleboard/Composite Materials Symposium*, pg.207-219, T.M. Maloney, Ed., Washington State University, Pullman, W.A. (1993)

Martin-Biegalke, C., "Degradation par l'eau et la chaleur des resines urée-formol", Thèse Docteur, Université de Nancy I (1993)

Marutzky, R., L. Ranta, "The properties of UF-resins with low formaldehyde content and particle boards bounded with these resins. Part 1: Influence of molar ratio on the properties of uncondensed resins", *Holz als Roh-und Werkstoff*, **37**, 389 (1979)

Matsuzaki T., Y. Inoue, T. Ookubo, S. Mori, "Size exclusion chromatography of melamine-, urea-, and phenol-formaldehyde resins using N,N-dimethylformamide as eluent", *J. of Liquid Chromatography*, **3**(3), 353-365 (1980)

Maurer, G., "Vapor-Liquid Equilibrium of formaldehyde and water-containing multicomponent mixtures", *AIChE J.*, **32**(6), 932-948 (1986)

Mizumachi, H, "Activation energy of the curing reaction of urea resin in the presence of wood", *Wood Sci.*, **6**(1), 14-18 (1973)

Mora, F., F. Pla, A. Gandini, "The interaction between wood components and formaldehyde-based resins", *Wood Sci.*, **6**(1), 14-18 (1973)

Murray, T. P., E.R. Austin, R.G. Howard, T.J. Bradford, "Reactions of molten urea with formaldehyde", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **24**, 420-425 (1985)

Myer, C. B., "Formaldehyde release from urea-formaldehyde systems", *Proceedings of the 13th International Particleboard/Composite Materials Symposium*, pg.343-354, T.M. Maloney, Ed., Washington State University, Pullman, W.A. (1979)

Myers, G E., "How mole ratio of UF resin affects formaldehyde emission and other properties: A literature critique", *For. Prod. J.*, **34**(5), 35-41 (1984)

Myers, G E., "Hydrolitic stability of cured urea-formaldehyde resins", *Wood Sci.*, **15**(2), 127-138 (1982)

Myers, G E., "Investigation of urea-formaldehyde polymer cure by infrared", *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**(2), 747-764 (1981)

Myers, G E., A.W. Cristiansen, R.L. Geimer, R.A. Follensbee, J.A. Koutsky, "Phenol-formaldehyde resin curing and bonding in steam-injection pressing. I. Resin synthesis, characterization, and cure behavior", *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 237-250 (1991)

Myers, G E., J.A. Koutksy, "Formaldehyde liberation and cure behavior of urea-formaldehyde resins", *Holzforschung*, **44**(2), 117-126 (1990)

Nair, R., J. Francis, "Kinetics and mechanism of urea-formaldehyde reaction", *Polymer.*, **24**, 626-630 (1983)

Peng W., B. Rield, "The cure characterization of phenol-formaldehyde (PF) and a mixture of PF and lignin by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA)", *Proceedings Second Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium*, Vancouver, Canada, Nov. (1994)

Pinion, L., "Estimation of urea-formaldehyde and melamine resins in particleboards", *For. Prod. J.*, **17**(11), 27-28 (1967)

Pizzi, A., "Urea-Formaldehyde Adhesives", *Handbook of Adhesive Technology*, A. Pizzi, A. and K.L. Mittal eds., Marcel Dekker Inc., New York (1994)

Pizzi, A., "A brief, no-mathematical review of adhesion theories as regard their application to wood", *Holzforshung und Holzverwertung*, **1**, 6-10 (1992)

Pizzi, A., "A molecular mechanism approach to the adhesion of urea-formaldehyde resins to cellulose. Part 1. Crystalline Cellulose I", *J. Adhesion Sci. Technol.*, **4**(7), 573-589 (1990)

Pizzi, A., "Aminoresin Wood Adhesives",*Wood Adhesives: Chemistry and Technology*, Pizzi ed., Marcel Dekker, Inc., New York (1983)

Pizzi, A., L. Lipschitz, J. Valenzuela, "Theory and practice of the preparation of low formaldehyde emission UF adhesives", *Holzforschung*, **48**(3), 254-261 (1994)

Pratt, T J , W. Johns, R. Rammon, W. Plagemann" A novel concept on the structure of cured urea-formaldehyde resin", *J. Adhesion*, **17**, 275-295 (1985)

Prime, B., "Thermosets", *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, A. Turi ed., Academic Press (1997)

Ramiah, M V., G.E. Troughton, "Thermal studies on formaldehyde glues and cellobiose-formaldehyde glues mixtures", *Wood Sci.*, **3**(2), 120-124 (1970)

Rammon, R. M., W.E. Johns, J. Magnuseon, A.K. Dunker, "The chemical structure of UF resins", *J. Adhesion*, **19**, 115 (1986)

Schrader, B., "Infrared and Raman Spectroscopy", VCH, Weinheim e New York, (1995)

Sheepers, M.L., P.J. Adriaensens, J.M. Gelan, R A. Carleer, D.J. Vanderzande, N.K. De Vries, P.M. Brandts, "Demonstration of methylene-Ether bridge formation in melamine-formaldehyde resins", *J. of Polym. Sci.*, **33**, 915-920 (1995)

Schultz, J., M. Nardin, "Theories and Mechanisms of Adhesion", *Handbook of Adhesive Technology*, A. Pizzi, A. and K.L. Mittal eds., Marcel Dekker Inc., New York, 1994

Silverstein, R. M., G.C. Bassler, T.C. Morril, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", Jonh Wiley & Sons, New York (1997)

Slay, J. R., P.H. Short, D.C. Wright, "Catalytic effects of extractives from pressure-refined fiber on the gel Time of urea-formaldehyde resin", *For. Prod. J.*, **30**(3), 22-23 (1980)

Su, Y., R. Quanyin, W. Weizhong, M. Xinwei, "H_2O_2 catalytic cure of urea formaldehyde resins with different structures", *Thermochimica Acta*, **253**, 307-316 (1995)

Sundin, E. B., M. Risholm-Sundman, K. Edenholm, "Emission of formaldehyde and other volatile compounds from sawdust and lumber, different wood-based panels, and other building materials: A comparative study", *Proceedings of the 26th International Particleboard/Composite Materials Symposium*, pg.151-171, T.M. Maloney, Ed., Washington State University, Pullman, W.A. (1992)

Szesztay, M., László-Hedvig, Z., Kovacsovics, E., Tüdös, F., "DSC application for characterization of urea-formaldehyde condensates", *Holz als Roh-und Werkstoff*, **51**(5), 297-300 (1993)

Szesztay, M., Zs. László-Hedvig, C. Takács, E. Gács-Baitz, P. Nagy, F. Tüdós, "pH control of the condensation reaction and its effect on the properties of formaldehyde/urea resins", *Angew. Makromol. Chem.*, **215**, 79-91 (1994)

Tomita, B, S. Hatono, "Urea-formaldehyde resins. III. Constitutional characterization by 13C Fourier Transform NMR Spectroscopy", *J. of Polym. Sci.*, **16**, 2509-2525 (1978)

Tomita, B., Y. Hirose, "Urea-formaldehyde resins: NMR study on base-catalysed reaction of formaldehyde with urea in deuterium oxide", *J. Polym. Sci.*, **14**, 387-401 (1976)

Tsou, C.T., "Étude de la cinétique de réticulation et d'hydrolyse des adhésifs urée-formol", Thèse de Doctorat, Université de Nancy I (1990)

US Patent n°4,992,519, "Binder Composition with low-formaldehyde emission and process for its preparation", Feb. 12, 1991

Wooten, A. L., T. Sellers Jr., P.M. Tahir, "Reaction of formaldehyde with lignin", *For. Prod. J.*, **38**(6), 45-46 (1988)

Yin, S., "Caracterization par analyses thermiques de la polycondensation d'adhesives aminoplastes et du durcissement de composites modeles bois-adhesif", Thèse Docteur, Université de Nancy I (1994)

Yin, S., X. Deglise, D.Masson, "Thermochemical analysis of wood/aminoplastic adhesives joints cross-linking-UF, MUF, PMUF", IUFRO XX World Congress, Tampere, Finland, August (1995)

CAPÍTULO IV

Modelo Mecânico

1. INTRODUÇÃO

1.1 A estrutura do MDF

Apesar do MDF ser constituído por fibras de madeira, a sua estrutura é semelhante à dos aglomerados de fibras fabricados pelo processo húmido, mas bastante diferente da estrutura do papel. Essas diferenças residem fundamentalmente nos seguintes factos:

-O MDF apresenta-se em placas de elevada espessura quando comparada com a do papel;

-Os constituintes do MDF são uma mistura de segmentos de fibra, fibras completas e feixes de fibras;

-Os processos de desfibração termo-mecânicos não introduzem grandes modificações ao nível dos constituintes químicos da madeira;

-Nos aglomerados de fibras fabricados pelo processo húmido a ligação entre as fibras é conseguida fundamentalmente pela plastificação da lenhina a elevada temperatura e humidade, enquanto que no papel é assegurada por pontes de hidrogénio. No MDF essa ligação é assegurada pela resina sintética adicionada à fibra, não se formando em princípio pontes de lenhina.

A estrutura interna de um painel de MDF condiciona fortemente o seu comportamento mecânico. Contudo, são escassas as referências na literatura que se tenham debruçado sobre a caracterização das suas estruturas macroscópica e microscópica e inexistentes sobre a sua modelização.

No MDF, a distribuição espacial das fibras é uniforme. Como resultado do processo de formação e de prensagem do colchão, orientam-se aleatoriamente segundo planos horizontais paralelos à superfície (Vara Branco, 1997; Butterfield *et al.*, 1992). O trabalho de Butterfield *et al.* (1992) teve como objectivo examinar, ao nível da ultra-estrutura, as superfícies de fractura de amostras de MDF fabricadas com diferentes resinas e sujeitas a testes de tracção perpendicular ao plano e de flexão. Recentemente, Vara Branco (1997) fez um estudo biométrico dos traqueídos e feixes de traqueídos de *Pinus pinaster* encontrados no MDF, tendo verificado que o comprimento dos traqueídos e dos seus fragmentos variam entre 0,1 e 4 mm, enquanto que a largura varia entre 0,01 e 0,06 mm.

Industrialmente, a caracterização da estrutura deste material é feita através do seu perfil de densidades vertical ou seja, da variação da densidade ao longo da espessura da placa, uma vez que este afecta consideravelmente as propriedades mecânicas e a sua maquinabilidade. O perfil de densidades horizontal não é medido na indústria e não se conhecem trabalhos sobre a

sua caracterização directa. Enquanto que o perfil de densidades vertical depende das interacções entre a compressão do colchão, condições de temperatura e humidade e cura da resina durante a operação de prensagem a quente, o perfil de densidades horizontal resulta da densidade inerente da madeira, da descontinuidade dos diversos elementos e do processo de formação do colchão.

Embora não se conheçam trabalhos sobre a modelização da estrutura do MDF, para outros compósitos à base de madeira têm sido feitas algumas tentativas para modelizar a sua estrutura.

No caso dos aglomerados de fibras fabricados pelo processo húmido, Mataki (1972) faz uma análise da estrutura deste material, focando alguns aspectos como o volume de vazios, a área de contacto entre as fibras e o grau de entrecruzamento das fibras. Por outro lado, analisou a deformação deste tipo de aglomerado quando sujeito à compressão, partindo da análise da deformação de uma fibra isolada. A estrutura da placa de fibras vai resultar das diversas fases a que estarão sujeitas as fibras: flexão inicial da fibras, escorregamento entre fibras e deformação da parede celular das fibras.

Steiner e Dai (1993) apresentaram um modelo matemático para a compactação de aglomerados de partículas (*flakeboard*) formados aleatoriamente, baseados em alguns conceitos usados nos modelos existentes para o papel (Kallmes e Corte, 1960, 1961). Este modelo aplica-se a uma estrutura de camada única (unidimensional), em que o arranjo espacial dos elementos constituintes é definido com base no cálculo das probabilidades. Assim, as propriedades estruturais da rede de partículas longas e finas (*flakes*) são variáveis aleatórias descritas por distribuições de Poisson e exponencial (Dai e Steiner, 1994a). Utilizam então o método de Monte-Carlo para simular a deposição aleatória das partículas, calculando por exemplo, o número de centros de partículas numa dada área, a área de vazios e a área de partículas sobrepostas. Obtêm um bom acordo entre o modelo matemático, a simulação de Monte-Carlo e os resultados experimentais.

Os mesmos autores (Dai e Steiner, 1994b) estenderam este modelo a estruturas multiplanares (2D), o que lhes permitiu caracterizar a estrutura em termos de propriedades como a distribuição da cobertura das partículas, o volume de vazios (entre elementos e no seu interior), a área de ligação entre partículas e a variância da distribuição horizontal de densidades que é um indicador importante da não-uniformidade da placa.

A caracterização estatística da distribuição horizontal da densidade tem sido objecto de outros trabalhos (Xu e Steiner, 1995; Steiner e Xu, 1995), tendo sido Suchland e Xu (1989) os

primeiros a reconhecerem que a variação horizontal da densidade tem um efeito directo nas propriedades mecânicas de um compósito deste tipo.

No entanto, a necessidade de uma abordagem mais rigorosa, levou Dai e Steiner (1997) a apresentar um modelo matemático mais geral para caracterizar a variação da densidade horizontal em compósitos de madeira do tipo fibra curta (aglomerado de fibras, aglomerado de partículas, aglomerado de partículas longas e orientadas), partindo do pressuposto que a prensagem a quente origina um movimento horizontal desprezável entre os diversos elementos lenhosos.

1.2 Comportamento mecânico durante o ciclo de prensagem do MDF

1.2.1 Mecanismos envolvidos na consolidação do MDF

O ciclo de prensagem do MDF envolve diversos mecanismos físicos, químicos e mecânicos e a complexidade desta operação é agravada pelo facto deles estarem interligados. Os principais fenómenos são a transferência de massa e calor e a mudança de fase da água, a compactação do colchão e relaxamento de tensões e ainda o desenvolvimento da resistência da colagem resultante da cura do adesivo. Os fenómenos relacionados com a transferência simultânea de calor e de massa foram tratados no capítulo II e a cura da resina foi abordada no capítulo III. Portanto, neste capítulo será abordada a transferência de quantidade de movimento, resultante da pressão mecânica que é imposta à placa para produzir a sua compactação.

Por um lado, serão analisados os aspectos relacionados com os mecanismos de consolidação independentes do tempo, ou seja o comportamento tensão-deformação da madeira à compressão transversal, onde estão envolvidas deformações elásticas e plásticas do material. Por outro lado, serão analisados os mecanismos dependentes do tempo ou seja o comportamento reológico.

O comportamento reológico do colchão durante a prensagem é bastante complexo. A compressão do colchão vai provocar tensões e deformações das fibras de madeira. Como a madeira e a resina são materiais viscoelásticos, estas tensões vão relaxar com o tempo. No início do ciclo, como o fecho da prensa é mais rápido do que a relaxação das tensões, a tensão máxima será observada no momento em que a prensa pára. A partir deste momento, permanecerá uma tensão residual e se a prensa voltar a abrir, haverá uma inversão das deformações. Portanto, as tensões desenvolvidas durante a densificação podem ser relaxadas, provocar deformação elástica, podem ficar bloqueadas na estrutura sólida ou serem libertadas. Estes processos físicos estão intimamente ligados à distribuição de temperatura, humidade, pressão do gás e densidade da seguinte forma:

-Se se verificar a secagem do material, as tensões residuais ficarão bloqueadas no material. Se posteriormente houver uma rehumidificação algumas destas tensões poderão ser libertadas;

-A adsorção e dessorção de humidade provoca o inchamento e a retracção da madeira e este efeito terá repercussões, principalmente ao nível da espessura do colchão. Contudo, como as condições de humidade variam localmente, este processo vai variar de ponto para ponto;

-A pressão do gás no interior do colchão vai contribuir para a tensão total no colchão. Durante o fecho da prensa, esta contribuição dependerá do gradiente de pressão total do gás entre dois pontos do colchão. Na direcção vertical estes gradientes são perfeitamente desprezáveis. Contudo, quando a prensa abre, os gradientes de pressão do gás entre o interior e o exterior do colchão no plano vertical, poderão ser suficientes para originar delaminação ou mesmo explosão do colchão;

-O comportamento reológico é influenciado pelo desenvolvimento da resistência da ligação. À medida que a resina cura e desenvolve resistência, pode esperar-se uma maior relaxação das tensões no colchão. Por outro lado, as ligações que se formam entre a madeira e a resina, poderão de certa forma impedir o inchamento e retracção da madeira. Inversamente, podem-se formar ligações ou serem quebradas, devido às variações das deformações locais e ao inchamento e retracção;

- Como resultado da pressão mecânica aplicada desenvolvem-se gradientes de densidade na placa. A densidade está fortemente relacionada com as propriedades de resistência dos componentes da madeira. Por outro lado, a ocorrência de plastificação dos componentes da madeira vai afectar a resistência interna. Esta plastificação depende das condições de temperatura e humidade, uma vez que a temperatura de transição vítrea dos polímeros que constituem a parede celular das fibras depende fortemente destas condições. Em contrapartida, o desenvolvimento do perfil de densidades vai afectar o fluxo de calor e de vapor de água através da estrutura porosa do colchão.

Na figura 4.1.1 pode observar-se uma curva típica da pressão da prensa ao longo do ciclo de prensagem. O ciclo de prensagem do MDF pode ser dividido em diversas fases: fase A-fecho da prensa; B-relaxação transiente; C-relaxação assimptótica; D-abertura (Wolcott *et al.*, 1990). No início do ciclo de prensagem é aplicada ao colchão uma pressão máxima até se atingir a espessura desejada, ou seja é realizado um controlo de posição. A partir deste instante, a pressão necessária para manter os pratos na posição correspondente diminui, devido à relaxação das tensões. Quando se atinge uma cura suficiente da resina, começa o período de abertura: a

pressão é aliviada lentamente para permitir a libertação de vapor do colchão e portanto, neste momento é feito um controlo de pressão.

Durante a fase A, como o fecho da prensa é relativamente rápido em relação à relaxação das tensões, a tensão máxima é atingida no momento em que a prensa pára de fechar. Nesta fase a resina tem pouca influência na resistência do colchão à compressão. As condições de temperatura e humidade influenciam a pressão máxima atingida. Quanto maior o teor de humidade e quanto mais elevada for a temperatura do colchão menor será a sua resistência à compressão, uma vez que estas condições permitirão uma maior plastificação da madeira, tendo como consequência uma maior densificação do material. Este facto foi comprovado experimentalmente por Bolton *et al.* (1989) em prensas laboratoriais.

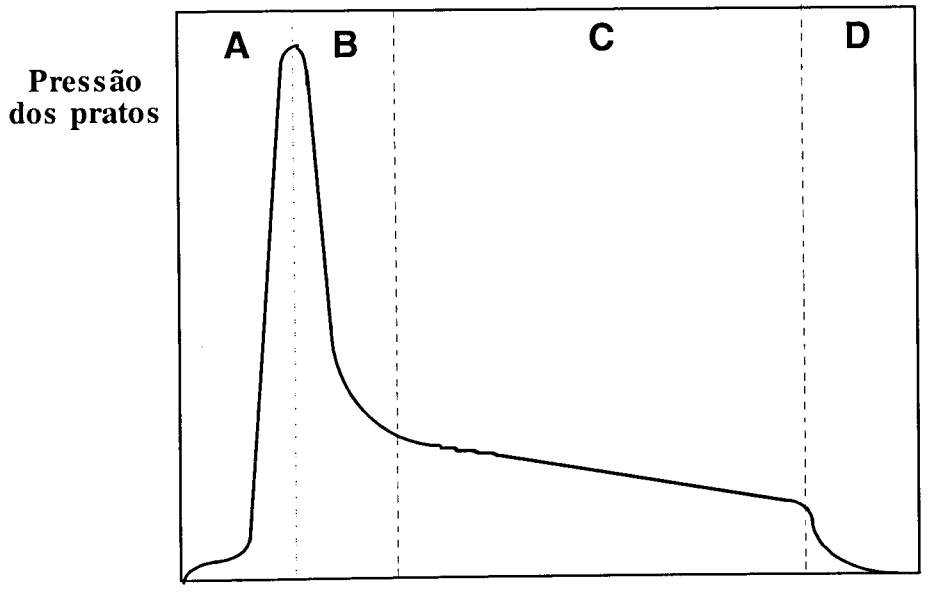


Figura 4.1.1: Curva típica de pressão dos pratos ao longo do ciclo de prensagem de um aglomerado de partículas: A-fecho da prensa; B-relaxação transiente; C-relaxação assimptótica; D-abertura (adaptado de Wolcott *et al.*, 1990).

A relaxação transiente começa quando a tensão no colchão diminui rapidamente com o tempo. Nesta fase, verifica-se a relaxação das tensões, mantendo-se a deformação constante no colchão. Contudo, algumas regiões continuam a densificar-se, enquanto outras recuperam a deformação elástica. Isto é possível devido às condições ambientais do colchão. A densificação adicional resulta numa deformação plástica, devida ao colapso celular. A cura da resina vai originar um aumento de rigidez, o que favorece a relaxação das tensões.

Na fase C, a variação da tensão com o tempo diminui até atingir um valor constante. A separação entre as duas regiões de relaxação não é clara. Wolcott *et al.* (1990) admitem que a deformação plástica continua durante a relaxação transiente, mas não durante a relaxação assimptótica, uma vez que a pressão necessária para manter a prensa na mesma posição varia muito pouco durante a fase de relaxação assimptótica. Esta fase tem uma importância significativa para o desenvolvimento do perfil de densidades.

Durante a fase D, a prensa abre lentamente e a pressão aplicada diminui para aliviar a pressão interna do gás. Pode ocorrer recuperação elástica (*spring-back*) durante este período. A recuperação viscosa ocorrerá após o painel ter sido removido da prensa. As componentes elásticas e viscosas desta recuperação dependem do comportamento viscoelástico dos polímeros da madeira durante o ciclo de prensagem.

1.2.2 Modelização da compressão transversal da madeira

O processo de consolidação de um aglomerado de madeira durante a prensagem a quente requer o conhecimento sobre o comportamento dos seus elementos individuais à compressão transversal, quer sejam fibras ou partículas. Infelizmente, mesmo para a madeira maciça, ainda se conhece pouco sobre a compressão transversal para os níveis de solicitação e para as condições ambientais presentes durante o fabrico destes materiais.

Com vista à sua aplicação ao fabrico aglomerados de madeira, Wolcott *et al.* (1989) apresentaram um modelo para a curva tensão-deformação da madeira à compressão, para várias condições de temperatura e humidade, utilizando as teorias dos materiais celulares, segundo a abordagem de Gibson e Ashby (1988).

Quando sujeita a elevada compressão, a madeira exibe um comportamento mecânico semelhante aos materiais celulares, tais como as espumas, os "ninhos de abelha" ou a cortiça. Numa estrutura celular, o processo de deformação típico decorre sequencialmente, passando por 3 fases: flexão inicial linear da parede celular (fase elástica), colapso não linear da estrutura celular (patamar de cedência) e finalmente a densificação (correspondente à subida abrupta final) da parede celular, quando a maioria das células já colapsaram. Na figura 4.1.2 apresenta-se a resposta não linear à compressão transversal característica dos materiais celulares.

No caso dos aglomerados de madeira, verifica-se que no início da compressão em que os níveis de pressão ainda são baixos, os seus elementos estão fundamentalmente sujeitos à flexão. Para pressões mais elevadas os seus constituintes estarão sujeitos sobretudo à compressão transversal. Uma vez que durante o fabrico destes materiais são necessárias pressões da ordem dos 4 a 7 MPa, a última situação será predominante (Dai e Steiner, 1993).

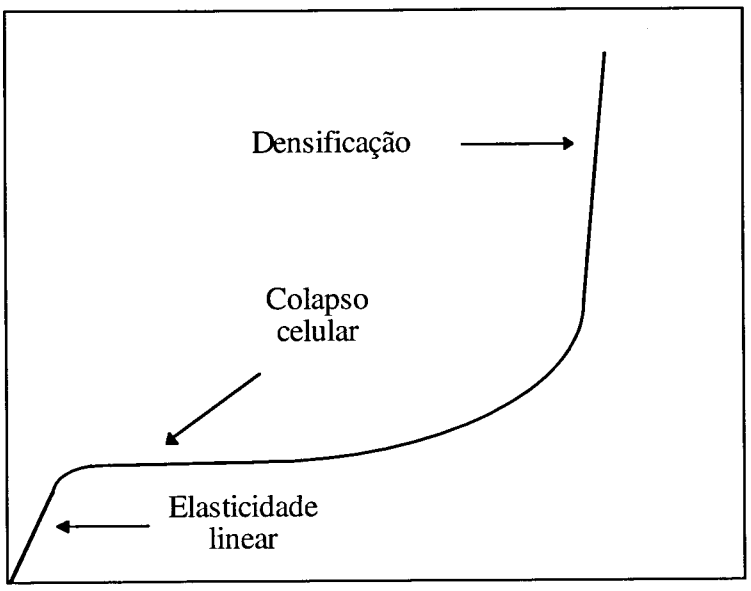


Figura 4.1.2: Diagrama tensão-deformação à compressão transversal, característico de um material celular como a madeira (adaptado de Wolcott *et al.*, 1989).

Os diagramas tensão-deformação característicos da madeira têm sido discutidos por diversos autores (Maiti *et al.*, 1984; Wolcott *et al.*, 1989, Dai e Steiner, 1993). Para representar a tensão-deformação linear e não linear estes autores utilizaram uma lei de Hooke modificada:

$$\sigma = E\varepsilon\Phi(\varepsilon) \tag{4.1.1}$$

σ -tensão de compressão
ε -deformação
E -módulo de Young do material celular
$\Phi(\varepsilon)$ -função da deformação não linear

A função $\Phi(\varepsilon)$ poderá ser obtida experimentalmente. Na ausência de dados experimentais as teorias desenvolvidas para os materiais celulares (Gibson e Ashby, 1988) podem ser aplicadas para prever $\Phi(\varepsilon)$, assim como o módulo de elasticidade do material. O módulo de elasticidade é previsto analisando o regime linear da curva tensão-deformação. Gibson e Ashby (1988) propuseram a equação 4.1.2, em que o módulo de elasticidade de um sólido celular é expresso em função do módulo de elasticidade da parede celular e da densidade relativa do material:

$$E = C_1 E_s \rho_{rel}^{\ x} \tag{4.1.2}$$

E_s -módulo de elasticidade da parede celular.

ρ_{rel} -massa específica relativa: razão entre massa específica aparente do material (ρ) e a massa específica da parede celular (ρ_s)

C_1 -constante

x -expoente que depende da estrutura do material (1,5-3,0)

Wolcott *et al.* (1989) aplicou à madeira as teorias de Gibson e Ashby (1988) para espumas de células fechadas para modelizar a curva tensão-deformação da madeira à compressão transversal, obtendo bons resultados para madeiras de baixa densidade (inferior a 500 kg/m^3) e aceitáveis para madeiras de densidade média (500-700 kg/m^3). A função Φ(ε) proposta é:

$$\Phi(\varepsilon) = \frac{C_3 / C_2}{\varepsilon}\left[\frac{1-\rho_{rel}^{1/3}}{1-\rho_{rel}(\varepsilon)^{1/3}}\right]^3 \qquad (4.1.3)$$

ρ_{rel} -massa específica relativa da madeira

$\rho_{rel}(\varepsilon)$ -função de variação da massa específica relativa com a deformação

C_3 -deformação de cedência (ε_y)

C_2 -constante linear elástica

Φ(ε) -função da deformação não linear

A constante linear elástica (C_2) é obtida a partir da equação (4.1.2) fazendo x=3, sendo válida para uma espuma de célula fechada:

$$E = C_2 E_s \rho_{rel}^3 \qquad (4.1.4)$$

A constante C_3 corresponde à deformação de cedência (ε_y) e pode ser calculada a partir da tensão de cedência do material, correspondente à flexão elástica das paredes celulares que ocorre nas espumas dos elastómeros:

$$\sigma_y = C_3 E_s \rho_{rel}^3 \qquad (4.1.5)$$

Nos materiais celulares, o colapso celular pode ocorrer por instabilidade elástica, cedência plástica ou fractura frágil, conforme o tipo de geometria e material das paredes da célula (Gibson e Ashby, 1988). No caso de materiais com parede celular constituída por plástico rígido, existe a possibilidade de cederem plasticamente sempre que o momento flector da parede da célula atinja o momento plástico e a equação (4.1.5) já não será válida. No caso da madeira, as paredes celulares podem fracturar ou ceder plasticamente após ou durante o colapso, uma vez que se mantém uma deformação permanente após a carga ter sido removida. Surge então uma dúvida sobre a validade da modelização das propriedades mecânicas

considerando o colapso elástico. Wolcott *et al.* (1989) concluíram que embora o pressuposto possa não ser fisicamente válido para densidades elevadas, pode ser usado com razoável exactidão.

A variação da massa específica pode ser calculada a partir da relação entre a deformação plástica e a razão de expansão da seguinte forma:

$$\rho_{rel}(\varepsilon) = \rho_{rel}\left[1-\varepsilon_p+\frac{2}{3}\gamma\varepsilon_p-\gamma{\varepsilon_p}^2\right]^{-1} \tag{4.1.6}$$

ε_p -deformação plástica = $\varepsilon - \varepsilon_y$

γ -razão de expansão

A razão de expansão é definida como a razão entre a deformação lateral e a deformação compressiva transversal, na região não linear da curva tensão-deformação (Wolcott *et al.*, 1989). Este parâmetro só tem influência na resposta não linear, verificando-se que a deformação de densificação diminui para valores mais baixos de γ.

Em ambas as abordagens, a função $\Phi(\varepsilon)$ é unitária (por definição) quando a deformação está na gama da compressão linear; a partir daqui começa a diminuir monotonamente e chega a um mínimo, quando a parede celular colapsa totalmente e finalmente aumenta até ao infinito quando a célula começa a densificar-se. Para a maioria da espumas poliméricas sintéticas $\Phi(\varepsilon)$ é independente das propriedades da matriz (parede celular) e apenas depende da estrutura celular. Portanto as condições de solicitação (temperatura e humidade) não devem afectar $\Phi(\varepsilon)$ mas apenas o módulo de elasticidade da matriz.

Maiti *et al.* (1984) propuseram também uma abordagem similar, usando as fórmulas derivadas para espumas de células abertas, mas considerando colapso elástico e plástico. Considerando o patamar e a densificação na curva tensão-deformação obtiveram as seguintes expressões, para espumas de células flexíveis e plásticas, respectivamente:

$$\sigma = E_s C_2 {\rho_{rel}}^2\left[\frac{1-{\rho_{rel}}^{1/3}}{1-\left(\frac{\rho_{rel}}{1-\varepsilon}\right)^{1/3}}\right]^2 \tag{4.1.7}$$

$$\sigma = \sigma_y C_3 {\rho_{rel}}^{3/2}\left[\frac{1-{\rho_{rel}}^{1/3}}{1-\left(\frac{\rho_{rel}}{1-\varepsilon}\right)^{1/3}}\right] \tag{4.1.8}$$

As expressões obtidas são semelhantes às de Wolcott *et al.* (1989), contêm os mesmos parâmetros (módulo da parede celular e a densidade relativa), mas os expoentes que dependem da estrutura celular são diferentes.

1.2.3 Comportamento reológico: modelos viscoelásticos

As propriedades mecânicas da madeira e dos seus compósitos são dependentes do tempo. A resposta destes materiais às solicitações mecânicas, que normalmente é caracterizada por uma curva tensão-deformação dependem da velocidade de deformação. Por outro lado, estes materiais exibem um comportamento não elástico que é traduzido por uma histerese na curva tensão-deformação, quando o limite elástico é ultrapassado. Isto significa que quando é retirada uma carga a um compósito de madeira, o material não segue a mesma curva de tensão-deformação, e quando a carga chega ao zero mantém-se uma deformação permanente ou plástica.

Para representar o comportamento reológico dos materiais existem diversos tipos de modelos viscoelásticos, elasto-plásticos e visco-plásticos, mas apenas os primeiros são lineares. Contudo, pode-se afirmar com uma aproximação razoável que a madeira e os materiais compósitos à base de madeira exibem, dentro de certos níveis de tensão, um comportamento viscoelástico linear (Felix, 1990). Isto significa que num dado instante existirá uma proporcionalidade simples entre a tensão e a deformação, assim como entre a velocidade de deformação e a tensão (Dowling, 1993). Portanto o comportamento viscoelástico destes materiais pode ser descrito por uma combinação de respostas lineares do tipo elástico (lei de Hooke) e viscoso (lei de Newton), e a deformação total ou a tensão podem ser consideradas a soma de componentes independentes lineares e viscosas (Ward e Hadley, 1993).

Tal como no caso de outros materiais, nomeadamente os polímeros, o comportamento reológico da madeira e dos seus compósitos é geralmente estudado através de experiências de fluência ou de relaxação. Quando se submete a madeira a uma carga constante, a deformação vai aumentar com o tempo: trata-se de uma experiência de fluência que consiste em observar a variação da deformação ao longo do tempo a uma perturbação em degrau na tensão. Admitindo um comportamento viscoelástico linear, é usual no estudo do comportamento mecânico dos polímeros definir-se uma complacência de fluência da seguinte forma:

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} \qquad (4.1.9)$$

em que σ_0 é a tensão imposta. Para a madeira ou para outros materiais como os polímeros, $J(t)$ é uma função crescente no tempo. Para se compreender melhor a natureza da fluência, é

interessante analisar a variação do logaritmo de J(t) em função do logaritmo do tempo, sobretudo quando se pretende observar o comportamento mecânico nas mudanças de fase do material.

A experiência inversa consiste em impor uma deformação fixa e observar a resposta na tensão. Esta é uma experiência de relaxação das cargas ou das tensões, pois conduz à sua diminuição ao longo do tempo. Para um sólido elástico linear sujeito a uma deformação instantânea, a tensão inicial será proporcional à deformação aplicada e diminuirá com o tempo a uma velocidade característica do tempo de relaxação. Neste caso define-se um módulo de relaxação:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon_0} \tag{4.1.10}$$

em que ε_0 é a deformação imposta. Para a madeira ou os seus compósitos, G(t) é uma função decrescente no tempo.

A viscoelasticidade linear pode ser representada por modelos de natureza fenomenológica que consistem na combinação de molas (lei de Hooke) e de amortecedores (lei de Newton). Na figura 4.1.3 estão representados alguns desses modelos.

O modelo de Kelvin que consiste numa mola em paralelo com um amortecedor serve para representar o comportamento elástico retardado e portanto é considerado uma boa aproximação para descrever o comportamento à fluência.

Em geral, o modelo de Maxwell, que consiste numa mola em série com um amortecedor é usado para descrever a relaxação das tensões. A equação deste modelo na forma diferencial é dada por:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E_m}\frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\mu_m} \tag{4.1.11}$$

sendo E_m a componente elástica e μ_m a componente viscosa do modelo de Maxwell. A resposta a uma perturbação em degrau na deformação será:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-t}{\zeta}\right) \text{ com } \zeta = \frac{\mu_m}{E_m} \tag{4.1.12}$$

sendo σ_0 a tensão elástica instantânea e ζ o tempo de relaxação.

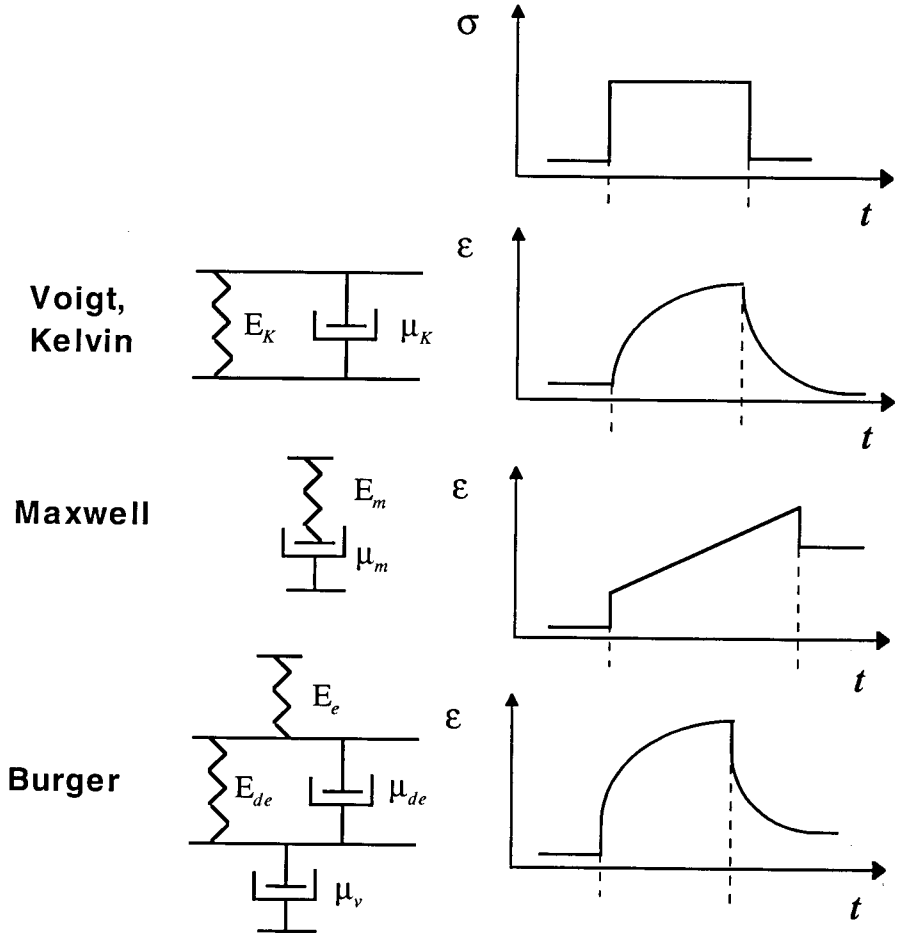


Figura 4.1.3: Resposta a uma entrada em degrau na tensão (experiência de fluência) segundo diversos modelos reológicos.

O modelo de Maxwell não é adequado para representar o comportamento da maior parte dos materiais reais, uma vez que prevê que a tensão relaxa a zero, quando o tempo tende para infinito (Bodig e Jayne, 1982). Para que isto não aconteça pode-se adicionar uma mola em paralelo obtendo-se um modelo de três elementos designado por sólido linear padrão (*standard linear solid*).

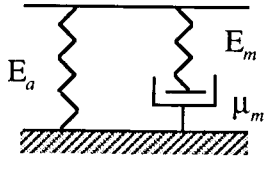


Figura 4.1.4: Modelo sólido linear padrão (*standard linear solid*).

$$\sigma + \zeta \frac{d\sigma}{dt} = E_a \varepsilon + (E_a + E_m)\zeta \frac{d\varepsilon}{dt} \qquad (4.1.13)$$

Além deste modelo, existem ainda outros que representam melhor o comportamento viscoelástico, quando é necessário descrever quer a relaxação de tensões, quer a fluência. É o caso do modelo de Burger que é utilizado para representar a fluência e cuja resposta em deformação está representada na figura 4.1.3. A deformação total é a soma de 3 componentes: deformação elástica instantânea e reversível, deformação elástica retardada e deformação viscosa permanente, resultando 4 parâmetros: um parâmetro elástico, um viscoso, um elástico retardado e um atraso (razão entre os parâmetros viscoso e elástico retardados). Este modelo tem sido usado para descrever o comportamento na fluência de aglomerados de partículas (Dinwoodie *et al.*, 1984; Pierce *et al.*, 1986) e também da resina ureia-formaldeído para várias condições ambientais (Irle e Bolton, 1991). O modelo de relaxação de quatro elementos que consiste em duas unidades de Maxwell em paralelo é perfeitamente equivalente ao modelo de Burger. Por exemplo, para os sólidos celulares como as espumas e os ninhos de abelha, Gibson e Ashby (1988) propuseram um modelo que consiste numa unidade de Kelvin em série com uma mola.

No caso dos materiais reais, as respostas simples dadas por estes modelos não serão adequadas para representar, por exemplo, a relaxação das tensões, pois não existe um tempo de relaxação mas um espectro de tempos de relaxação. Portanto, para simular a relaxação das tensões utilizam-se várias unidades de Maxwell (modelo de Maxwell generalizado) em paralelo. No caso da fluência utiliza-se, por exemplo, um conjunto de unidade de Kelvin em série. Quando o número de unidades individuais tende para infinito, obtem-se o espectro dos atrasos ou tempos de relaxação (Ward e Hadley, 1993).

1.3 Modelos mecânicos para a prensagem de aglomerados de madeira

A modelização do comportamento mecânico do colchão durante a prensagem de aglomerados de madeira tem sido abordada do ponto de vista empírico (Harless *et al.*, 1987) ou então do ponto de vista teórico, onde se incluem modelos puramente fenomenológicos (Suo e Bowyer, 1994; Lenth e Kamke, 1996b) e modelos estatísticos (Dai e Steiner, 1993; Lang e Wolcott, 1996). Contudo, a maioria dos modelos são modelos de estado estacionário e portanto não são contemplados todos os mecanismos que ocorrem durante o ciclo de prensagem. A transferência de massa e calor é apenas incluída em dois modelos (Harless *et al.*, 1987; Suo e Bowyer, 1994).

Por outro lado, para simplificar a compreensão do comportamento mecânico complexo durante a consolidação dos colchões de aglomerado de madeira, estes autores seguem a

abordagem de separar a resposta não linear à compressão do comportamento viscoelástico. Apenas o primeiro aspecto é contemplado nestes modelos, que se limitam a modelizar a curva de tensão-deformação dos colchões de aglomerados de madeira durante a consolidação, descurando o comportamento viscoelástico. No entanto, estes resultados não deixam de ter interesse no desenvolvimento de modelos integrados, que incluam a transferência de massa e calor ou a distribuição de densidades.

Estes modelos, desenvolvidos para a prensagem dos aglomerados de partículas, desprezam também a influência da resina no comportamento mecânico, uma vez que consideram que durante a consolidação a temperatura do colchão se encontra bastante abaixo da temperatura necessária para a cura da resina.

Harless *et al.* (1987) desenvolveram um modelo para prever o perfil de densidades de um aglomerado de partículas. Este modelo, já referido no capítulo II, inclui a condução de calor, o transporte do gás (lei de D'Arcy) e a compactação do colchão na direcção da espessura. Contudo, a compactação do colchão é descrita a partir de dados de tensão versus deformação obtidos experimentalmente numa prensa laboratorial. Para incorporarem estes dados no modelo, os dados tensão-deformação foram transformados em tensão-porosidade. Estes autores apresentam apenas os perfis de densidade finais do colchão. A cura da resina e a plastificação resultante da humidade não são incluídas.

O modelo de Suo e Bowyer (1994) para a modelização do perfil vertical de densidades de um aglomerado de partículas também inclui a transferência de massa e calor como foi referido no capítulo II. Durante o fecho da prensa, cada decréscimo na espessura é considerado uma deformação que é distribuída ao longo da espessura. Consideraram então o colchão dividido em camadas de igual espessura. Cada camada recebe uma parte da deformação total, que depende da temperatura e da humidade. Portanto, a partir da redução da espessura total do colchão num dado intervalo de tempo e conhecendo o módulo de elasticidade em cada camada, obtiveram a distribuição de deformação ao longo da espessura e o perfil de densidades.

Dai e Steiner (1993) apresentaram um modelo teórico para a previsão da resposta à compressão (pressão aplicada versus espessura do colchão) de um aglomerado de partículas formado aleatoriamente. O sistema considerado é constituído por colunas de partículas com uma área da secção transversal infinitamente pequena, sendo o número de partículas contidas em cada coluna representada por uma distribuição de Poisson. O modelo relaciona quantitativamente a resposta global do colchão com a estrutura local e as propriedades à compressão das partículas individuais. O modelo também inclui o cálculo da variação volumétrica relativa dos vazios inter e intra-particulares, assim como a variação da área de

colagem entre as partículas durante a densificação. A compressão das partículas individuais é representada pela lei de Hooke modificada, sendo a função deformação não linear representada por um polinómio de grau 10, em que os coeficientes foram determinados por ajuste de dados experimentais.

Lang e Wolcott (1996) apresentaram um modelo fenomenológico do comportamento estático tensão-deformação de colchões de macro-partículas de madeira formados aleatoriamente, durante a prensagem. Este modelo inclui uma simulação de Monte-Carlo para reconstituir a estrutura do colchão, uma vez que são consideradas funções de probabilidade para representar parâmetros, como por exemplo o número de partículas sobrepostas. Durante os estádios iniciais de prensagem, o modelo calcula o desenvolvimento de tensão a partir do módulo de elasticidade para as partículas em flexão. À medida que a consolidação continua e as macro-partículas sobrepostas formam colunas sólidas, o desenvolvimento de tensão nestas colunas imaginárias é calculado pela lei de Hooke modificada, segundo a abordagem de Wolcott *et al.* (1989).

Lenth e Kamke (1996a e b) testaram a aplicabilidade dos modelos teóricos desenvolvidos para prever a curva tensão-deformação dos materiais celulares sujeitos à compressão, para modelizar a consolidação de um colchão de partículas de madeira. Com este objectivo estudaram experimentalmente o comportamento à compressão de colchões modelo, nas condições ambientais. Verificaram que ao contrário da madeira maciça e da maior parte dos materiais celulares, a curva tensão-deformação não apresenta uma zona elástica linear. Esta ausência de uma zona elástica linear foi também observada por Lang e Wolcott (1996) em colchões de partículas de madeira. Uma das explicações avançadas por estes autores seria o facto, de contrariamente aos sólidos celulares, que respondem no início da compressão por flexão elástica da parede celular, não existirem ligações entre as partículas adjacentes, o que reduz a resistência das partículas às forças de flexão e promove a criação de um momento nas extremidades que pode induzir a sua rotação. Enquanto que as células individuais de um material convencional linear podem ser consideradas como vigas fixadas em ambas as extremidades, as partículas ou as fibras num colchão estão simplesmente apoiadas, podendo rodar em resposta a um momento flector. Aos dados experimentais tensão-deformação, tentaram ajustar os modelos desenvolvidos por Maiti *et al.* (1984) (equações 4.1.7 e 4.1.8) para as espumas de células abertas flexíveis e plásticas, assim como o modelo usado por Wolcott *et al.* (1989) (equação 4.1.3) para células fechadas. Concluíram que estes modelos só dão bons resultados para deformações inferiores a 70 %. Para densidades mais elevadas, a densidade relativa ultrapassa a densidade inicial das partículas, violando as hipóteses dos modelos e forçando a tensão a aumentar assimptoticamente para níveis muito elevados. Estes autores

aconselham a combinação do modelo usado por Wolcott *et al.* (1989) para o patamar de tensão (deformação inferior a 0,65) com um modelo empírico (Lang e Wolcott, 1996b) para a densificação.

Para os aglomerados de fibras fabricados pelo processo seco, não existem referências sobre a modelização do comportamento mecânico durante a prensagem. Contudo, para os aglomerados de fibras fabricados pelo processo húmido, existe já algum trabalho que consta de obras de referência sobre a mecânica dos compósitos (Bodig e Jayne, 1982; Mataki, 1972). Estes compósitos são apenas constituídos por fibras de madeira, portanto não contêm resina e apresentam características similares à do papel. As fibras são consideradas cilindros, que durante a compressão estarão sujeitos à flexão, ao deslizamento entre eles e à deformação transversal (Mataki, 1972). Calculam a deformação no cilindro na direcção horizontal e vertical resultante da flexão, a partir da carga de compressão, do módulo de elasticidade e do momento de inércia. A deformação compressiva do colchão é calculada a partir de uma equação diferencial de primeira ordem, em que a derivada da pressão aplicada em ordem à deformação é proporcional à pressão aplicada, sendo a constante de proporcionalidade designada por factor de empacotamento. Analisaram depois a influência das condições de desfibração e de prensagem no factor de empacotamento.

Além deste estudo, que não passa de uma tentativa de modelização da prensagem, não existem outras referências, apesar da semelhança do processo de fabrico deste tipo de aglomerado com o do papel. De facto, no caso da prensagem do papel, dado que o conhecimento empírico sobre o comportamento mecânico é mais extenso, existem diversos modelos para representar a variação da deformação, do escoamento e da pressão na folha de papel (Roux e Vincent, 1991). É importante fazer-se referência a um trabalho de carácter mais geral, que se aplica a meios porosos compressíveis e em particular à prensagem do papel (Jönsson e Jönsson, 1992). Nestes modelos a pressão total exercida sobre o meio é dividida em duas componentes, uma pressão hidraúlica que dá origem ao escoamento da fase líquida (lei de d'Arcy) e uma pressão mecânica ou tensão compressiva exercida sobre o meio, que vai provocar a variação de volume do sistema.

Na tabela 4.1.1 apresenta-se um resumo dos principais modelos mecânicos existentes na literatura para os aglomerados de madeira.

Tabela 4.1.1: Resumo dos principais modelos mecânicos para a prensagem de aglomerados de madeira.

MODELOS	REFERÊNCIAS
Transferência de massa e calor incluídas	
modelo empírico do perfil de densidades de um aglomerado de partículas.	Harless *et al.*, 1987
modelo do perfil de densidades num aglomerado de partículas considerando comportamento elástico.	Suo e Bowyer, 1994
Transferência de massa e calor não incluídas	
modelo da resposta à compressão de um aglomerado de partículas formado aleatoriamente (lei de Hooke modificada; ajuste empírico para a função de deformação não linear), descrição estatística da estrutura local.	Dai e Steiner, 1993
modelo empírico do perfil de densidades de um aglomerado de partículas longas (*strand-board*) (lei de Hooke modificada; função deformação não linear empírica)	Lang e Wolcott, 1996
modelo da resposta à compressão de um aglomerado de partículas formado aleatoriamente (lei de Hooke modificada; aplicabilidade dos modelos das espumas celulares)	Lenth e Kamke, 1996

1.4 Propriedades reológicas do compósito madeira-resina

1.4.1 Propriedades elásticas da madeira

A previsão das propriedades elásticas da madeira tem sido abordada do ponto de vista macroscópico e microscópico. Do ponto de vista microscópico, ou seja da micromecânica, os modelos existentes partem da modelização da parede celular que é uma estrutura do tipo compósito de fibras, constituída por camadas de microfibrilas de celulose parcialmente cristalina, embebida numa matriz de lenhina e hemicelulose amorfas (Bodig e Jayne, 1982). Com base nas propriedades dos constituintes principais da parede celular ou seja da celulose, lenhina e hemiceluloses, nos seus volumes relativos e disposição geométrica e aplicando a teoria dos compósitos, estes modelos conseguem prever as propriedades mecânicas da fibra (Mark, 1967; Salmén e de Ruvo, 1985; Innes, 1995; Navi *et al.*, 1995).

Do ponto de vista macroscópico, existem diversos modelos para a madeira, que partem do conhecimento dos vários tipos de células e da sua distribuição, assim como do comportamento e da natureza da ligações intercelulares. Devido às diferenças de anatomia e composição química nas direcções longitudinal, tangencial e radial, a madeira é considerada um material elástico ortotrópico. Consequentemente, a aplicação da lei de Hooke generalizada (a três dimensões) leva à obtenção de uma matriz com 12 constantes elásticas, das quais 9 são independentes. Portanto, a madeira pode ser caracterizada por 3 módulos de elasticidade, 3 módulos de corte e 6 coeficientes de Poisson (Bodig e Jayne, 1982). Por esta razão, torna-se complicada a modelização mecânica da madeira. Embora tenha havido um avanço considerável na descrição das propriedades mecânicas da parede celular, os estudos sobre a modelização do comportamento dos aglomerados de células são escassos.

Uma das abordagens possíveis é a teoria dos materiais celulares proposta por Gibson e Ashby (1988). Estes autores modelizaram as propriedades elásticas da madeira considerando uma estrutura do tipo "ninho de abelha": a madeira é constituída por prismas hexagonais organizados paralelamente e reforçados pelos raios, extremidades das fibras e membranas transversais. A observação da madeira por microscópio electrónico sugere que quando solicitada na direcção do veio, as paredes celulares respondem por deformação axial, enquanto que na direcção transversal respondem por flexão. A análise destes dois modos de deformação sugere que a rigidez e a resistência da madeira ao longo do fio variam linearmente com a densidade, enquanto que, transversalmente ao veio, com o cubo e o quadrado da densidade, respectivamente. Estes factos foram comprovados experimentalmente para uma grande variedade de espécies (Gibson, 1989).

Portanto, o módulo de elasticidade na direcção transversal pode ser calculado usando a equação 4.1.2 (Gibson e Ashby, 1988). No caso da madeira a constante geométrica do material é aproximadamente 0,54 e estes autores consideram o módulo de elasticidade da parede celular na direcção longitudinal igual ao valor dado na tabela 4.1.2, onde podem observar-se algumas propriedades da parede celular. Na direcção radial, o módulo de elasticidade foi estimado, considerando um valor típico para a fracção volúmica de células dos raios lenhosos, como sendo aproximadamente uma vez e meia o módulo de elasticidade na direcção tangencial. Esta equação pode ser aplicada no estádio inicial da compressão em que as células deformam elasticamente.

Tabela 4.1.2: Propriedades físico-mecânicas da parede celular

Propriedade	**Valor**	**Referência**
Massa específica	1500 kg/m^3	Dinwoodie, 1981
Módulo de Young axial	35 GPa	Cave, 1968
Módulo de Young transversal	10 GPa	Cave, 1968

No caso da consolidação dos aglomerados de madeira, os modelos existentes para a curva tensão-deformação exigem o conhecimento de parâmetros, nomeadamente o módulo de elasticidade do material celular. Com vista à determinação deste parâmetro, alguns autores realizaram ensaios experimentais usando colchões modelo, que geralmente são colunas de partículas de madeira sem cola. O módulo de elasticidade à compressão é calculado a partir do declive da zona linear da curva tensão-deformação (a deformação de cedência é cerca de 0,14). Em geral os valores obtidos são bastante inferiores aos da madeira maciça, provavelmente devido ao efeito da rugosidade da superfície. As irregularidades da superfície e o não paralelismo reduzem o módulo à compressão do material fino (Wolcott *et al.*, 1989; Dai e Steiner, 1993).

Na tabela 4.1.3 pode-se observar os valores obtidos por vários autores para os colchões modelo, para várias condições de humidade e temperatura.

Tabela 4.1.3: Módulo de elasticidade à compressão na zona elástica da curva tensão-deformação para colchões de partículas de madeira modelo.

Aglomerado de partículas	Módulo de elasticidade à compressão (MPa)	Referências
Partícula de 0,9 mm de espessura de *Liriodendron tulipifera*	20 (T=60°C;H=20 %) 33 (T=120°C;H=16 %)	Wolcott *et al.*, 1989
Coluna de 10 partículas (25x25x0,79 mm) de *Populus tremuloides*	25 (T=20°C;H=9,1 %)	Dai e Steiner, 1993
Coluna de 12 partículas (19x19x0,8 mm) de *Liriodendron tulipifera*	4,2 (T=25°C;H=11 %)	Lang e Wolcott, 1996

1.4.2 Factores que afectam o módulo de elasticidade da madeira

Uma das dificuldades que surge na modelização do comportamento mecânico do colchão durante a prensagem é a ausência de informação sobre as propriedades elásticas dos aglomerados de madeira, em particular do MDF, nas condições ambientais que se verificam durante esta operação. Para a madeira existe bastante trabalho experimental sobre a influência das condições ambientais nas propriedades mecânicas, o que conduziu à obtenção de correlações empíricas. Geralmente, as propriedades elásticas são determinadas a partir de testes estáticos em amostras expostas ao ar e à temperatura ambiente. Portanto estas correlações são direccionadas para serem aplicadas às condições de serviço do produto final.

Factores, como a temperatura e a humidade adsorvida na madeira, afectam significativamente as propriedades físicas e mecânicas da madeira e consequentemente dos seus compósitos. Infelizmente a interacção destes factores é complexa e portanto difícil de avaliar. Palka (1973) sugeriu uma sequência de correcção das propriedades elásticas usando correlações existentes na literatura, em ordem decrescente de importância dos factores referidos que afectam a madeira, ou seja, densidade, teor de humidade e temperatura. Suo e Bowyer (1994), que apresentaram um modelo para a prensagem de aglomerado de partículas, utilizaram as fórmulas e os coeficientes propostos por Palka (1973) para correcção do módulo de elasticidade local.

Densidade

A densidade é uma propriedade física básica do material. A rigidez da madeira é naturalmente uma função crescente da massa de matéria lenhosa contida num determinado volume de matéria lenhosa, uma vez que são as paredes celulares que estão na origem da sua

resistência. A maioria das correlações existentes na literatura para relacionar o módulo de elasticidade com a densidade são relações empíricas (Kollmann e Côté, 1968). Palka (1973) propõe a utilização de uma fórmula empírica, que pode ser encontrada no Wood Handbook (USDA Forest Products Laboratory, 1987) e que pode ser aplicada a qualquer propriedade elástica. Para o módulo de elasticidade:

$$E = E_0 \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^p \tag{4.1.14}$$

em que E_0, ρ_0 são, respectivamente, o módulo de elasticidade e a massa específica de referência, p é um factor de correcção determinado experimentalmente.

Humidade

Para teores de humidade abaixo do ponto de saturação das fibras, a água encontra-se adsorvida na parede celular e portanto vai afectar decisivamente as propriedades mecânicas dessa parede e consequentemente da madeira. Além deste fenómeno, a adsorção e dessorção da água vão provocar o inchamento e retracção e estas variações dimensionais podem causar o aparecimento de tensões, que se vêm sobrepor às tensões aplicadas e modificar as propriedades mecânicas. Os resultados de Kollmann e Côté (1968), mostram que, quando a humidade aumenta, o módulo de elasticidade apresenta um patamar até 5% de humidade, e depois diminui até ao ponto de saturação da fibras, a partir do qual se mantém constante. Verifica-se que o efeito da humidade é bem descrito por uma exponencial decrescente. No caso do papel e dos aglomerados de fibras fabricados pelo processo húmido é observado o mesmo tipo de comportamento (Bodig e Jayne, 1982). Contudo, normalmente é feita uma aproximação ao assumir uma variação linear para humidades abaixo do ponto de saturação das fibras:

$$E = E_0 \left[1 - \alpha_H (\mathcal{H} - \mathcal{H}_0) \right] \tag{4.1.15}$$

onde E_0, $\mathcal{H}_0$ são, respectivamente, o módulo de elasticidade e o teor de humidade de referência, α_H é a variação do módulo de elasticidade para 1 % de variação do teor de humidade. O teor de humidade (actual e de referência) vem expresso em %. Esta expressão diz respeito somente à influência da humidade sobre uma determinada propriedade mecânica, neste caso o módulo de elasticidade. Para incluir as variações dimensionais seria necessário decompor as deformações fazendo intervir os coeficientes de retracção linear respectivos.

Temperatura

Como para outros materiais, quando a temperatura aumenta, desde que se mantenha abaixo das zonas de modificação físico-química, nomeadamente a que é caracterizada pela temperatura de transição vítrea (T_g) ou na fase de temperaturas de degradação do material, pode esperar-se uma diminuição do módulo de elasticidade. Normalmente é considerada uma relação linear que é válida desde que a humidade se mantenha constante e a temperatura seja inferior a 250 °C. Contudo, o efeito da humidade é dominante sobre a temperatura, como resultado não só dos fenómenos de adsorção-dessorção de humidade mas também da plastificação da madeira, uma vez que a humidade provoca um abaixamento da T_g dos polímeros da madeira. Por essa razão, foi proposta a seguinte equação válida para a gama de 20 a 71 °C:

$$E = E_0\left[1 - \alpha_T \mathcal{H}\left(T - T_0\right)\right] \tag{4.1.16}$$

onde T_0 é a temperatura de referência e α_T é a variação do módulo de elasticidade para uma unidade de variação da temperatura. A temperatura (actual e de referência) vem expressa em °F.

Na tabela 4.1.4 apresentam-se os factores de correcção sugeridos por Palka (1973) para os módulos de elasticidade à compressão. Estes coeficientes são os mesmos para aquela propriedade na direcção radial e tangencial.

Tabela 4.1.4: Factores de correcção propostos por Palka (1973) para os efeitos da densidade, humidade e temperatura no módulo de elasticidade à compressão.

Factores de correcção para o módulo de elasticidade		
p	α_H	α_T
1	0,016	0,000288

Um dos problemas destas fórmulas de correcção é o facto de terem sido determinadas em condições de temperatura e humidade que correspondem à utilização dos produtos em serviço e portanto não existirem garantias da sua aplicabilidade nas condições de fabrico dos aglomerados de madeira. Por outro lado, a influência dessas condições na compressão da madeira não tem sido muito estudada (Hernández, 1993; Renaud *et al.*, 1996a, 1996b) e portanto os coeficientes da tabela são valores estimados a partir dos coeficientes obtidos em tracção (Palka, 1973).

Pelas razões apontadas, o trabalho de Wolcott *et al.* (1989) ganha alguma relevância, uma vez que esses autores estudaram a compressão de amostras de madeira considerando várias condições de temperatura, humidade e geometria da amostra. A partir dos dados experimentais

calcularam, usando a equação 4.1.4, o módulo de elasticidade da parede celular. Na tabela 4.1.5 apresentam-se os valores obtidos por Wolcott *et al.* (1989) para a compressão transversal ao veio de provetes de madeira de choupo cúbicos, com 20 mm de lado, e de partículas, com 0,9 mm de espessura. É de salientar que os únicos dados acima das T_g da lenhina e das hemiceluloses são as obtidas a 225 °C e 0 % de humidade.

Tabela 4.1.5: Módulo de elasticidade da parede celular para várias condições de humidade, temperatura e geometria da amostra (Wolcott *et al.*, 1989)

Cubos de 20 mm			Partículas de 0,9 mm		
T(°C)	H(%)	E_s(GPa)	T(°C)	H(%)	E_s(GPa)
30	8	22,47	60	20	14,85
30	12	19,42	120	16	16,92
30	20	15,21	140	16	16,72
60	8	17,24	225	0	9,89
60	12	17,69			
60	20	10,58			
100	8	13,33			
225	0	8,03			

No caso dos aglomerados de madeira existem alguns trabalhos sobre a influência das condições ambientais nas propriedades mecânicas, mas referem-se exclusivamente às propriedades importantes para a seu desempenho nas condições em serviço, nomeadamente o módulo de elasticidade à flexão (Susuki e Saito, 1986; Bodig e Jayne, 1982). A temperatura poderá afectar bastante as propriedades elásticas. A resistência à compressão de um aglomerado de partículas de densidade média poderá variar de 5 MPa a 20 °C a 0,5 MPa a 100 °C (Kollmann *et al.*, 1975).

Para a compressão nas condições de fabrico, os únicos dados que existem foram obtidos experimentalmente por Harless *et al.* (1987) para colchões de aglomerados de partículas, uma vez que os dados da tabela 4.1.6 se referem às condições de temperatura e humidade ambiente. A partir de experiências de compressão de colchões de partículas de pinho Weimouth (*Pinus strobus*), sem cola, Harless *et al.* (1987) apresentam dados tensão-deformação para quatro temperaturas dos pratos (ver figura 4.1.5).

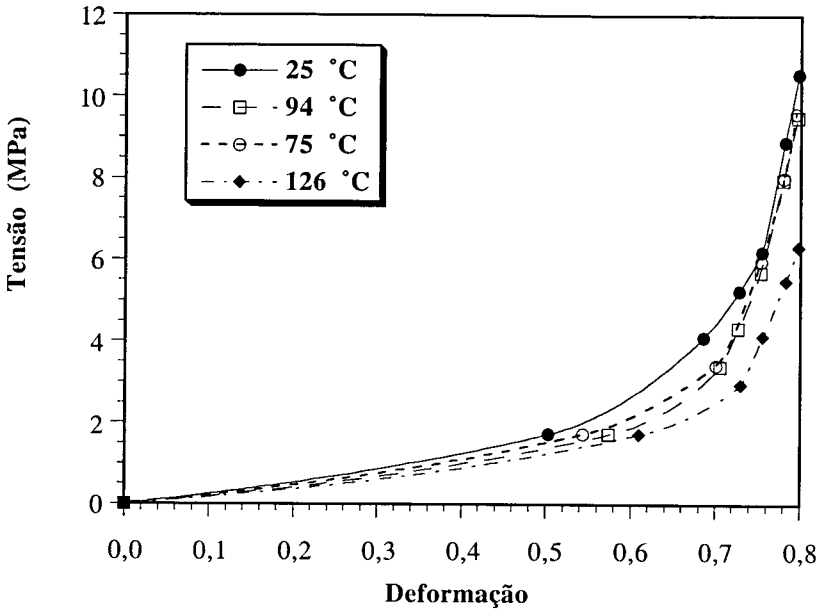


Figura 4.1.5: Dados de tensão-deformação dum colchão de partículas de madeira, obtidos experimentalmente numa prensa laboratorial a 4 temperaturas dos pratos (Harless *et al.*, 1987).

1.4.3 Propriedades elásticas do compósito

Para estimar o módulo de elasticidade dos compósitos, a abordagem mais corrente de todas as teorias dos compósitos é a conhecida "lei das misturas" (Agarwal e Broutman, 1990). Existem duas formas para a lei das misturas. A primeira é uma lei de misturas longitudinal, válida para o caso em que uma carga uniaxial é aplicada paralelamente ao eixo longitudinal das fibras. Esta lei é deduzida partindo de dois pressupostos: a deformação longitudinal é a mesma em cada constituinte e a força que actua no compósito é igual à soma das forças que actuam na fibra e na matriz. Obtém-se a seguinte expressão:

$$\frac{d\sigma_c}{d\varepsilon} = \frac{d\sigma_f}{d\varepsilon} V_f + \frac{d\sigma_m}{d\varepsilon} V_m \qquad (4.1.17)$$

σ_f -tensão aplicada à fibra
σ_m -tensão aplicada à matriz
V_f -fracção volúmica de fibra
V_m -fracção volúmica de matriz

Admitindo comportamento elástico linear, as derivadas da tensão em ordem à deformação são constantes e podem ser substituídas pelos módulos de elasticidade correspondentes. Neste caso, a lei das misturas é dada por:

$$E_c = V_f E_f + V_m E_m \tag{4.1.18}$$

E_c -módulo de elasticidade do compósito
E_f -módulo de elasticidade da fibra
E_m -módulo elasticidade da matriz

A segunda é uma lei das misturas transversal, válida para o caso em que a tensão é aplicada perpendicularmente ao eixo longitudinal das fibras, sendo portanto derivada considerando que a deformação total no compósito é igual à soma das deformações em cada um dos componentes:

$$\frac{1}{E_c} = \frac{V_f}{E_f} + \frac{V_m}{E_m} \tag{4.1.19}$$

Para deduzir as leis das misturas foram consideradas várias hipóteses, tais como a adesão perfeita na interface dos materiais, comportamento elástico do material, ausência de tensão residual, isotropia das fibras e da matriz e perfeito alinhamento das fibras. Numa tentativa de aproximação à realidade foram propostas outras equações, baseadas na lei das misturas que incluem factores de correcção (Agarwal e Broutman, 1990; Ward e Hadley, 1993). É o caso por exemplo do modelo semi-empírico de Halpin-Tsai (1969) que leva em conta as descontinuidades da fibra, através de um factor que depende da geometria da fibra, da geometria do empacotamento e da direcção de solicitação (Agarwal e Broutman, 1990). A equação de Halpin-Tsai é dada por:

$$E_c = E_m \frac{1 + \xi \eta V_f}{1 - \eta V_f}$$

$$\text{sendo } \eta = \frac{E_f / E_m - 1}{E_f / E_m + \xi} \tag{4.1.20}$$

Na direcção longitudinal $\xi = 2l/d$, em que l é a largura e d é o diâmetro da fibra. Para a direcção transversal, Halpin-Tsai sugeriu que, para fibras com secção transversal circular ou quadrada, ξ é igual a 2. Esta equação pode ser aplicada também a compósitos de fibras curtas alinhadas. Sálmen e de Ruvo (1985) usaram esta equação para prever o módulo de elasticidade da fibra de madeira a partir dos módulos de elasticidade da celulose, lenhina e hemiceluloses.

Shaler e Blankenhorn (1990) utilizaram a lei das misturas transversal e longitudinal, assim como as equações de Halpin-Tsai longitudinal e transversal, para prever o módulo de elasticidade de aglomerados de partículas orientadas (*oriented flakeboard*), conjuntamente com as propriedades medidas ou estimadas da madeira e da resina. A modelização foi realizada em duas etapas: na primeira consideraram a resina como matriz e a madeira como fibra; na segunda consideraram a resina e a madeira como matriz e o ar como fibra. Para verificarem o modelo compararam as previsões com os valores do módulo de elasticidade medidos paralelamente e perpendicularmente à direcção de alinhamento das partículas em amostras de duas espécies de madeira, quatro teores de resina e três densidades. As melhores correlações foram obtidas usando a equação de Halpin-Tsai longitudinal nas duas etapas.

A lei das misturas foi modificada por Cox (1952) para o caso dos compósitos reforçados. A equação de Cox inclui um factor de correcção do comprimento (η_l) e permite prever o módulo de elasticidade de um compósito de fibras curtas, alinhadas unidirecionalmente, solicitado paralelamente às fibras. Esta equação inclui um factor de correcção do comprimento (η_l):

$$E_c = \eta_l V_f E_f + V_m E_m \qquad (4.1.21)$$

$$\text{onde } \eta_l = 1 - \left[\frac{\tanh(\beta l/2)}{\beta l/2}\right] \text{ e } \beta = \sqrt{\frac{2G_m}{E_f r^2 \ln(R/r)}}$$

G_m -módulo de corte da matriz
L -comprimento da fibra
$2R$ -distância entre fibras
r -raio da fibra

Este modelo parte do princípio que a deformação do compósito pode ser modelizada considerando que a fibra está embebida num cilindro de matriz de raio R.

Mundy e Bonfield (1996) utilizaram esta abordagem para prever o módulo de elasticidade de um aglomerado de partículas (*chipboard*) de pinho silvestre (*Pinus sylvestris*) e resina ureia-formaldeído. Estes autores verificaram que comparado com os compósitos de fibras convencionais, o aglomerado de partículas tem uma fracção de fibras (partículas de madeira) mais elevada e o seu módulo de elasticidade é semelhante ao da resina, o que pode resultar numa concentração das tensões principalmente na resina (matriz) e não nas partículas. Concluíram que o valor previsto (541 MPa) está razoavelmente de acordo com o valor obtido experimentalmente (744 MPa), desde que se admita que as fibras estão alinhadas paralelamente à direcção de solicitação e que a geometria é cilíndrica.

Para o MDF não existem referências sobre a previsão das propriedades mecânicas a partir de modelos. De qualquer forma, mesmo para outro tipo de aglomerados, são escassas as informações sobre as propriedades elásticas em compressão. Na tabela 4.1.6 apresentam-se alguns valores do módulo de elasticidade à compressão para diversos tipos de produtos à base de madeira, que permitem ter uma ideia sobre a ordem de grandeza desta propriedade. Estes valores são apenas indicativos, dada a variação desta propriedade com as condições ambientais, a grande variabilidade da madeira e a grande diversidade de produtos existentes.

Tabela 4.1.6: Módulo de elasticidade em compressão para a madeira e derivados.

Compósito à base de madeira	**Módulo de elasticidade em compressão (MPa)**	**Referências**
Choupo americano (anidro)	Long. 4900 Radial 840 Tang. 440	Renaud *et al.* (1996b)
Abeto Douglas (12 %)	Long. 12338 Radial 958 Tang. 806	Palka (1973)
Aglomerado de fibras: placas brandas	200-900	Bodig e Jayne, 1982
Aglomerado de fibras: placas duras	2800-5500	Bodig e Jayne, 1982
Aglomerado de partículas (*flakeboard*)	65-100	Kollmann *et al.*, 1975

1.4.4 Propriedades viscoelásticas da madeira

A madeira é um material viscoelástico pois, de acordo com as condições de temperatura, humidade e tempo, pode apresentar as propriedades de um fluido viscoso ou de um sólido elástico. Este comportamento está relacionado com a presença dos polímeros que constituem a parede celular que são a lenhina e as hemiceluloses amorfas e a celulose parcialmente cristalina. Num polímero amorfo, a evolução do módulo de elasticidade com a temperatura passa por três etapas que correspondem a modificações da estrutura molecular do polímero e ao movimento das macromoléculas ensarilhadas:

-Para baixas temperaturas (zona vítrea) o módulo de elasticidade é elevado e varia pouco com a temperatura;

-À temperatura próxima da temperatura de transição vítrea (T_g) o módulo diminui fortemente e o polímero comporta-se como um sólido viscoelástico, sendo tanto mais sensível aos efeitos do tempo, quanto maior for a temperatura;

-Para temperaturas elevadas o módulo de elasticidade é bastante mais baixo, mantendo-se estável (zona elastomérica).

-A temperaturas muito elevadas, alguns polímeros (termoplásticos) apresentam escoamento viscoso. No caso da madeira é mais provável que ocorra degradação antes de apresentar uma zona viscosa.

As hemiceluloses são essencialmente polímeros lineares, enquanto que a lenhina é um polímero tridimensional moderadamente ramificado e portanto apresenta uma T_g mais elevada. A influência da humidade na temperatura de transição vítrea dos polímeros da madeira *in situ* tem sido bastante estudada (Wolcott *et al.*, 1990). A água é um plastificante destes polímeros diminuindo a sua T_g. No estado anidro, a T_g da celulose amorfa é de 220 °C, das hemiceluloses é de cerca 170 °C e da lenhina cerca de 200 °C (Back, 1987).

A T_g da madeira é difícil de avaliar. Para além dos 20 % de humidade, a lenhina e as hemiceluloses apresentam T_g inferiores a 50 °C. Contudo, dado que as hemiceluloses e a celulose são mais higroscópicas do que a lenhina, a 15 % de humidade da madeira, as hemiceluloses e a celulose terão teores de humidade de cerca de 25 % e a humidade da lenhina será de cerca de 13 % (Felix, 1990). Kelley *et al.* (1987) propuseram a utilização da equação de Kwei, derivada para misturas de polímeros com elevadas interacções (Hale e Bair, 1997), para estimar a variação da T_g da lenhina e das hemiceluloses com o teor de humidade da madeira:

$$T_g = \frac{W_1 T_{g1} + k W_2 T_{g2}}{W_1 + k W_2} + q W_1 W_2 \qquad (4.1.22)$$

W -fracção mássica (índice 1-madeira; índice 2-água)

k -parâmetro ajustável (igual a 10 para a lenhina; 2 para a água)

q -parâmetro ajustável (igual a 585 para a lenhina; 355 para as hemiceluloses)

T_g -temperatura de transição vítrea (200 para os polímeros da madeira; -137 para a água)

Apesar dos resultados desta equação não serem consistentes com os de outros autores, Wolcott *et al.* (1990) utilizaram-na para estimar a variação de T_g-T com o tempo durante a prensagem de aglomerados de partículas e relacioná-la com o perfil de densidades vertical. Consideraram a T_g da lenhina, pois esta transição domina o comportamento deste tipo de aglomerado. Concluíram que as diferenças observadas nos perfis de densidade são consistentes com as diferenças observadas em T_g-T no interior e nas faces, excepto para as condições de prensagem em que a temperatura da placa é inferior à T_g da lenhina durante períodos em que seria de prever uma elevada densificação. Portanto, esta análise não será adequada quando a

lenhina está no estado vítreo durante as etapas de fecho da prensa e a etapa de relaxação transiente.

No caso do MDF, as fibras ou feixes de fibras resultantes da refinação termo-mecânica (processo Asplund) têm camadas superficiais relativamente ricas em lenhina rígida. Uma refinação mais severa produziria uma maior separação das fibras por cisão da lamela mediana, rica em lenhina, expondo uma maior quantidade de celulose e hemicelulose da parede secundária. Portanto, excluindo a presença da resina, este polímero terá um efeito dominante sobre o comportamento do material.

As propriedades viscoelásticas do MDF têm consequências importantes para o ciclo de prensagem. A forma como as fibras se deformam quando são comprimidas depende do estado do material. Quando as hemiceluloses e a lenhina estão na zona vítrea, há maior probabilidade de haver fracturas, pois os polímeros da madeira estão quebradiços. Por outro lado, quando a temperatura da madeira está acima da T_g de ambos os polímeros amorfos, podem ocorrer grandes deformações sem ocorrer fracturas (Wolcott *et al.*, 1990). Consequentemente, o comportamento viscoelástico vai afectar também a criação de um perfil de densidades e a estabilidade dimensional. O *spring-back* depende de alguma maneira do colapso das paredes celulares e da extensão da relaxação das tensões. Se não houver fractura das paredes, estas vão exercer uma força que vai fazer com que, após a relaxação inicial, seja necessário aumentar a pressão para manter a prensa fechada. A estabilidade dimensional do produto final também será afectada, uma vez que a resposta viscoelástica do material é função da história da tensão.

1.4.5 Factores que afectam as propriedades viscoelásticas da madeira

A análise que foi feita em relação à variação do módulo de elasticidade com a temperatura dos polímeros amorfos pode ser feita de forma equivalente para o comportamento à fluência e relaxação, a partir dos diagramas do logaritmo da complacência à fluência ou do módulo de relaxação em função do logaritmo do tempo ou da frequência. De acordo com o princípio de equivalência tempo-temperatura, a variação no escala de tempo é similar à variação numa escala de temperatura, observando-se as diversas regiões: vítrea, viscoelástica, elastomérica e viscosa. Por exemplo o módulo de relaxação diminui desde a zona vítrea, em que é independente do tempo até à zona elastomérica, onde se mantém constante, se não houver escoamento viscoso. O tempo de relaxação é definido no meio da zona de transição ou viscoelástica tal como a T_g.

Temperatura

Embora a teoria da viscoelasticidade não tenha em conta a dependência da temperatura existe uma relação entre a temperatura e o tempo. Essa relação empírica designa-se por princípio da sobreposição tempo-temperatura (TTS) e baseia-se no facto das curvas, que representam as propriedades viscoelásticas de um dado material, determinadas a várias temperaturas, terem formas similares (Hale e Bair, 1997). Quando se representa por exemplo o logaritmo do módulo de relaxação em função do logaritmo do tempo (ou da frequência) as curvas podem ser sobrepostas fazendo um deslocamento horizontal. Williams, Landel e Ferry (1955) verificaram que este factor de deslocamento (a_T) era idêntico para todos os polímeros amorfos e obtiveram a conhecida equação de WLF, que foi deduzida com base na teoria do volume livre. A forma da equação WLF é a seguinte:

$$\log a_T = \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \tag{4.1.23}$$

em que C_1 e C_2 são constantes e T_0 é a temperatura de referência. Para a maioria dos polímeros amorfos C_1=-17,44 °C e C_2=51,6 °C quando a temperatura de referência usada é a temperatura de transição vítrea (T_g). Inicialmente pensou-se que esta equação cobria a gama de temperaturas entre T_g e T_g+100°C, mas mais tarde foi demonstrado que a equação é válida, pelo menos numa zona limitada abaixo da T_g (Chartoff, 1997).

Outra equação empírica usada considerando o princípio de sobreposição tempo-temperatura é a equação de Arrhenius, que é usada para processos activados termicamente. A utilização destas equações para o comportamento viscoelástico tem vantagens práticas, pois permite medir por exemplo a deformação de fluência ao fim de 60 anos e a 25 °C realizando um ensaio de fluência de 5 dias a 75 °C (Felix,1990).

A equação de WLF pode ser usada para relacionar os tempos de relaxação com a temperatura. Como foi visto anteriormente o tempo de relaxação pode ser calculado como $\zeta=\mu/E$, em que μ é a viscosidade de um amortecedor e E o módulo de uma mola. Desprezando a variação do módulo de elasticidade com a temperatura comparada com a variação da viscosidade, obtém-se:

$$\log \mu_T = \log \mu_{T_g} + \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \tag{4.1.24}$$

A equação de WLF prevê correctamente o comportamento do material no estado elastomérico e a equação de Arrhenius descreve adequadamente a resposta do material abaixo da T_g (Drozdov, 1998).

Humidade

Para a madeira e para muitos compósitos, a humidade adsorvida tem um efeito mais pronunciado sobre as propriedades reológicas como a fluência ou a relaxação das tensões do que sobre a resposta elástica. Além disso, verifica-se que o comportamento reológico da madeira e dos compósitos apresenta histerese, ou seja as respostas a uma tensão imposta não são coincidentes durante a adsorção e durante a dessorção. Portanto, a resposta da madeira a ciclos de humidade e submetida a tensões constantes ou variáveis pode ser bastante complexa, mas na prática tem uma importância fundamental, uma vez que tem como consequência uma diminuição da sua resistência.

Este comportamento induzido pela humidade, que se pode denominar higro-mecânico (*mechano-sorptive*) tem sido objecto de diversos trabalhos experimentais, que dizem respeito não só à madeira (Ranta-Maunus, 1975) como aos seus derivados (Dinwoodie *et al.*, 1990). Contudo, mesmo do ponto de vista académico haverá muito trabalho ainda a fazer, pois os resultados desses trabalhos são por vezes contraditórios. Os trabalhos mais relevantes apresentam modelos para prever a deformação da madeira durante a secagem (Salin, 1992; Mårtensson, 1994; Wu e Milota, 1994; Svensson, 1996; Mårtensson e Svensson, 1997). A abordagem é semelhante e a deformação total da madeira é considerada como a soma de várias componentes: a deformação elástica (instantânea), a deformação de fluência viscoelástica (dependente do tempo), a deformação de retracção (variação dimensional devido à perda de humidade abaixo do ponto de saturação das fibras) e a deformação higro-mecânica. A deformação higro-mecânica representa a interacção entre a tensão e a variação da humidade e normalmente pode ser expressa pela equação (Salin, 1992; Wu e Milota, 1994):

$$\frac{\partial \varepsilon_H}{\partial t} = k_H \sigma \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} \tag{4.1.25}$$

em que k_H é o coeficiente higro-mecânico do material. Para calcular a fluência na madeira, Hanhijärvi (1995) considerou um modelo de Maxwell generalizado, acrescentanto a cada elemento de Maxwell um novo elemento para representar o comportamento higro-mecânico.

No caso da secagem em que os níveis de solicitação são relativamente baixos, este efeito é dominante sobre os todos os outros. No caso da prensagem dos aglomerados de madeira, este efeito poderá ter alguma importância, sobretudo na fase de relaxação assimptótica. À medida

que o colchão seca, as tensões residuais têm tendência a ficarem bloqueadas no material, uma vez que a relaxação das tensões tenderá a aumentar e portanto o nível de tensão residual terá tendência a diminuir, assim como a possibilidade de haver inversão das deformações (Bolton *et al.*, 1989).

1.4.6 Propriedades reológicas da resina UF

a. Viscosidade

Durante a síntese de uma resina termoendurecível, a viscosidade é uma função do crescimento de tamanho molecular e por consequência o seu aumento é um índice do avanço da polimerização. A medição da viscosidade constitui um meio de controlar as reacções.

Durante a utilização, a viscosidade está ligada directamente ou indirectamente aos movimentos do adesivo para a formação da interface entre o adesivo e o substracto. O estabelecimento da ligação depende por um lado das propriedades de superfície do substracto, da temperatura e da pressão imposta e por outro lado da fluidez do adesivo. A penetração do adesivo é controlada pelo tamanho das moléculas e pela tensão superficial, pelo que a viscosidade é um indicador importante. Apesar da sua importância, a bibliografia relativa a esta propriedade e ao comportamento reológico dos adesivos para madeira é bastante limitada, sobretudo no caso das resinas UF.

Após a colagem, devido à molhagem e penetração da água, o adesivo perde a sua fluidez e torna-se muito viscoso. Enquanto que a medição da viscosidade das resinas líquidas é bastante simples e realizada segundo os métodos convencionais, a medição da viscosidade após a colagem torna-se portanto difícil ou mesmo impossível. O plastómetro de placas paralelas permite medir a viscosidade de materiais muito viscosos. Neste aparelho, o material é comprimido a pressão constante entre duas placas paralelas, o que exige que o material tenha uma viscosidade bastante elevada. O TMA (*Thermal Mechanical Analyzer*) pode ser utilizado como um microplastómetro de placas (Prime, 1997). Utilizando este aparelho, Yin (1994) mediu a viscosidade das resinas UF entre duas placas de madeira, em função da temperatura. O objectivo era o estudo da cura de compósitos *Triply*, fabricados a partir de lamelas de madeira aglutinadas por uma resina de UF ou MUF. Contudo, a diminuição rápida da viscosidade antes da policondensação origina uma diminuição da espessura da junta, que acrescida à variação dimensional da madeira, conduz a erros elevados na medição da viscosidade.

No caso dos polímeros termoendurecíveis como as resinas UF, a viscosidade não depende só da temperatura, mas também do avanço da reacção e portanto não será adequada a

utilização da equação WLF. Bloeche (1978) propôs a seguinte equação, puramente empírica, para a variação da viscosidade com o tempo (t) e a temperatura (T) no caso de uma resina epoxi:

$$\mu = \mu_\infty \exp\left[\frac{\Delta E_\mu}{\Re T} + t K_\infty \exp\left(-\frac{\Delta E_k}{\Re T}\right)\right] \tag{4.1.26}$$

em que μ é a viscosidade no instante t durante a polimerização, ΔE_μ e ΔE_k são respectivamente, as energias de activação do escoamento viscoso e do endurecimento. μ_∞ e K_∞ são constantes para o polímero considerado.

No estudo da cura de compósitos termoendurecíveis, têm sido utilizadas equações similares à equação 4.1.26 (Frank-Susich *et al.*, 1993), como por exemplo (Hojjati e Hoa, 1993; Tzeng e Loos, 1993):

$$\mu = \mu_\infty \exp\left[\frac{\Delta E_\mu}{\Re T} + d\alpha\right] \tag{4.1.27}$$

em que d é uma constante e α é o grau de cura. Os parâmetros destas equações são determinados a partir de dados experimentais. É de salientar que estas equações não têm valor preditivo para além das condições da experiência.

Tendo em conta o processo de adição da resina à fibra no fabrico do MDF e a secagem posterior, esta propriedade não terá tanta importância como no fabrico de contraplacado ou de aglomerado de partículas.

b. Propriedades viscoelásticas

A evolução das propriedades viscoelásticas com a temperatura de um polímero termoendurecível é distinta da de um polímero amorfo ou parcialmente cristalino. À medida que a reacção de polimerização avança, um adesivo termoendurecível passa por duas modificações críticas: a gelificação e a vitrificação. A gelificação corresponde à formação incipiente de uma rede infinita e a resina passa a poder sustentar tensões. A vitrificação ocorre se a T_g da mistura reaccional exceder a temperatura de cura. Os efeitos elásticos tornam-se cada vez mais importantes à medida que o adesivo passa do estado líquido ao estado sólido. Paralelamente, desenvolve-se a resistência mecânica da junta. Este aumento não é forçosamente linear com o avanço da policondensação (Geimer e Christiansen, 1994), nem com a evolução da viscoelasticidade do filme adesivo devido às interacções entre o adesivo e a madeira (Pillar, 1966). Portanto a determinação das propriedades reológicas e a sua correlação com propriedades moleculares, decorrentes do estudo cinético da cura da resina, será bastante

importante para a descrição das propriedades mecânicas do compósito madeira-resina em estado transiente.

Todos os métodos referidos anteriormente para o estudo da cura das resinas, quer no estado líquido (instantes iniciais da cura), quer no estado sólido, não conseguem diferenciar as extensões de cadeia durante as reacções de reticulação. Contrariamente, a DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*) consegue determinar a variação da resposta mecânica durante a cura da resina. Esta variação é um resultado mais directo da reticulação molecular que ocorre durante a cura da resina (Christiansen *et al.*, 1993). Outros métodos que se utilizam na determinação das propriedades viscoelásticas das resinas termoendurecíveis são a TMA (*Thermal Mechanical Analysis*) e a TBA (*Torsional Braid Analysis*).

Num teste por DMA, a amostra é sujeita a uma deformação sinusoidal e simultaneamente é medida a resposta em tensão. Num sistema em que se verifica comportamento viscoelástico linear, quando se atinge o equilíbrio, a tensão e a deformação variam sinusoidalmente, mas desfasados. Obtém-se um módulo de elasticidade ou de rigidez complexo do material (Hon, 1994):

$$E^* = E' + i\,E'' \qquad \text{ou} \qquad G^* = G' + i\,G'' \tag{4.1.28}$$

onde E' (ou G') é a parte real ou de ganho do módulo dinâmico (*storage modulus*) e E'' (ou G'') é a parte imaginária ou de perda do módulo dinâmico (*loss modulus*). O módulo de ganho define a energia armazenada no sistema devido à deformação (resposta elástica) e o módulo de perda define a dissipação de energia (resposta viscosa) (Ward e Hadley, 1993). A razão entre os dois módulos descreve a dissipação viscosa e este parâmetro corresponde ao amortecimento do material:

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'} \qquad \text{ou} \qquad \tan\delta = \frac{G''}{G'} \tag{4.1.29}$$

Um pico em *tan* δ é frequentemente usado para designar a temperatura ou o instante em que ocorre uma transição no material. O factor de perda *tan* δ atinge um valor máximo quando a resina termoendurecível gelifica ou vitrifica. O módulo dinâmico para os polímeros depende fortemente da temperatura e da frequência nas zonas de transição. Os valores G' e G'' são progressivamente afectados pelo amolecimento térmico e a reticulação. O módulo de ganho G' é baixo enquanto o adesivo se mantém no estado líquido. O aumento do módulo manifesta-se quando o adesivo passa a borracha e depois ao estado vítreo.

Esta técnica tem sido utilizada para quantificar a extensão da cura, a temperatura elevada, de resinas fenólicas (Myers *et al.*, 1991; Kim *et al*, 1991; Peng e Rield, 1994). Christiansen *et al.* (1993) usaram a área abaixo da curva *tan* δ para avaliar empiricamente a velocidade de cura mecânica de resinas fenólicas. Paralelamente, usaram a área abaixo do pico exotérmico do termograma obtido em DSC para avaliar a velocidade de cura química. Nestas experiências as amostras foram preparadas por impregnação de um filtro de fibra de vidro pela resina a estudar. Geimer e Christiansen (1994) relacionaram a cura química e mecânica com o desenvolvimento da resistência interna de aglomerados de partículas nas condições presentes na prensagem por injecção de vapor. So e Rudin (1990) utilizaram como amostra um compósito madeira em pó e resina PF, e recomendaram a DMA para o estudo do grau de cura dos compósitos madeira-resina. Os resultados obtidos reflectem a afinidade resina-substracto e o grau de cura da resina. Myers *et al.* (1991) chamaram à atenção para o problema da evaporação da água durante a DMA, que não conseguiram evitar com o instrumento usado e configuração da amostra. Estes autores acreditam que a cura incompleta (comparada com a cura química observada por DSC) desenvolvida na DMA é uma consequência da perda de humidade e portanto da perda da mobilidade molecular e plastificação.

No caso das resinas UF, não existem muitas referências sobre o comportamento viscoelástico. Ebewele (1995) utilizaram a DSC e a DMA para estudarem o melhoramento das resinas UF devido a modificações com aminas flexíveis di e tri-funcionais. Concluíram que a incorporação de ureia produz modificações estruturais que podem ou não reduzir a velocidade de cura. Contudo, estas modificações aparentemente interferem com as ligações de hidrogénio e produzem suficiente flexibilidade molecular para atrasar a vitrificação e promover uma melhor cura e melhores propriedades.

A TBA é um método dinâmico que segue o mesmo princípio da DMA. Um analisador deste tipo consiste num pêndulo de torsão em que é usada uma amostra sob a forma de um cordão (*braid*) de multifilamentos de vidro, impregnado com o polímero (Kroswitz, 1990). Utilizando a TBA em adesivos PF, MUF e PRF, Steiner e Warren (1981) mostraram que a evolução do módulo de ganho G' é relativamente simples, enquanto que o módulo de perda G'' é bastante complicado. G' passa por três etapas que correspondem a três estados: líquido viscoso, borracha e vidro. Permanece quase constante para baixa temperatura. A uma dada temperatura (na vizinhança de 100 °C em função das condições experimentais) aumenta rapidamente, atingindo um patamar. A baixa temperatura, G'' aumenta e diminui irregularmente, o que foi atribuído à combinação de dois factores: evaporação e subida da temperatura. O primeiro tende a diminuir o efeito viscoso e o segundo tende a aumentá-lo. Mais tarde, os mesmos autores utilizaram a mesma técnica para caracterizar o comportamento

reológico de uma resina UF durante os primeiros estádios do endurecimento. A curva da rigidez em função da temperatura e do tempo apresenta um ligeiro aumento, de seguida uma protuberância e depois um aumento rápido. Estes investigadores apresentaram três hipóteses para explicar este fenómeno:

-retracção do adesivo devido à perda de água;

-modificação da estrutura do gel para um estado mais fluido;

-formação inicial de uma rede heterogénea devido à precipitação das partículas coloidais.

Tomita *et al.* (1994) aplicaram esta técnica para comparar os processos de cura e as propriedades térmicas de resinas cocondensadas de fenol-ureia-formaldeído. A partir da determinação experimental dos tempos de gelificação e aplicando a equação de Arrhenius, determinaram as energias de activação aparente da gelificação para cada tipo de resina, tendo obtido 32,9 kcal/mol para a resina UF (Ohyama *et al.*, 1995). Este tipo de informação servirá apenas como termo de comparação da reactividade das resinas originais e da resina cocondensada.

A TMA permite seguir a deformação de uma amostra sujeita a diferentes tipos de esforços mecânicos estáticos (penetração de uma sonda, tracção, flexão) em função da temperatura. Yin (1994, 1995) estudou a evolução do módulo de elasticidade à flexão de lamelas de madeira de pinho marítimo coladas com um adesivos de UF, MUF e PMUF. Verificou que o módulo de elasticidade da madeira diminuía com a temperatura devido ao amolecimento da lenhina, mas esta diminuição era pequena comparada com a do adesivo. Na verdade, o módulo de elasticidade à flexão de uma lamela de pinho anidra diminuía linearmente com a temperatura, desde 7000 MPa 25 °C até 5600 MPa a 200 °C. Em contrapartida o módulo de elasticidade da resina UF aumentava significativamente, desde praticamente zero no estado líquido até um valor da ordem dos 1000 MPa no estado sólido.

O módulo de elasticidade do compósito madeira-UF varia desde 1000 a 5000 MPa. Este aumento do módulo de elasticidade aparente do compósito verificado deve-se essencialmente à policondensação da resina. Contudo, foi observado um atraso deste aumento em relação ao avanço da policondensação (grau de conversão determinado por DSC). Portanto, existem outros fenómenos físicos, como a evaporação da água, que podem interferir. A relação entre a resistência mecânica do compósito e a reacção de policondensação é um assunto que carece de um estudo mais aprofundado.

1.4.7 Propriedades viscoelásticas do compósito

Os parâmetros viscoelásticos dos modelos podem ser determinados a partir dos dados obtidos em experiências de fluência e relaxação. Infelizmente, no caso dos compósitos à base de madeira a literatura sobre o comportamento do material à fluência ou relaxação não é muito vasta, mesmo para o produto final e nas condições de serviço destes materiais. Destaca-se o trabalho de Dinwoodie e os seus colaboradores, que estudaram o comportamento à flexão a longo prazo de aglomerados de partículas fabricados com resinas UF, MUF e PF, para várias condições de temperatura e humidade (Pierce e Dinwoodie, 1977; Pierce *et al.*, 1979; Dinwoodie *et al.*, 1981; Dinwoodie *et al.*, 1984; Pierce *et al.*, 1986).

Um processo alternativo é o estudo dinâmico do material. A DMA será potencialmente o método mais indicado para seguir a cura do compósito fibra de madeira-resina UF a temperatura elevada e determinar as propriedades reológicas. Será importante estabelecer uma correlação entre as propriedades reológicas medidas para a cura isotérmica a várias temperaturas (nomeadamente o módulo de elasticidade e de rigidez) e as propriedades moleculares previstas pelo modelo cinético. Contudo, subsistem problemas para efectuar as análises em atmosfera controlada. Estas experiências não fornecem informação suficiente para prever o comportamento do sistema num processo de cura real.

No caso do MDF, a descrição das propriedades mecânicas do compósito madeira-resina em tempo real é muito importante para compreender o comportamento reológico do sistema. Um desafio importante seria a estimação das propriedades mecânicas em contínuo através duma técnica vibracional o que nunca foi realizado. Para isso, seria necessário adaptar uma prensa laboratorial de forma a possibilitar a imposição duma força de perturbação cíclica durante a cura e simultaneamente, a medição em tempo real da temperatura, humidade, pressão do gás, força e espessura. Este tipo de prensa permitiria a medição de pelo menos dois parâmetros. Outra possibilidade mais fácil de realizar mecanicamente foi proposta por Dooling *et al.* (1997) e consiste na aplicação sucessiva de três modelos matemáticos aos dados experimentais de fluência de forma a gerar o espectro de relaxação discreto.



2. MODELO MECÂNICO

2.1 Descrição dos modelos macromecânicos

2.1.1 Comportamento elástico

Numa primeira abordagem, desenvolveu-se um modelo mecânico partindo do pressuposto que o colchão tem comportamento elástico. Este modelo não será representativo do comportamento mecânico do colchão durante todo o ciclo de prensagem, mas antes da fase de fecho da prensa, que é suficientemente rápida para se admitir que a relaxação das tensões não será importante. Por outro lado, servirá também para testar as diversas abordagens para calcular as propriedades mecânicas locais. O modelo só descreve o comportamento mecânico e não inclui directamente a transferência de massa e calor. As condições de temperatura, teor de humidade, humidade relativa e pressão do gás são estimadas usando os resultados das simulações do modelo tridimensional de transferência de massa e calor. Considera-se também a influência da cura da resina nas propriedades elásticas. O colchão é modelizado para três dimensões, embora se considere que o colchão apenas se deforma na direcção da espessura, como resultado da tensão de compressão aplicada, desprezando-se as deformações horizontais. Como foi referido no capítulo I, no início do ciclo de prensagem é aplicada ao colchão uma pressão máxima até se atingir a espessura desejada, ou seja é realizado um controlo de posição. Por esta razão, optou-se por fazer uma perturbação na espessura total do colchão (ou deformação total) e observar a resposta na tensão de prensagem.

Na construção deste modelo mecânico foram consideradas as seguintes hipóteses:

a. o modelo é pseudo-tridimensional;

b. a consolidação do colchão faz-se apenas na direcção vertical, devido à compressão; desprezam-se as deformações laterais;

c. comportamento elástico durante todo o ciclo de prensagem em todo o colchão;

d. as condições de temperatura, humidade, humidade relativa e pressão do gás são estimadas usando os resultados das simulações do modelo tridimensional de transferência de massa e calor;

e. as propriedades mecânicas (módulos de elasticidade) em determinada posição do colchão dependem da temperatura, do teor de humidade, da densidade e do avanço da reacção de cura da resina.

f. perturbação na deformação, uma vez que durante o fecho da prensa é feito um controlo de posição.

No modelo mecânico, as novas variáveis dependentes são a distância vertical (z), a tensão de compressão do colchão, o módulo de elasticidade global e a deformação local. As equações que descrevem a consolidação unidimensional são: uma equação para calcular o módulo de elasticidade global a partir dos módulos de elasticidade de cada elemento (ou volume de controlo), uma equação que relaciona a posição vertical com a deformação e a lei de Hooke para calcular a tensão de compressão global. A deformação de cada elemento é calculada também aplicando a lei de Hooke.

Tal como no modelo tridimensional de massa e calor, assume-se também simetria geométrica. Consideram-se três planos de simetria: um plano horizontal, paralelo à superfície do colchão e dois planos verticais, paralelos aos bordos. Na figura 4.2.1 representa-se esquematicamente um oitavo da placa. Teoricamente, esta consideração não afecta os resultados do modelo mecânico, uma vez que neste capítulo apenas se vão considerar as deformações na direcção da espessura (eixo dos zz). Na prática, como se vão utilizar os resultados das simulações do modelo 3D de transferência de massa e calor, é obrigatório fazer-se esta consideração se se pretender obter os perfis horizontais de alguma propriedade mecânica. Por outro lado, a escrita das equações do modelo mecânico a três dimensões facilita depois a construção do modelo mecânico integrado, que incluirá a transferência de massa e calor e a cinética de cura da resina. Na realidade a modelização do comportamento mecânico só será realizada a duas dimensões, como se o colchão fosse constituído por uma única coluna.

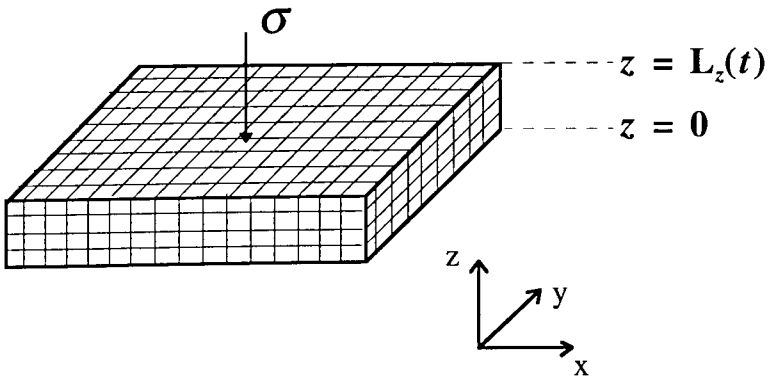


Figura 4.2.1: Representação esquemática do modelo mecânico do colchão em compressão (N_xxN_yxN_z volumes de controlo).

Foi usada uma abordagem numérica semelhante à descrita no capítulo II ou seja as variáveis são discretizadas no espaço usando volumes de controlo. Portanto, considerou-se um oitavo do colchão dividido em N_xxN_y colunas, cada uma comportando N_z camadas, o que perfaz N_xxN_yxN_z volumes de controlo (ver figura 4.2.2.)

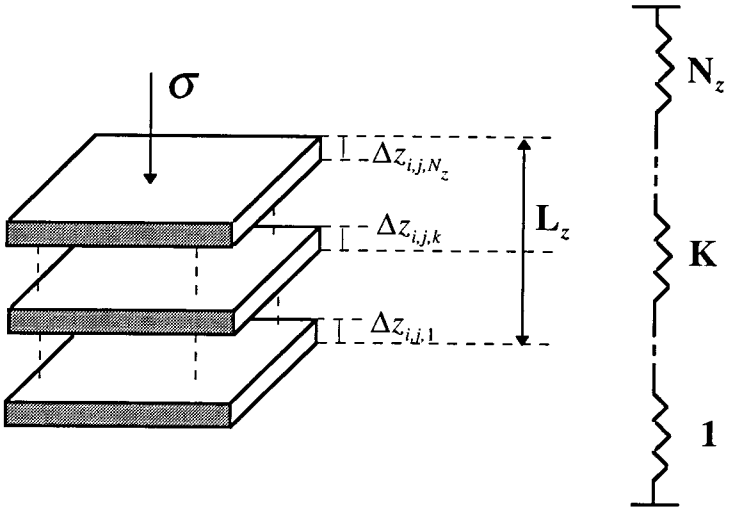


Figura 4.2.2: Representação esquemática de uma coluna do colchão com N_z camadas.

Admitindo comportamento linear elástico para o colchão, a tensão de compressão global instantânea sobre o compósito é calculada usando a lei de Hooke:

$$\sigma_T = \langle E \rangle \varepsilon_T \tag{4.2.1}$$

em que $\langle E \rangle$ é o módulo de elasticidade global e ε_T a deformação total do colchão.

Supondo que é aplicada uma tensão de compressão uniforme à placa na direcção z, numa dada coluna ij, a tensão será a mesma em cada camada:

$$\sigma_{i,j,1} = \sigma_{i,j,k} = \sigma_{i,j,N_z} \tag{4.2.2}$$

A espessura total da coluna ij será igual à soma das espessuras de todas as camadas. Uma vez que a área de cada volume de controlo é a mesma, a deformação total da coluna ij será:

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{i,j,1}\frac{\Delta z_0}{L_{z0}} + \ldots + \varepsilon_{i,j,k}\frac{\Delta z_0}{L_{z0}} + \ldots + \varepsilon_{i,j,N_z}\frac{\Delta z_0}{L_{z0}} \tag{4.2.3}$$

em que Δz_0 é a espessura de referência que é igual para todas as camadas e L_{z0} a espessura total de referência da coluna (semi-espessura da placa).

Admitindo comportamento linear elástico, será válida a lei de Hooke em cada volume de controlo:

$$\sigma_{i,j,k} = E_{i,j,k}\,\varepsilon_{i,j,k} \tag{4.2.4}$$

e o módulo de elasticidade da coluna ij poderá ser calculado usando a expressão:

$$E_{ij} = \frac{L_{z0}}{\Delta z_0}\frac{1}{\sum_{k=1}^{N_z}\frac{1}{E_{i,j,k}}} \tag{4.2.5}$$

Considerando que todas as colunas se deformam igualmente, o módulo de elasticidade médio da placa será calculado como a média dos módulos de elasticidade de todas as colunas ij:

$$\boxed{\langle E\rangle = \frac{1}{N_x N_y}\sum_{ij} E_{ij}} \tag{4.2.6}$$

Antes de se apresentarem as equações de balanço do modelo, apresentam-se as diversas variáveis e propriedades físicas adimensionalizadas e normalizadas. Devido à compressão à qual o colchão está sujeito, a sua espessura vai variar ao longo do tempo de prensagem e portanto a variável espacial z vai variar no tempo. De forma a fixar o domínio de integração no espaço, adoptou-se a transformação de Landau (1950). Esta transformação tem sido usada na secagem de materiais que sofrem inchamento ou retracção, como resultado da variação do teor de humidade (Viollaz e Suarez, 1984; Viollaz e Suarez, 1985).

$$Z = \frac{z}{L_z(t)} \tag{4.2.7}$$

A semi-espessura (L_z) do colchão é adimensionalizada pela semi-espessura inicial. O tempo é normalizado pelo tempo do ciclo de prensagem. A espessura de cada elemento é adimensionalizada pela espessura inicial que é igual para todos os elementos.

$$L_z = \frac{L_z}{L_{z0}} \qquad \theta = \frac{t}{\tau}$$

$$\Delta Z_{i,j,k} = \frac{\Delta z_{i,j,k}}{L_z\,L_{z0}} \qquad \Delta Z_0 = \frac{\Delta z_0}{L_{z0}} = \frac{1}{N_z}$$

$$\sigma_T = \frac{\sigma_T}{\sigma_{T0}} \qquad E_{i,j,k} = \frac{E_{i,j,k}}{E_0}$$

em que σ_{T0} é a tensão compressiva global de referência e E_0 é o módulo de elasticidade de referência. Define-se ainda um número adimensional elástico que representa o inverso da deformação de referência:

$$Ho = \frac{E_0}{\sigma_0}$$

A deformação total do colchão e de cada camada podem ser calculadas usando as seguintes expressões:

$$\varepsilon = \frac{L_z}{L_{z0}} - 1 = L_z - 1 \tag{4.2.8}$$

$$\varepsilon_{i,j,k} = \frac{\Delta z_{i,j,k}}{\Delta z_0} - 1 = \frac{\Delta Z_{i,j,k} L_z}{\Delta Z_0} - 1 \tag{4.2.9}$$

A distribuição das deformações no colchão vai depender da compressibilidade de cada elemento. Para ser possível calcular a posição de cada ponto, é necessário conhecer-se a deformação desse elemento e dos elementos que se situam na mesma coluna.

Relação entre a variável espacial z e a deformação de cada elemento

Na figura 4.2.3 apresenta-se a grelha de discretização na direcção da espessura da placa, sendo N_z o número de pontos considerados nessa direcção e Δz a espessura do volume de controlo.

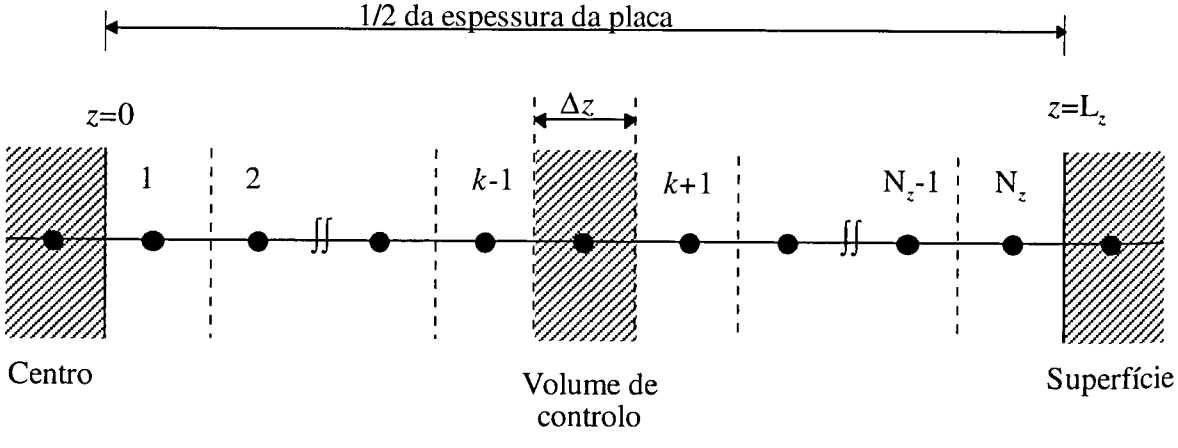


Figura 4.2.3: Grelha de discretização na direcção da espessura da placa, N_z é número de pontos considerados nessa direcção e Δz é a espessura do volume de controlo.

Numa dada coluna *ij*, a espessura da camada *k* é dada por:

$$\Delta z_{i,j,k} = 2\left(z_{i,j,k} - \sum_{l=1}^{k-1} \Delta z_{i,j,l} \right) \tag{4.2.10}$$

A deformação da camada K pode ser calculada usando:

$$\varepsilon_{i,j,k} = 2\frac{z_{i,j,k}}{\Delta z_0} - 1 - 2\left[\sum_{l=1}^{k-1} \left(\varepsilon_{i,j,l} + 1 \right) \right] \tag{4.2.11}$$

Pode-se então escrever:

$$z_{i,j,k} = \frac{\Delta z_0}{2}\left(\varepsilon_{i,j,k} + 2\sum_{l=1}^{k-1} \varepsilon_{i,j,l} + 2k - 1 \right) \tag{4.2.12}$$

Equações do modelo

Considerando que o colchão tem comportamento elástico, a velocidade de deformação é proporcional à velocidade de tensão global (Lewis *et al.*, 1979) e portanto pode escrever-se:

$$\frac{\partial \sigma_T}{\partial t} = \langle \mathrm{E} \rangle \frac{\partial \varepsilon_T}{\partial t} \tag{4.2.13}$$

Adimensionalizando as variáveis, obtém-se as seguintes equações:

$$\frac{\partial \sigma_T}{\partial \theta} = Ho \langle E \rangle \frac{\partial L_z}{\partial \theta} \tag{4.2.14}$$

$$\langle E \rangle = \frac{1}{\mathrm{N}_x \, \mathrm{N}_y} \sum_{ij} E_{ij} \tag{4.2.15}$$

$$E_{ij} = \frac{1}{\Delta Z_0} \frac{1}{\sum_{k=1}^{N_z} \frac{1}{E_{i,j,k}}} \tag{4.2.16}$$

CI $\sigma_T = 0$

$$L_z(\theta) = 1 \tag{4.2.17}$$

Derivando a equação 4.2.12 em ordem ao tempo obtém-se a equação 4.2.18. Combinando as equações 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.4 e derivando em ordem ao tempo, obtém-se a equação 4.2.19:

$$\frac{\partial Z_{i,j,k}}{\partial \theta} = \frac{\Delta Z_0}{2L_z}\left(\frac{\partial \varepsilon_{i,j,k}}{\partial \theta} + 2\sum_{l=1}^{k-1} \frac{\partial \varepsilon_{i,j,k}}{\partial \theta} \right) - \frac{Z_{i,j,k}}{L_z} \frac{\partial L_z}{\partial \theta} \tag{4.2.18}$$

$$\frac{\partial \varepsilon_{i,j,k}}{\partial \theta} = \frac{1}{Ho\, E_{i,j,k}} \frac{\partial \sigma_T}{\partial \theta} \tag{4.2.19}$$

CI $$Z_{i,j,k} = \frac{\mathrm{K} - 0{,}5}{\mathrm{N}_z}$$

$$\varepsilon_{i,j,k} = 0 \tag{4.2.20}$$

Cálculo da distribuição de densidades no colchão

A massa específica em qualquer volume de controlo pode ser calculada efectuando um balanço material. Considerando que a massa de matéria sólida constante em cada volume de controlo, o balanço material dará:

$$\rho_c = \rho_{c0} \frac{\Delta z_0}{\Delta z} \tag{4.2.21}$$

em que ρ_{c0} é a massa específica de referência, Δz é espessura do volume de controlo e Δz_0 é a espessura de referência.

Adimensionalizando, obtém-se:

$$\rho_{ci,j,k} = \frac{\Delta Z_0}{\Delta Z_{i,j,k}\, L_z} \tag{4.2.22}$$

com:

$$\Delta Z_{i,j,k} = 2\left(Z_{i,j,k} - \sum_{l=1}^{k-1} \Delta Z_{i,j,l} \right) \tag{4.2.23}$$

2.1.2 Comportamento viscoelástico

Na fase B (figura 4.1.1) do ciclo de prensagem, a relaxação das tensões torna-se importante e portanto pode-se afirmar que o colchão apresenta comportamento viscoelástico. Para representar este comportamento, optou-se por aplicar o modelo de Maxwell, dada a sua simplicidade (este modelo só exige o conhecimento de dois parâmetros) e o facto de representar bem a relaxação das tensões. As hipóteses consideradas neste modelo são as mesmas que foram descritas para o modelo elástico, excepto as seguintes:

c. comportamento viscoelástico linear durante todo o ciclo de prensagem, em todo o colchão;

e. a componente elástica em determinada posição do colchão depende da temperatura, do teor de humidade, da densidade e do avanço da reacção de cura da resina;

f. a componente viscosa em determinada posição do colchão depende da temperatura, do teor de humidade e do avanço da reacção de cura da resina.

Neste modelo, as equações que descrevem a consolidação unidimensional são: uma equação para calcular a componente elástica global a partir dos módulos de elasticidade de cada elemento (ou volume de controlo) e uma equação para calcular a componente viscosa global a partir das componentes viscosas de cada elemento (ou volume de controlo), uma equação que relaciona a distância vertical e a deformação em cada volume de controlo e finalmente a equação do modelo de Maxwell para calcular a tensão de compressão global. A deformação de cada elemento é calculada também considerando o modelo de Maxwell. Globalmente, cada coluna de N_z camadas é constituída por N_z unidades de Maxwell em série.

No modelo de Maxwell, a deformação total é a soma das deformações associadas aos elementos constituintes (mola e amortecedor), podendo escrever-se:

$$\frac{\partial \varepsilon_T}{\partial t} = \frac{1}{\langle E \rangle}\frac{\partial \sigma_T}{\partial t} + \frac{\sigma_T}{\langle \mu \rangle} \tag{4.2.24}$$

A deformação em cada coluna *ij*, pode ser calculada usando a equação 4.2.3. Derivando em ordem ao tempo, obtém-se:

$$\frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial t} = \frac{\partial \varepsilon_{i,j,1}}{\partial t}\frac{\Delta z_0}{L_{z0}} + \ldots + \frac{\partial \varepsilon_{i,j,k}}{\partial t}\frac{\Delta z_0}{L_{z0}} + \ldots + \frac{\partial \varepsilon_{i,j,N_z}}{\partial t}\frac{\Delta z_0}{L_{z0}} \tag{4.2.25}$$

Admitindo comportamento viscoelástico linear para o colchão e para cada volume de controlo, a deformação pode ser calculada usando a equação 4.2.24. Considerando válido o princípio de sobreposição de Boltzmann, a deformação total pode ser obtida pela adição de todas as contribuições que são portanto independentes e aditivas. Com base neste princípio pode escrever-se:

$$\frac{1}{E_{ij}}\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial t} + \frac{\sigma_{ij}}{\mu_{ij}} = \frac{\Delta z_0}{L_{z0}}\left[\frac{1}{E_{i,j,1}}\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial t} + \frac{\sigma_{ij}}{\mu_{i,j,1}} + \ldots + \frac{1}{E_{i,j,N_z}}\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial t} + \frac{\sigma_{ij}}{\mu_{i,j,N_z}}\right] \tag{4.2.26}$$

sendo,

$$\frac{1}{E_{ij}}\left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial t}\right) = \frac{\Delta z_0}{L_{z0}}\sum_{k=1}^{N_z}\frac{1}{E_{i,j,k}}\left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial t}\right) \tag{4.2.27}$$

$$\frac{1}{\mu_{ij}} = \frac{\Delta z_0}{L_{z0}} \sum_{k=1}^{N_z} \frac{1}{\mu_{i,j,k}} \tag{4.2.28}$$

Tal como o módulo de elasticidade global que foi calculado como a média de todas as colunas, a viscosidade global foi calculada usando a expressão:

$$\langle \mu \rangle = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{ij} \mu_{ij} \tag{4.2.29}$$

A definição das variáveis e propriedades adimensionais é a mesma que no modelo anterior. A componente viscosa adimensional é dada por:

$$\mu = \frac{\mu}{\mu_0} \tag{4.2.30}$$

Define-se ainda um número adimensional viscoelástico:

$$Vi = \frac{E_0 \tau}{\mu_0} \tag{4.2.31}$$

Equações do modelo

As equações do modelo na forma adimensional são as seguintes:

$$\frac{\partial \sigma_T}{\partial \theta} = Ho \langle E \rangle \frac{\partial L_z}{\partial \theta} - Vi \frac{\langle E \rangle}{\langle \mu \rangle} \sigma_T \tag{4.2.32}$$

$$\langle E \rangle = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{ij} E_{ij} \qquad E_{ij} = \frac{1}{\Delta Z_0} \frac{1}{\sum_{k=1}^{N_z} \frac{1}{E_{i,j,k}}} \tag{4.2.33}$$

$$\langle \mu \rangle = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{ij} \mu_{ij} \qquad \mu_{ij} = \frac{1}{\Delta Z_0} \frac{1}{\sum_{k=1}^{N_z} \frac{1}{\mu_{i,j,k}}} \tag{4.2.34}$$

CI $\sigma_T = 0$

$$L_z(\theta) = 1 \tag{4.2.35}$$

Combinando as equações 4.2.24 e 4.2.2 e considerando novamente a equação 4.2.18, obtém-se:

$$\frac{\partial Z_{i,j,k}}{\partial \theta} = \frac{\Delta Z_0}{2L_z}\left(\frac{\partial \varepsilon_{i,j,k}}{\partial \theta} + 2\sum_{l=1}^{k-1}\frac{\partial \varepsilon_{i,j,k}}{\partial \theta}\right) - \frac{Z_{i,j,k}}{L_z}\frac{\partial L_z}{\partial \theta} \qquad (4.2.36)$$

$$\frac{\partial \varepsilon_{i,j,k}}{\partial \theta} = \frac{1}{Ho\,E_{i,j,k}}\frac{\partial \sigma_T}{\partial \theta} + \frac{Vi}{\mathrm{E}_0}\frac{\sigma_T}{\mu_{i,j,k}} \qquad (4.2.37)$$

CI $\qquad Z_{i,j,k} = \dfrac{\mathrm{K} - 0{,}5}{\mathrm{N}_z}$

$$\varepsilon_{i,j,k} = 0 \qquad (4.2.38)$$

2.2 Solução Numérica

Foi seguida a mesma abordagem que no modelo de transferência de massa e calor para o tratamento numérico deste problema. Ambos os modelos mecânicos são descritos basicamente por duas equações diferenciais ordinárias, não envolvendo derivadas espaciais, mas apenas derivadas temporais. O sistema de EDO's resultante foi resolvido usando a biblioteca de funções LSODES, que é um integrador baseado no método de Gear (Hindmarsh, 1983).

A discretização espacial seguiu a abordagem dos volumes ou domínios de controlo. Uma vez que foram admitidos três planos de simetria e que o meio é ortotrópico, a simulação é realizada sobre um oitavo da placa que foi discretizado em 1000 pontos, 10 em cada direcção, igualmente espaçados.

Mesmo desprezando a expansão lateral do colchão, coloca-se o problema de inconsistência das condições fronteira entre volumes adjacentes, que não se deformam igualmente. No entanto, para o problema de simulação que se pretende resolver isto é um falso problema, uma vez que não é incluída directamente a transferência de massa e calor e por outro lado, o colchão é tratado como um modelo pseudo-tridimensional, simulando-se apenas uma coluna constituída de diversas camadas, que são os volumes de controlo.

Os parâmetros da LSODES foram escolhidos de acordo com as instruções do manual, considerando-se um erro relativo de $0{,}125\text{x}10^{-4}$ e um erro absoluto de $0{,}125\text{x}10^{-6}$ (ver cap. II, secção 3.2).

Foi elaborado um programa de computador que vai constituir um ponto de partida para o modelo mecânico integrado. Foram utilizados os resultados do modelo de transferência de massa e calor tridimensional, para simular a variação da temperatura, humidade e pressão do gás. Para interpolar a duas dimensões, os dados da temperatura e do teor de humidade, em função do tempo e da posição (figuras 4.2.4 e 4.2.5), utilizaram-se *splines* cúbicas. Para tal

usou-se o mesmo tratamento matemático, assim como as mesmas subrotinas já descritas na interpolação das isotérmicas de adsorção (ver apêndice). No caso da pressão do gás fez-se um ajuste usando um polinómio de grau 2 (figura 4.2.6).

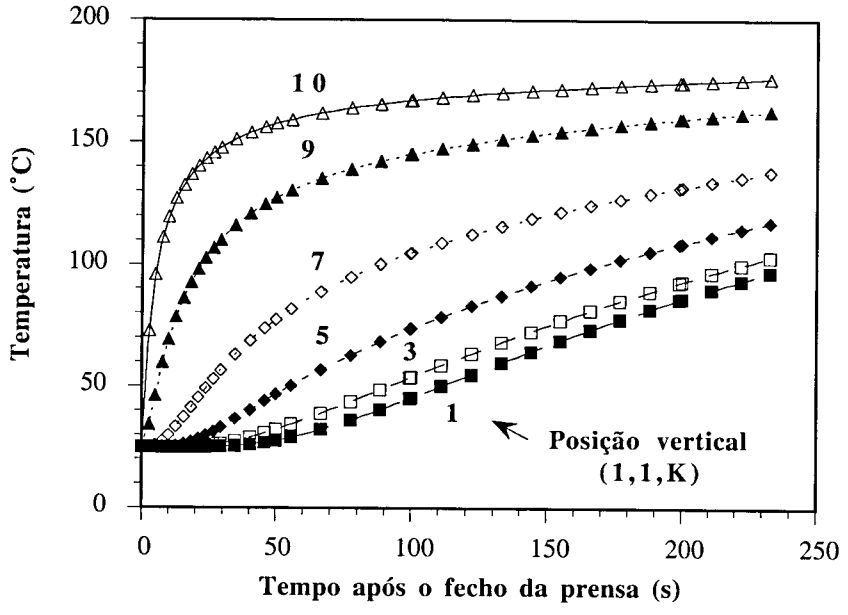


Figura 4.2.4: Ajuste usando *splines* cúbicas dos resultados do modelo 3D de transferência de massa e calor para a temperatura.

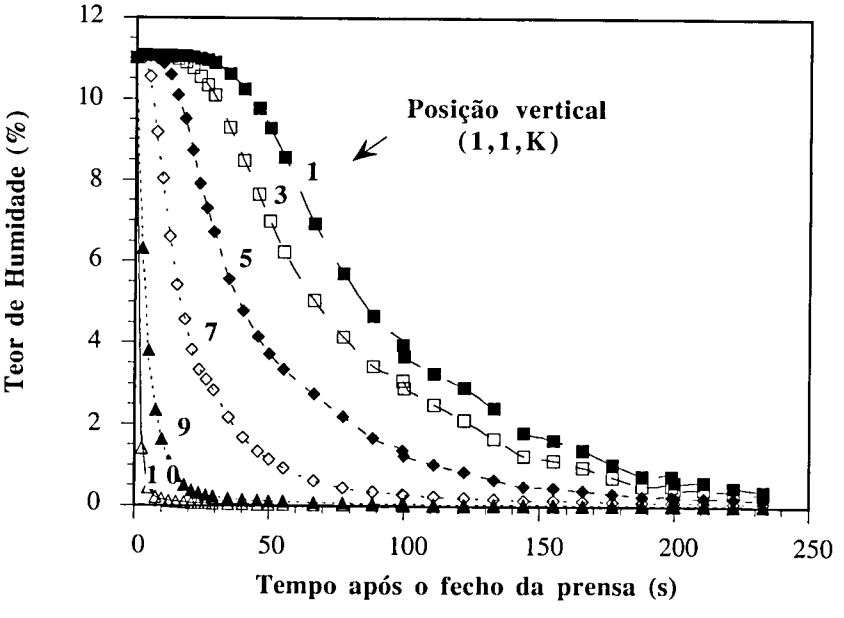


Figura 4.2.5: Ajuste usando *splines* cúbicas dos resultados do modelo 3D de transferência de massa e calor para o teor de humidade.

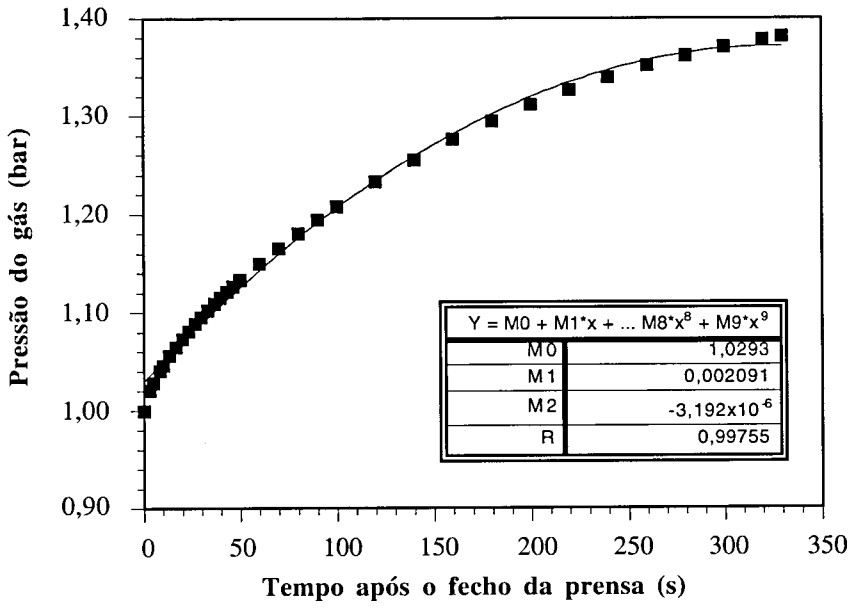


Figura 4.2.6: Ajuste dos resultados do modelo 3D de transferência de massa e calor para a pressão do gás.

O tempo de CPU é bastante variável com os modelos de estimação das diversas propriedades. Para a resolução do modelo elástico o tempo de CPU é inferior ao do modelo viscoelástico, mas ambos são muito inferiores (cerca de 10 vezes) em relação ao modelo de transferência de massa e calor.

2.3 Previsão das propriedades mecânicas: modelos micromecânicos

2.3.1 Módulo de elasticidade do compósito

Para estimar o módulo de elasticidade do compósito, consideraram-se dois modelos micromecânicos, em que é tomada em conta a contribuição dos diversos constituintes do MDF: a fibra de madeira, a resina e o gás (vapor+ar). Na figura 4.2.7 apresenta-se uma representação esquemática da fibra de madeira em corte transversal e os dois modelos propostos para o compósito; num dos modelos consideram-se os três elementos em paralelo e no outro modelo considera-se o sólido composto por fibra e resina em série e o gás em paralelo. Esta contribuição resulta do gás encerrado nos lumens celulares e nos espaços inter-fibras.

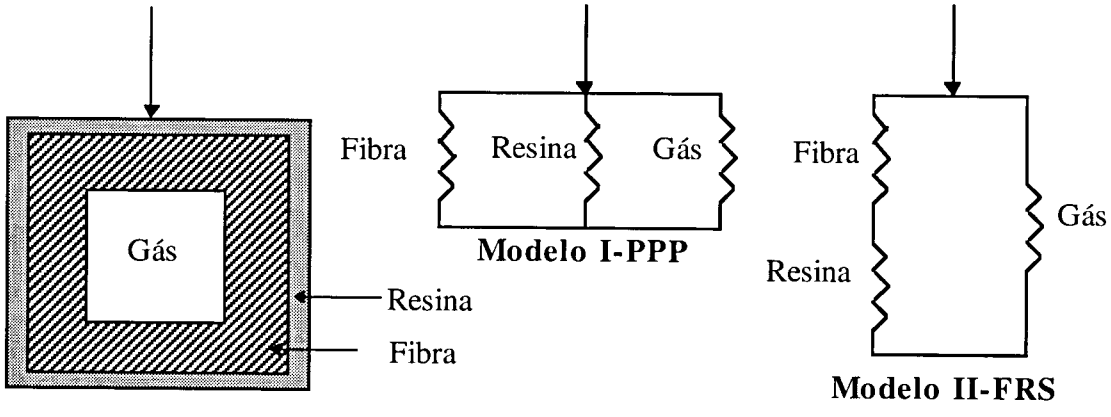


Figura 4.2.7: Modelos micromecânicos para a fibra de MDF.

Sólido (fibra de madeira + resina)

Considerando a fibra e a resina em paralelo (modelo I-PPP) e aplicando a lei das misturas longitudinal (equação 4.1.18) obtém-se:

$$E_s = V_f E_f + V_r E_r \tag{4.2.39}$$

em que E_f e E_r são respectivamente o módulo de elasticidade da fibra de madeira e da resina, e V_f e V_r as fracções volúmicas de fibra e de resina.

Para o modelo II-FRS (fibra e resina em série), o módulo de elasticidade do sólido pode ser obtido através da lei das misturas transversal (equação 4.1.19)

$$\frac{1}{E_s} = \frac{V_f}{E_f} + \frac{V_r}{E_r} \tag{4.2.40}$$

ou através da equação de Halpin-Tsai (equação 4.1.20) transversal:

$$E_s = E_r \frac{1+\xi\eta V_f}{1-\eta V_f}$$

$$\text{sendo } \eta = \frac{E_f/E_r - 1}{E_f/E_r + \xi} \qquad (4.2.41)$$

fazendo ξ igual a 2.

A fracção volúmica da fibra pode ser calculada usando a expressão:

$$V_f = \frac{\rho_s}{\rho_f (1+y_r)} \qquad V_r = 1 - V_f \qquad (4.2.42)$$

onde:

$$\rho_s = \frac{1+y_r}{1/\rho_f + y_r/\rho_r} \qquad (4.2.43)$$

Sendo ρ_f a massa específica da fibra, ρ_r massa específica da resina ureia-formaldeído a 0 % de humidade e y_r o teor de resina do aglomerado expresso em massa de sólidos da resina por massa de fibra seca. Considerando por exemplo os seguintes valores para estas propriedades: ρ_f=900 kg/m^3; ρ_r=1100 kg/m^3 e y_r= 8,5 % obtém-se uma fracção volúmica de fibra de 0,89, que é um valor bastante mais elevado que o observado nos compósitos convencionais em que a fracção volúmica da fibra é da ordem de 0,6. Para um aglomerado de partículas de pinho e resina ureia-formaldeído, Mundy e Bonfield (1996) obtiveram uma fracção volúmica de 0,98.

Gás (ar+vapor)

Para espumas de células fechadas em que o gás ocupa o lúmen celular, Gibson e Ashby (1988) calcularam a contribuição do gás para o módulo, a partir da lei de Boyle, obtendo:

$$E_g = \frac{(1-\rho_c/\rho_s)(1-2\nu)P_0}{(1-\rho_c/\rho_s - \varepsilon(1-2\nu))^2} \qquad (4.2.44)$$

em que P_0 é a pressão inicial do gás e ν é o coeficiente de Poisson, que leva em conta a deformação lateral.

No caso presente o sistema não é fechado, havendo fluxo de gás através do colchão resultante da transferência de massa e calor. Verificou-se nas simulações do capítulo II que o

vapor é produzido mais rapidamente do que é perdido pelos bordos, o que originava um aumento da pressão total do gás. Devido à diminuição de espessura do colchão a pressão do gás irá aumentar ainda mais. Desprezando a deformação lateral, o módulo da elasticidade pode ser calculado usando a expressão:

$$E_g = \frac{P - P_0}{\varepsilon} \tag{4.2.45}$$

sendo P a pressão total do gás e P_0 a pressão inicial.

Compósito (sólido+gás)

O módulo de elasticidade do compósito pode ser calculado usando a lei das misturas longitudinal:

$$E_c = V_s E_s + V_g E_g \tag{4.2.46}$$

em que as fracções volúmicas de sólido e de gás podem ser calculadas por:

$$V_s = \frac{\rho_c}{\rho_s} \qquad V_g = 1 - V_s \tag{4.2.47}$$

sendo ρ_c a massa específica aparente do compósito e ρ_s a massa específica real do sólido.

Considerando as teorias dos materiais celulares segundo a abordagem de Gibson e Ashby (1988) para estimar o módulo de elasticidade do compósito à compressão, pode-se aplicar a equação 4.1.4 para a fase elástica da curva tensão-deformação, que parte do princípio que para a madeira (estrutura tipo "ninho de abelha") o módulo de elasticidade à compressão transversal varia linearmente com o cubo da densidade relativa (eq. 4.1.4). Os diversos modelos dos sólidos celulares (eqs. 4.1.3, 4.1.4, 4.1.7 e 4.1.8) são aplicados pelos diversos autores, considerando que a densidade aparente do material é a densidade inicial do material. Uma vez que durante o ciclo de prensagem as condições de temperatura, humidade, pressão do gás e também de solicitação variam com o tempo, optou-se por corrigir o módulo de elasticidade com a densidade usando a equação proposta por Palka (equação 4.1.14) com p=1 e tomando como valor de referência a densidade inicial. Portanto nas equações que se apresentam de seguida, a densidade do material celular corresponde à densidade actual.

A determinação do módulo de elasticidade do material usando a eq. 4.1.4 não considera a influência da resistência exercida pelo ar. Desprezando a contribuição do ar para o módulo de elasticidade ou seja, fazendo E_g=0 na equação 4.2.46, obtém-se:

$$E_c^* = C_2 E_s \left(\frac{\rho_c}{\rho_s}\right)^3 = E_s^* \frac{\rho_c}{\rho_s} \tag{4.2.48}$$

Substituindo novamente na equação 4.2.46,

$$E_c = C_2 E_s \left(\frac{\rho_c}{\rho_s}\right)^3 + E_g \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_s}\right) \tag{4.2.49}$$

Wolcott *et al.* (1989) verificaram que a constante linear elástica (C_2) diminui com a espessura da amostra, tomando valores desde 1 para amostras de espessura superior a 40 mm até 0,015 para partículas com 0,9 mm de espessura. Lenth e Kamke (1996b) testaram o modelo de Wolcott *et al.* (1989) para prever a curva de tensão-deformação à compressão de colchões de aglomerado de partículas e obtiveram para C_2 um valor de 0,05.

Usando a lei de Hooke modificada (4.1.1), sendo a função $\Phi(\varepsilon)$ obtida pela equação 4.1.3 , a equação 4.2.49 toma a forma:

$$E_c = C_2 E_s \left(\frac{\rho_c}{\rho_s}\right)^3 \Phi(\varepsilon) + E_g \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_s}\right) \tag{4.2.50}$$

Substituindo $\Phi(\varepsilon)$ pela equação 4.1.3 e desprezando a razão de expansão (γ) obtém-se:

$$E_c = \frac{C_3 E_s \left(\frac{\rho_c}{\rho_s}\right)^3}{\varepsilon} \left[\frac{1 - \left(\frac{\rho_c}{\rho_s}\right)^{1/3}}{1 - \left(\frac{\rho_c}{\rho_s} \frac{1}{1 - \varepsilon + \varepsilon_y}\right)^{1/3}} \right]^3 + E_g \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_s}\right) \tag{4.2.51}$$

A função $\Phi(\varepsilon)$ é unitária, quando a deformação é igual à deformação de cedência (ε_y). Como C_3 corresponde à deformação de cedência, para deformações inferiores a C_3 (fase da compressão linear), a função $\Phi(\varepsilon)$ deverá ser 1 para manter a lei de Hooke. Para a compressão de partículas ou de colunas de partículas o valor de C_3 é de cerca de 0,14-0,16 (Wolcott *et al.*, 1989; Dai e Steiner, 1993). No entanto, Wolcott *et al.* (1989) usaram C_3=0,015 para obter o módulo de elasticidade da parede celular das amostras individuais (tabela 4.1.5).

Fibra

O módulo de elasticidade da parede celular da fibra pode ser obtido a partir dos dados de Wolcott *et al.* (1989) (tabela 4.1.5) para várias condições de humidade e temperatura.

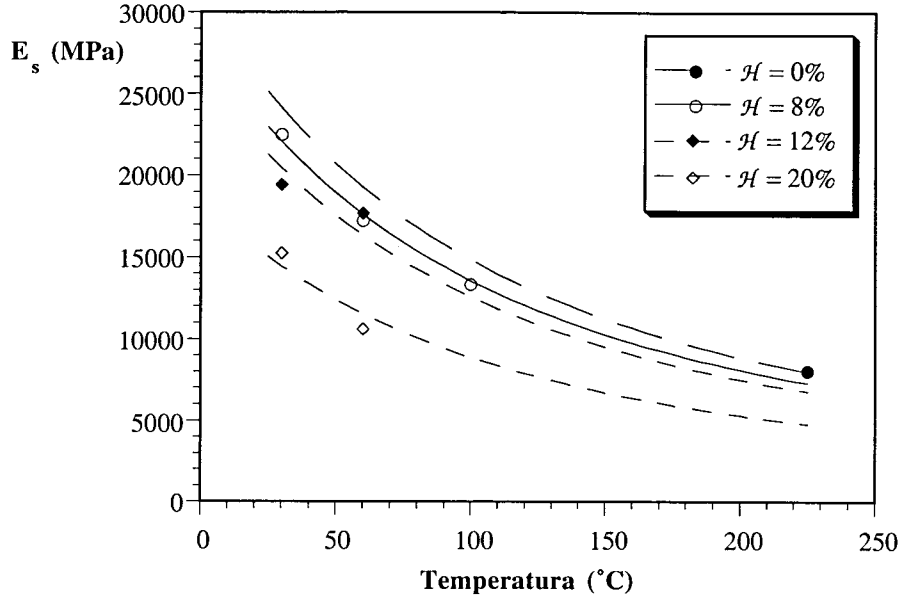


Figura 4.2.8: Ajuste dos dados de Wolcott *et al.* (1989) (tabela 4.1.5) para o módulo de elasticidade da parede celular de amostras de *Liriodendron tulipifera*, para várias temperaturas e teores de humidade.

Embora estes dados sejam escassos, como se pretende apenas obter uma estimativa, ajustou-se a equação seguinte:

$$E_s = E_{s0} \exp\left(-\frac{\beta_T}{T + T_0} + \frac{\beta_H}{\mathcal{H} - \mathcal{H}_0} \right) \tag{4.2.52}$$

em que o módulo de elasticidade da parede celular vem em MPa, T é a temperatura em °C e $\mathcal{H}$ é o teor de humidade. Os valores dos parâmetros são os seguintes:

β_T=-1820 °C
β_H=0,0695
T_0=447 °C
H_0=0,2925
E_{s0}=674 MPa

Os resultados do ajuste podem ser observados na figura 4.2.8.

Em alternativa, foram usadas as curvas de tensão-deformação de um colchão de partículas de madeira sem cola obtidas experimentalmente por Harless *et al.* (1987) a várias temperaturas. Para tal, foi ajustada a lei de Hooke modificada, em que a função $\Phi(\varepsilon)$ usada foi a

obtida por Wolcott *et al.* (1989), segundo as teorias dos sólidos celulares (equações 4.1.1, 4.1.3, 4.1.4 e 4.1.6). Os resultados do ajuste podem ser observados na figura 4.2.9. Foram obtidos os valores para os parâmetros desta equação:

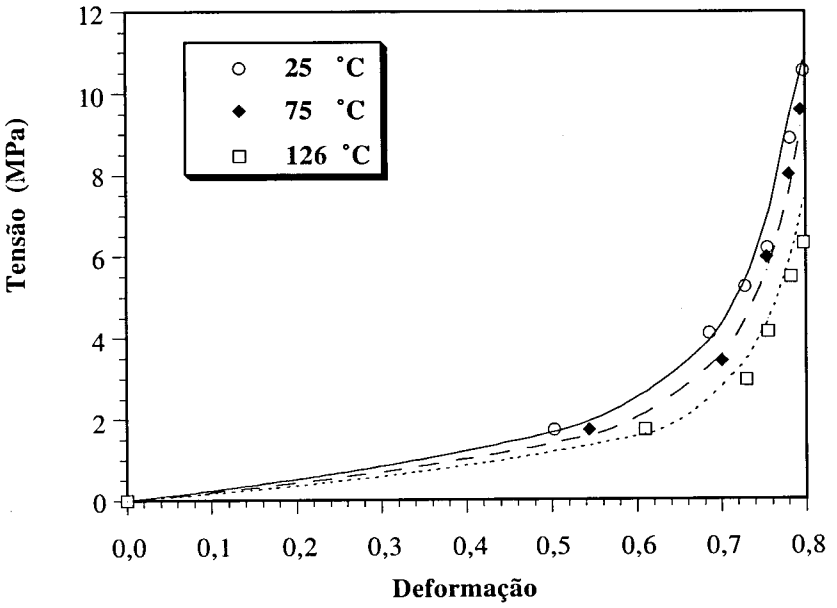


Figura 4.2.9 Resultados do ajuste dos dados experimentais de Harless *et al.* (1987) usando a lei de Hooke modificada, sendo a função $\Phi(\varepsilon)$ prevista por Wolcott *et al.* (1989).

E=6,08-0,02T MPa (T expresso em °C)

γ=0

C_3=0,14

C_2=1

ρ_{rel}=0,195

Resina

Na ausência de dados experimentais para a evolução do módulo de elasticidade da resina com o tempo e a temperatura, optou-se por utilizar os dados de Yin (1994) que foram obtidos num TMA, para duas lamelas de pinho coladas com cola ureia-formaldeído e sujeitas à flexão. Para retirar a influência da variabilidade da madeira, este autor considerou um módulo de elasticidade relativo, normalizando o módulo de elasticidade aparente do compósito madeira-resina:

$$E_{relativo} = \frac{E - E_{min}}{E_{max} - E_{min}} \qquad (4.2.53)$$

que varia entre um mínimo à temperatura ambiente (1000 MPa) e um máximo (5000 MPa) a 200 °C. Considerando que ao fim de certo tempo a velocidade de aumento do módulo relativo é constante e que a constante de velocidade obtida tem uma dependência da temperatura tipo Arrhenius (Yin, 1994; Humphrey e Bolton, 1979), obtém-se uma energia de activação de 66 kJ/mol. Este valor não é muito diferente do obtido por Humphrey e Bolton (1979) para a evolução da resistência à tracção perpendicular às fibras de lamelas de madeira coladas com cola UF. A função contínua que melhor se ajusta aos dados é a seguinte:

$$E_{relativo} = \tanh\left(\exp(AT + B)\, t^{n}\right) \tag{4.2.54}$$

A=0,246789 $s^{-1}K^{-1}$
B=-92,562 s^{-1}
n=3,859114

em que T é a temperatura em K e t é o tempo em min. Na figura 4.2.10 estão patentes os resultados obtidos usando esta equação para calcular a evolução temporal do módulo de elasticidade relativo. Na ausência de dados experimentais, optou-se por usar estes dados para estimar a evolução do módulo de elasticidade da resina em função da temperatura e do tempo de polimerização que pode ser obtido (em MPa) através da seguinte equação:

$$E_r = E_{relativo} \times 1000 \tag{4.2.55}$$

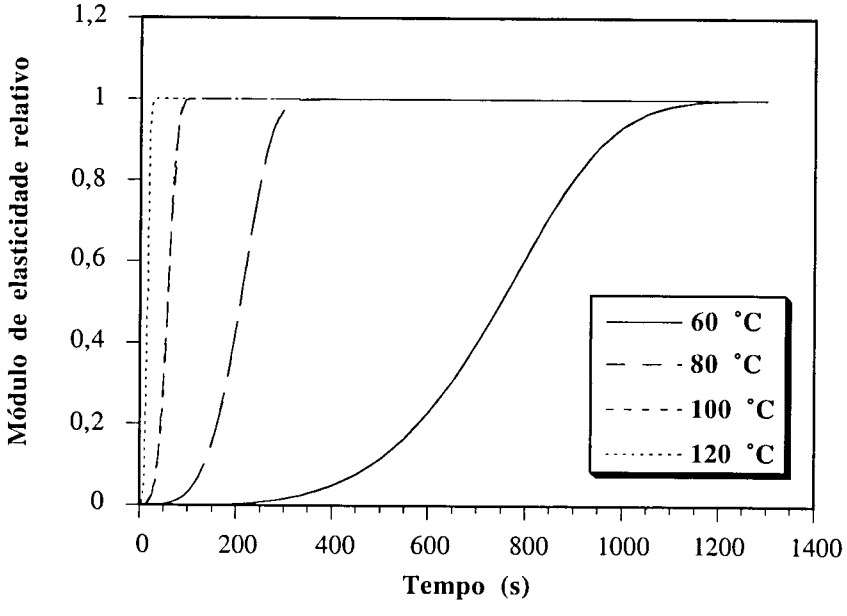


Figura 4.2.10: Evolução temporal do módulo de elasticidade relativo de um compósito de madeira de pinho-resina UF solicitado à flexão (Yin, 1994) a várias temperaturas.

2.3.2 Componente viscosa

Fibra

Considerando que a diferença entre a temperatura do colchão e a temperatura de transição vítrea da lenhina (T_g) é um indicador da deformação e da relaxação das tensões numa determinada posição do colchão, investigou-se a sua evolução na prensagem do MDF, considerando as condições de temperatura e humidade no colchão previstas pelo modelo tridimensional. Como a transição da lenhina é dominante sobre a da celulose e das hemiceluloses e admitindo que devido aos processos de desfibração a sua presença não pode ser desprezada, a T_g da lenhina foi estimada usando a equação (4.1.22). Os resultados de T_g-T ao longo da prensagem para as condições operatórias e propriedades típicas (capítulo II, secção 3.3.1) podem ser observados na figura 4.2.11.

Observando a figura 4.2.11 e considerando que a zona de transição da lenhina corresponde a valores de T_g-T entre -25 e 25 °C (Wolcott *et al.*, 1990), pode afirmar-se que nas condições apresentadas, em nenhum ponto do colchão se atinge a zona de transição da lenhina e portanto todos os polímeros das fibras de madeira estarão no estado vítreo.

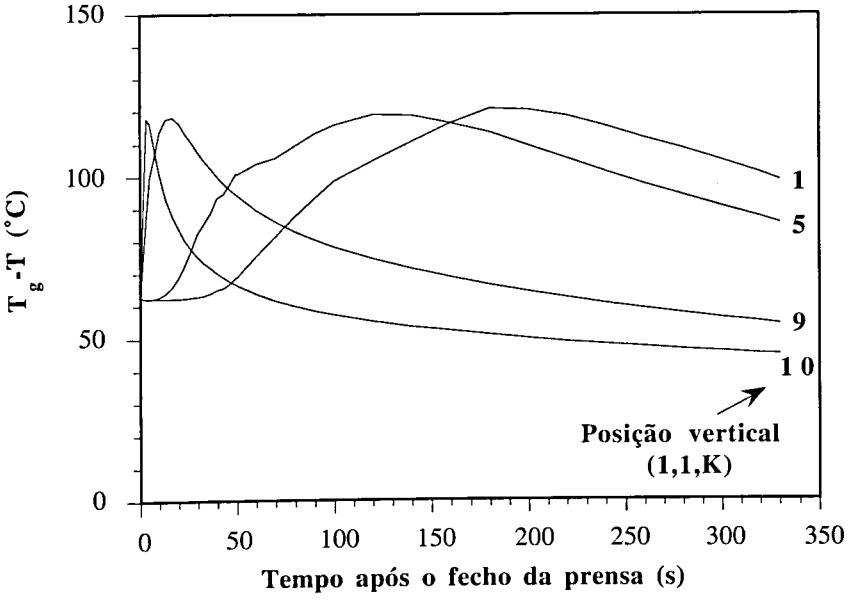


Figura 4.2.11: Evolução da diferença entre a T_g da lenhina e a temperatura no plano central da placa em função do tempo decorrido após o fecho da prensa para várias posições na direcção vertical numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa).

Wolcott *et al.* (1990) verificaram que no caso de um aglomerado de partículas a zona de transição era atingida nas faces do colchão, a temperaturas de prensagem da ordem dos 190 °C e um teor de humidade inicial de 15 %. Em contrapartida, como a madeira das camadas centrais demora mais tempo a secar, a zona de transição era atingida para temperaturas de prensagem mais baixas, da ordem dos 154 °C, para uma humidade inicial também de 15 %.

Uma vez que não se dispõe de dados para a componente viscosa das fibras de madeira e considerando válido o princípio de sobreposição tempo-temperatura, pode aplicar-se a equação de Arrhenius, que geralmente é usada para modelizar o comportamento viscoelástico abaixo da T_g.

Resina

Para a resina UF que é termoendurecível a componente viscosa depende da temperatura e do avanço da polimerização. Pode então ser aplicada uma das equações (4.1.26 e 4.1.27) classicamente utilizadas para compósitos termoendurecíveis.

Compósito

Para estimar a componente viscosa do compósito a partir das componentes viscosas da resina e da fibra pode aplicar-se uma lei das misturas aditiva, que tem sido usada para estimar as funções viscoelásticas no caso de copolímeros ou de misturas de polímeros (Chartoff, 1997).

$$\mu_s = W_f \mu_f + W_r \mu_r \qquad (4.2.56)$$

em que W_f e W_r são as fracções mássicas da fibra e da resina, respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da estrutura interna do MDF

3.1.1 Caracterização macroscópica: perfil vertical de densidades

Na indústria, para caracterizar macroscopicamente o material, é feita uma observação da superfície que serve para avaliar a sua aptidão ao acabamento e é também medido o seu perfil vertical de densidades. Na figura 4.3.1 pode observar-se o perfil de densidades de uma amostra de MDF de 28 mm de espessura medido num densitómetro de raios γ (ensaio realizado na SIAF; ver cap. I). Como foi referido como capítulo I, a massa específica média do MDF varia entre 600 e 850 kg/m^3, mas localmente poderá variar entre 600 e 1000 kg/m^3, sendo maior mais próximo da superfície e menor no interior. Este perfil de densidades é típico de placas de MDF fabricadas pelo processo de prensagem convencional. No entanto, de acordo com as condições de prensagem poderão obter-se perfis diferentes.

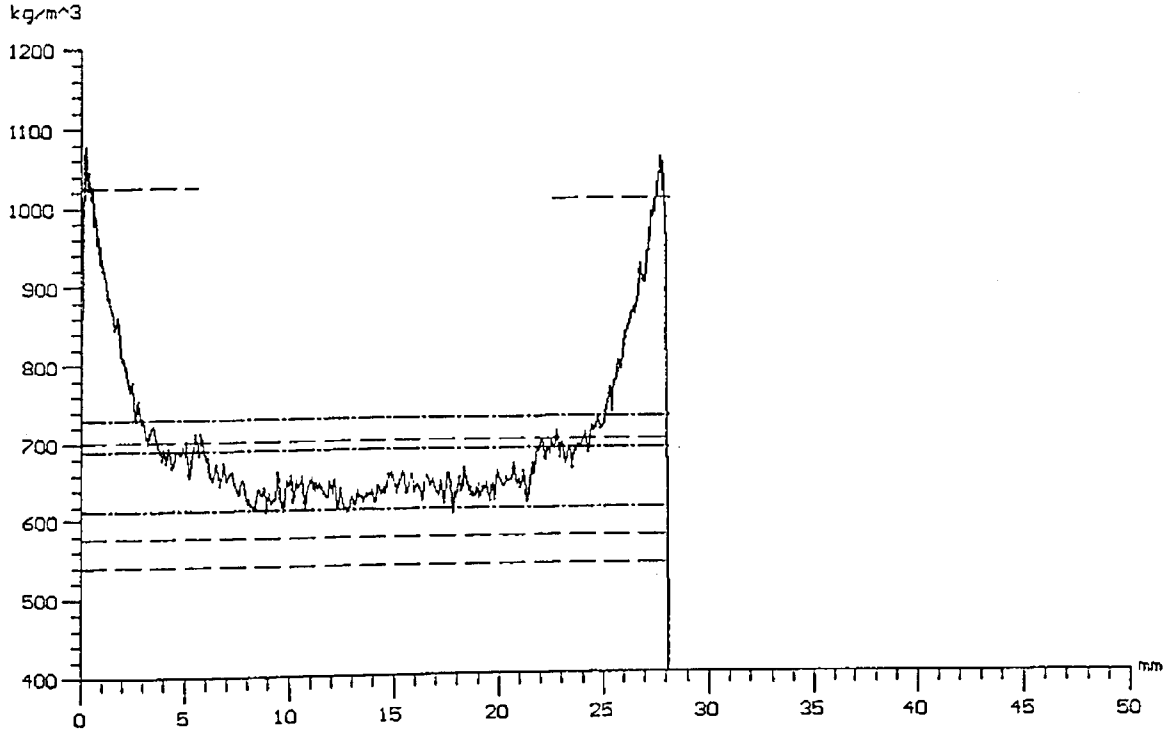


Figura 4.3.1: Perfil de densidades vertical de amostra de MDF com 28 mm de espessura.

O perfil de densidades horizontal não é medido na indústria. No entanto, com o objectivo de verificar a sua homogeneidade é também determinada a densidade média de provetes cortados em locais diferentes da placa. A variação da densidade média admitida numa mesma placa é 7%.

3.1.2 Caracterização microscópica

Para elucidar alguns aspectos da estrutura do MDF foram observadas ao microscópio electrónico de varrimento (M.E.V.) amostras de MDF, de fibras soltas (traqueídos) de *Pinus pinaster* e de resina ureia-formaldeído.

As fibras soltas foram obtidas pelo processo de desfibração descrito no capítulo I e foram retiradas da máquina formadora, tendo portanto já cola adicionada (figuras 4.3.2 e 4.3.3). Nesta amostra, as fibras apresentam-se separadas umas das outras, embora seja visível a existência de agregados de fibras. As paredes encontram-se praticamente intactas, o que significa que a separação entre fibras se produziu ao nível da lamela mediana ou da parede primária. Na figura 4.3.3 são visíveis as pontuações areoladas nas paredes dos traqueídos e na figura 4.3.3 algumas pontuações parecem cobertas por um filme relativamente translúcido, que poderá ser de resina. À primeira vista, parece que a resina se distribui de forma mais ou menos homogénea sobre as fibras.

Na figura 4.3.8 pode observar-se um filme de resina curada a 100 °C. Macroscopicamente, os filmes de resina são transparentes ou ligeiramente translúcidos. Nesta figura podem distinguir-se diferentes planos que podem corresponder a fracturas, uma vez que a resina ureia-formaldeído é muito quebradiça.

Nas figuras 4.3.4 e 4.3.5 podem observar-se as superfícies de ruptura do MDF em testes de tracção perpendicular ao plano (EN 319) (a fractura ocorre paralelamente ao plano da placa) e nas figuras 4.3.6 e 4.3.7 as superfícies de ruptura em testes de flexão (EN 310)(a fractura ocorre transversalmente ao plano da placa). O objectivo destas imagens não era a observação da zona de ruptura do material como o fizeram Butterfield *et al.* (1992), mas principalmente da distribuição e orientação da fibras. Nestas figuras é visível o emaranhado de fibras (traqueídos), fragmentos e feixes de fibras de vários tamanhos. Por outro lado, pode confirmar-se que a maioria das fibras e dos feixes de fibras se orientam aleatoriamente segundo planos horizontais, evidenciando-se o aspecto típico de uma estrutura por camadas (Vara Branco, 1997). Esta estrutura é resultado da operação de formação e sobretudo da prensagem, mas também da diversidade de morfologia e deformação do próprio material, bem como do entrecruzamento, deslizamento e estabelecimento de ligações por pontes de resina. As pontes de resina deverão ocorrer fundamentalmente na zona de intersecção da fibras. Em princípio, dadas as condições de prensagem do MDF, não se deverão formar pontes de lenhina, uma vez que as placas fabricadas sem cola têm resistência mecânica muito baixa (Butterfield *et al.*, 1992).

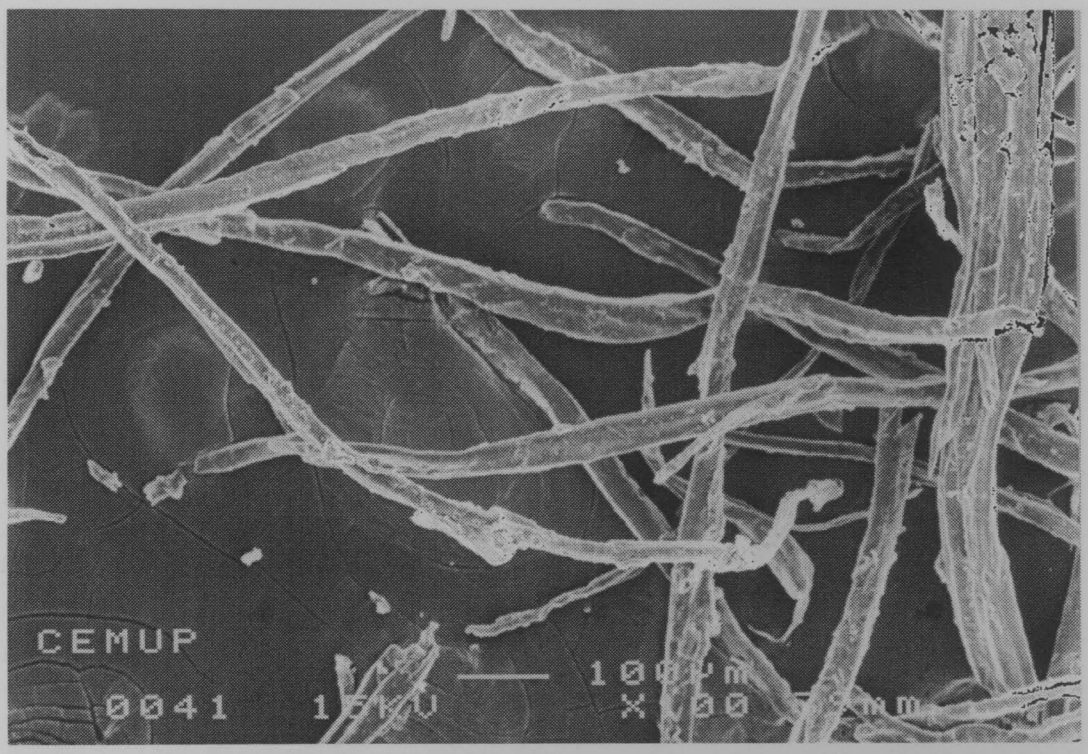


Figura 4.3.2: Fotografia obtida por microscopia electrónica de varrimento de uma amostra de fibras soltas com cola (obtida na máquina formadora) (ampliação 100x).

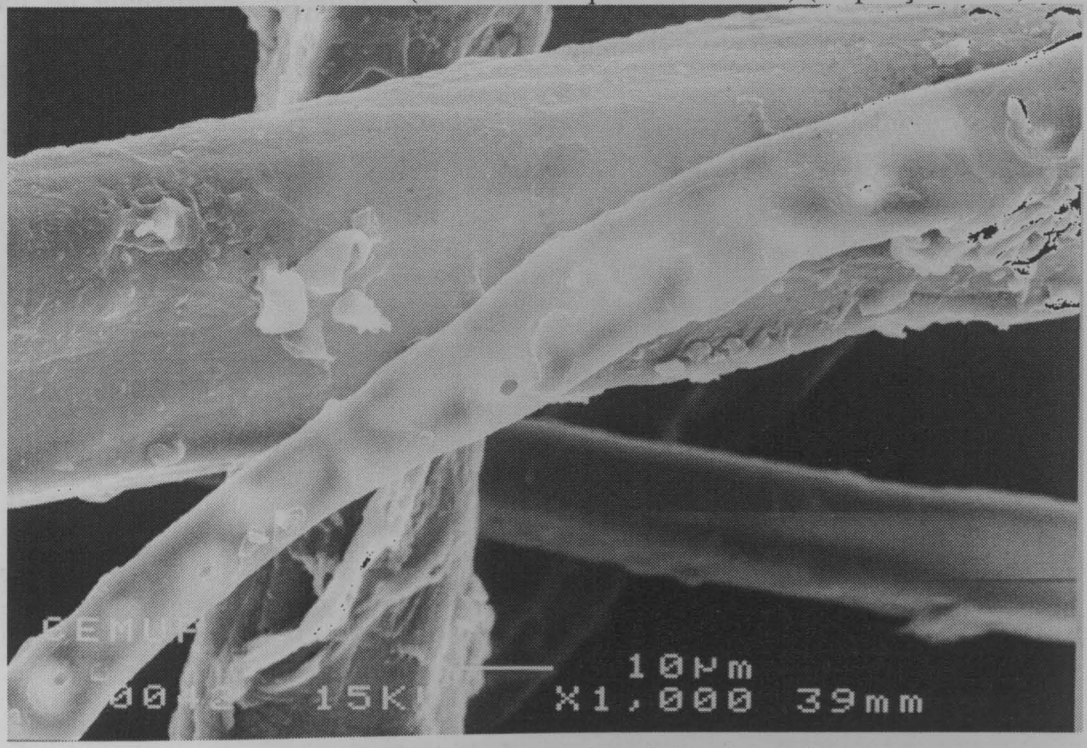


Figura 4.3.3: Fotografia obtida por microscopia electrónica de varrimento de uma amostra de fibras soltas com cola (obtida na máquina formadora) (ampliação 1000x).

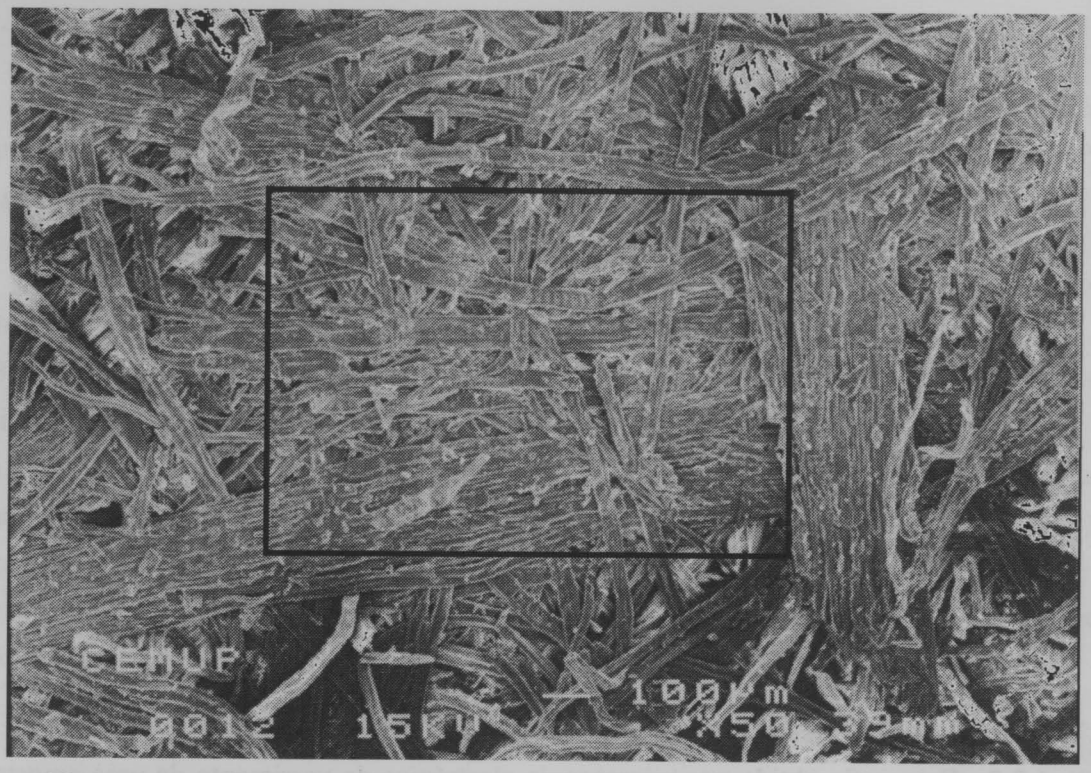


Figura 4.3.4: Fotografia obtida por M.E.V da superfície de ruptura de uma amostra de MDF (segundo um plano paralelo à superfície) submetida a um teste de tracção perpendicular ao plano (ampliação 50x)



Figura 4.3.5: Fotografia obtida por M.E.V da superfície de ruptura de uma amostra de MDF submetida a um teste de tracção perpendicular ao plano (ampliação 100x).



Figura 4.3.6: Fotografia obtida por M.E.V da superfície de ruptura de uma amostra de MDF submetida a um teste de flexão (EN 310) (ampliação 50x).

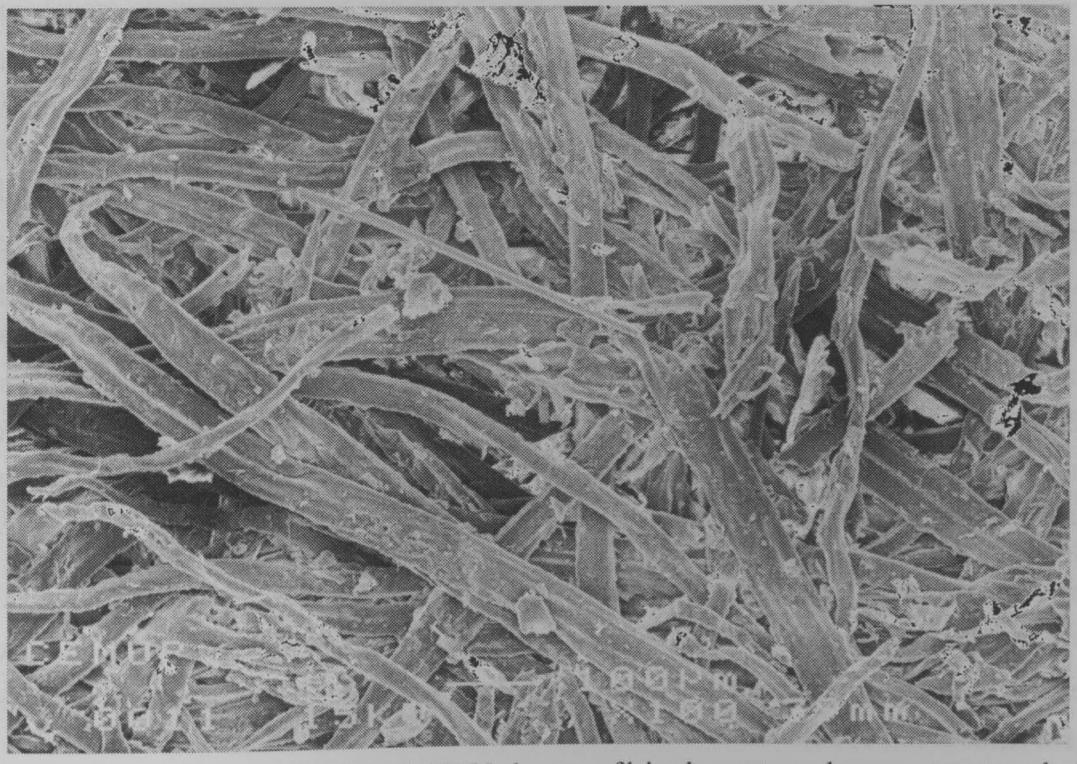


Figura 4.3.7: Fotografia obtida por M.E.V da superfície de ruptura de uma amostra de MDF submetida a um teste de flexão (EN 310) (ampliação 100x).

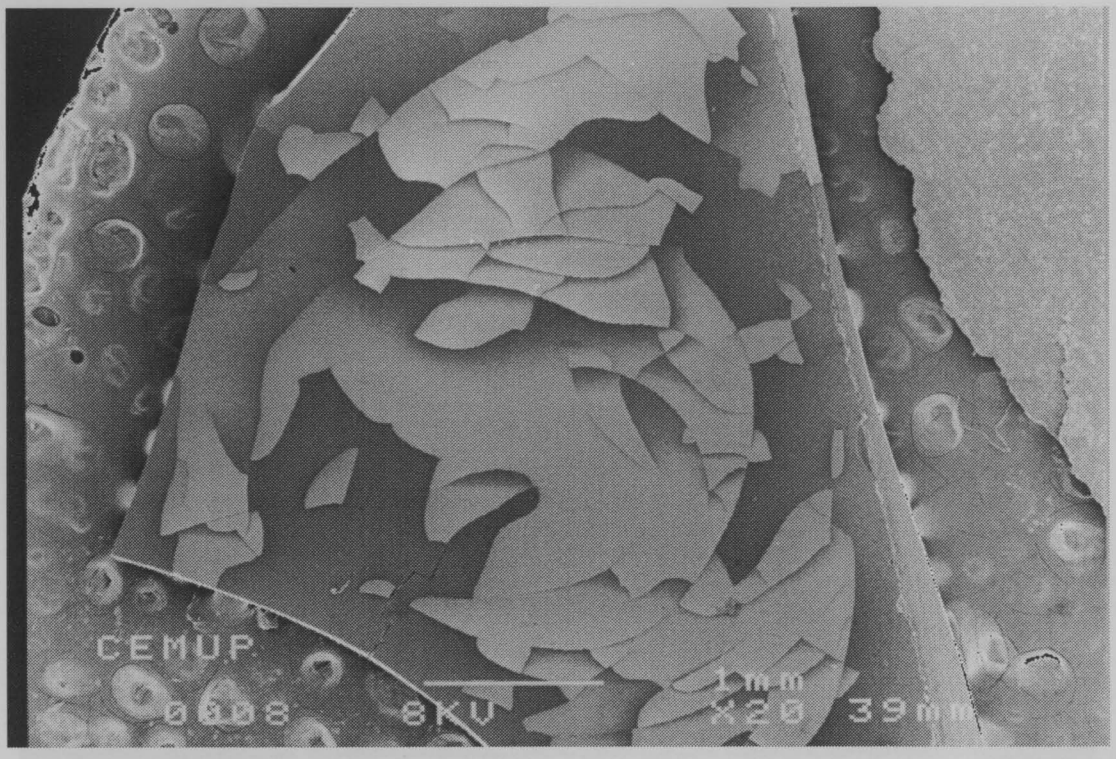


Figura 4.3.8: Fotografia obtida por MEV de um filme de resina ureia-formaldeído curada (ampliação 20x).

3.1.3 Determinação da porosidade do MDF

A porosidade do MDF foi determinada por porosimetria de mercúrio. Esta técnica tem sido aplicada à madeira (Trenard, 1980; Roques *et al.*, 1987), mas apresenta algumas dificuldades. Para se obterem resultados válidos, deve-se assegurar que a porosidade da madeira está aberta directamente à penetração do mercúrio e portanto devem usar-se cortes finos. Quando se utilizam cortes espessos, certos elementos da madeira só podem ser atingidos por intermédio das pontuações ou podem ficar inacessíveis e os volumes de vazios são medidos parcialmente. A obstrução parcial dos vasos por tilos, que é frequente no caso das folhosas ou a existência de incrustações e a aspiração das pontuações nas resinosas, podem provocar o efeito chamado "gargalo de garrafa" e falsear os resultados. A porosimetria de mercúrio foi também utilizada para estudar a penetração das colas na madeira e a sua localização (Roques *et al.*, 1987).

Não se encontram na literatura referências sobre a determinação da porosidade do MDF. No entanto, para outros produtos à base de madeira foram utilizadas técnicas de análise de imagem (Ellis *et al.*, 1994).

Os resultados da análise de porosimetria de mercúrio de um provete de MDF são apresentadas na tabela 4.3.1. Utilizou-se um provete de secção quadrada com dimensões aproximadas de 1x1x1,2 cm. Na figura 4.3.9 apresentam-se as curvas de intrusão e de extrusão do mercúrio e na figura 4.3.10 a distribuição de tamanhos de poros (curva incremental).

Tabela 4.3.1: Resultados da análise de porosimetria de mercúrio duma amostra de MDF.

Amostra	MDF
Massa da amostra (g)	0,5123
Volume total de intrusão (ml/g)	0,5341
Área total de poros (m^2/g)	7,201
Massa específica aparente (g/ml)	0,9036
Massa específica real (ml/g)	1,7464
Porosidade (%)	**48,3**

Pela observação da figura 4.3.10, pode-se concluir que a repartição das dimensões dos poros se faz sobretudo em duas zonas: 1 a 20 μm e abaixo de 0,03 μm. A zona acima dos 20 μm deverá corresponder aos vazios entre as fibras. A zona de 10 a 20 μm que representa grande parte dos poros deverá corresponder às fibras (traqueídos) que estão seccionadas ou eventualmente a espaços celulares com o mesmo diâmetro. As pontuações das resinosas podem ter diâmetros entre 0,02 e 4 μm (Siau, 1984), o que pode explicar a grande quantidade de poros com estas dimensões. A zona de poros mais pequenos poderá corresponder, por exemplo aos poros das membranas das pontuações areoladas (os valores médios admitidos são 0,1 a 0,2 μm) (Trenard, 1980).

O valor da porosidade obtido parece coerente, pelas seguintes razões:

-Não parece ter havido quebra da estrutura devido à pressão provocada pela injecção do mercúrio, pela forma da curva, pois verifica-se que o volume acumulado aumenta de uma só vez e não se verificam aumentos sucessivos. No caso de haver ruptura, a distribuição de poros estaria errada, mas o valor da porosidade continuaria correcto, uma vez que enquanto a densidade aparente é medida no início do ensaio (pressão mínima), a densidade real da matéria sólida é medida à pressão máxima;

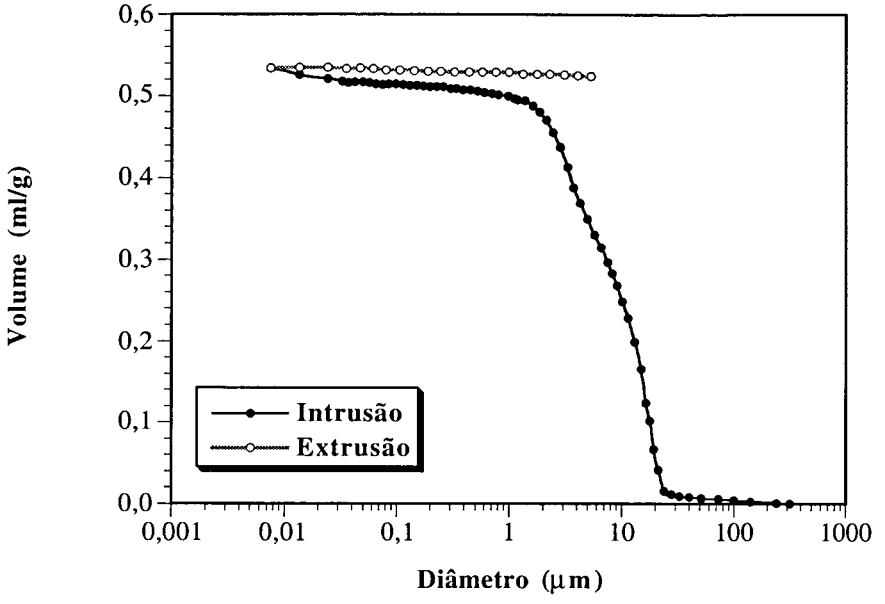


Figura 4.3.9: Curvas de intrusão e extrusão do mercúrio para um provete de MDF.

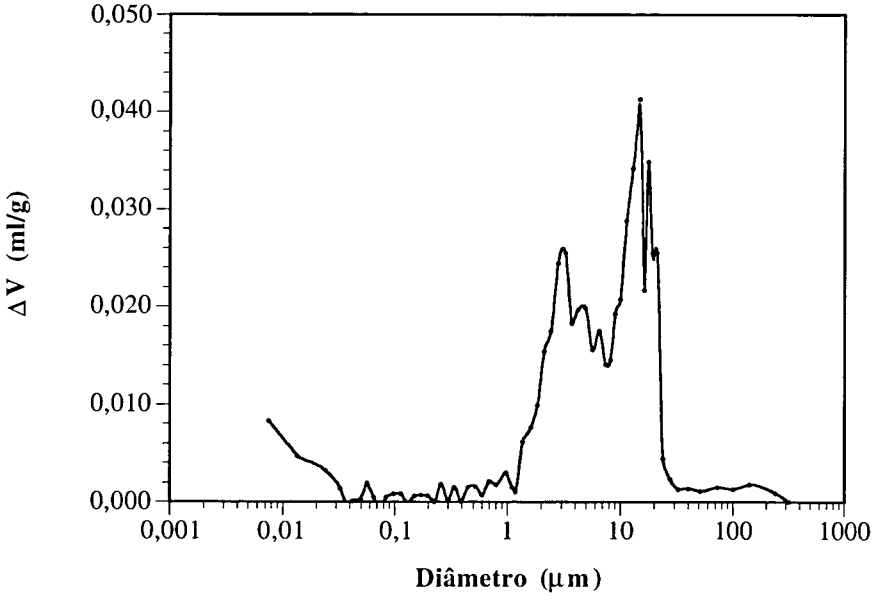


Figura 4.3.10: Distribuição de tamanhos de poros de um provete de MDF.

-Trenard (1980) determinou a porosidade da madeira de pinho silvestre e obteve 63 % (*Pinus sylvestris*) (considerando uma massa específica da matéria lenhosa igual a 1,46 kg/m^3). Humphrey (1982) estimou a porosidade de um aglomerado de partículas anidro de pícea de Stika (*Picea sitchensis*) e obteve 57 % (considerando uma massa específica real de 1,50 g/cm^3). Portanto, a porosidade obtida não está muito distante destes valores.

-Roques *et al.* (1987) verificaram que os filmes de resina UF tinham poros com diâmetros superiores a 0,3 μm e que a sua acção (em termos de penetração) na colagem da madeira se manifestava nas zonas de acesso dos traqueídos e das pontuações. Esta observação é consentânea com as observações feitas ao microscópio electrónico. Se a cola preenchesse os espaços entre as fibras, não se conseguiriam distinguir perfeitamente as fibras, assim como as pontuações.

A porosidade estimada usando a equação de Suzuki e Kato (1989) (equação 2.2.32) e considerando os dados da tabela 4.3.2, é bastante diferente do valor obtido no ensaio de porosimetria. Por outro lado, é de salientar que o valor da massa específica real do MDF é um pouco elevado em relação ao que normalmente é adoptado para a matéria lenhosa (cerca de 1500 kg/m^3). O valor da massa específica da resina UF usada por Suzuki e Kato (1989) corresponde à massa específica da resina líquida, o que não será correcto para estimar a porosidade do produto final em que a resina está curada. A massa específica da resina depende do grau de cura e das condições de cura. Por esta razão, optou-se por verificar experimentalmente qual a massa específica da resina UF curada por picnometria, usando a água como fluido deslocado.

Tabela 4.3.2: Cálculo de porosidade usando a equação 2.2.32

Amostra	MDF	Fonte
Massa específica da fibra (kg/m^3)	900	Suzuki e Kato (1989)
Massa específica da resina UF (kg/m^3)	1100	Suzuki e Kato (1989)
Espessura (mm)	15	SIAF (comunicação pessoal)
Teor de humidade (%)	6,0	Determ. exp. segundo a EN 322
Teor de resina (% base seca)	8,5	SIAF (comunicação pessoal)
Massa específica aparente do MDF (kg/m^3)	750	Determ. exp. segundo a EN 323
Porosidade (%)	**22,5**	

Na tabela 4.3.3 apresentam-se os resultados da determinação da massa específica da resina curada considerando diferentes condições de cura. Utilizaram-se pequenos fragmentos de resina curada. Os valores obtidos nos ensaios 1, 2 e 3 não são muito diferentes. O valor elevado do ensaio 5 pode explicar-se pelo facto da cura ter sido realizada à temperatura ambiente e portanto lentamente, o que permitiu a expulsão dos gases formados durante a cura, como o formaldeído e as bolhas de ar, que eventualmente estivessem presentes na resina inicial. Contrariamente, no ensaio 4 a cura foi mais rápida, o que originou um sólido menos denso provavelmente devido à libertação mais rápida de formaldeído e vapor de água durante a cura.

Tabela 4.3.3: Determinação experimental da massa específica da resina UF curada.

Ensaio	Condições de cura de cerca 1 ml de resina UF endurecedor: 1,5 % de uma solução de NH_4Cl a 20 %	Massa específica (g/cm^3)
1	Tubo de vidro fechado; T=100 °C (banho de água); t=60 min	1,4626
2	Tubo de vidro fechado; T=100 °C (banho de água); t=10 min	1,4198
3	Filme (sistema aberto), T=60 °C (estufa); t=10 min	1,4067
4	Tubo de aço fechado, T=150 °C (banho de óleo); t=10 min	1,2780
5	Recipiente aberto, T=25 °C (ar), t=1 dia	1,7395

Estes resultados permitem concluir que a massa específica da resina poderá variar significativamente durante a prensagem, devido à cura da resina. Para a modelização do comportamento mecânico seria importante conhecer-se essa variação. Ainda que o teor de resina na placa raramente ultrapasse os 10 %, a variação da massa específica da resina desde o estado líquido (1,1 g/cm^3) até ao estado de cura de maior massa específica (1,7395 g/cm^3) provocará uma variação de cerca de 10 % na massa específica do compósito. Além disso, considerando o valor de massa específica da fibra utilizado por Suzuki e Kato (1989), o valor da porosidade obtido só contemplará os espaços vazios entre fibras. Substituindo na tabela 4.3.2 a massa específica da fibra pela da matéria lenhosa (1,53 g/cm^3) e da resina curada por 1,4 g/cm^3, obtem-se uma porosidade de 53 %, valor bastante mais próximo do obtido por porosimetria.

3.2 Simulação da prensagem do MDF usando o modelo elástico

O modelo elástico foi utilizado para prever a variação da tensão de compressão (ou pressão de prensagem), deformação, módulo de elasticidade e densidade em função do tempo para uma dada posição no colchão, assim como os perfis verticais de densidade.

No início do ciclo de prensagem é feito um controlo de posição; a pressão é aplicada de acordo com um programa de espessuras (ou de posição dos pratos). Portanto, o desempenho dos modelos é analisado impondo uma perturbação na espessura (ou deformação total) e observando a resposta em tensão. Para tal foram ajustados os dados de posição dos pratos em função do tempo de um ciclo de prensagem industrial típico para um colchão com 19 mm de espessura e o resultado do ajuste pode ser observado na figura 4.3.11.

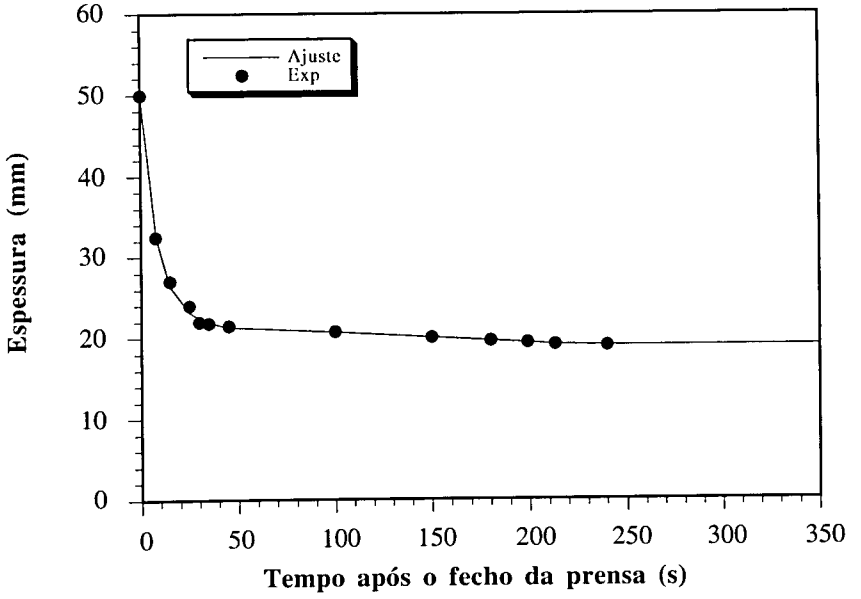


Figura 4.3.11 Perturbação na espessura do colchão considerada nas simulações. Os pontos correspondem aos valores experimentais obtidos num ciclo de prensagem industrial típico de uma placa de 19 mm de espessura.

A função de perturbação não se afasta muito de uma entrada em degrau. Portanto a variação da semi-espessura (L_z em metros) em função do tempo (t em segundos), foi calculada usando a seguinte expressão:

$$L_z = \left[(A-B)\exp(a+b\,t+c\,t^2+d\,t^3+e\,t^4+f\,t^5)+C\right]\times 0{,}001/2 \qquad (4.3.1)$$

A=50; B=19,442; C=19; a=0,014153; b=-0,12453; c=0,002227

d=-1,9653x10^{-5}; e=8,3024 x10^{-8}; f=-1,3856x10^{-10}

Nas simulações foram usados os resultados do modelo 3D obtidos para as condições típicas de prensagem apresentadas na tabela 4.3.4.

O modelo elástico não consegue representar o comportamento mecânico durante todo o ciclo de prensagem, mas é importante para se compreender a fase de fecho da prensa. Este modelo será utilizado principalmente para testar a aplicabilidade dos diversos modelos micromecânicos, assim como as teorias dos sólidos celulares. A sua influência será sobretudo analisada em relação à curva de tensão-deformação do colchão e ao desenvolvimento dos perfis de densidade verticais durante a prensagem a quente.

Tabela 4.3.4 Condições operatórias de prensagem e propriedades típicas consideradas nas simulações

Tempo total do ciclo de prensagem	$\tau = 330$ s
Temperatura dos pratos da prensa	$T_p = 190\,^{\circ}C$
Temperatura ambiente	$T_\infty = 25\,^{\circ}C$
Pressão ambiente	$P_\infty = 1$ bar
Humidade inicial	$\mathcal{H}_i = 11\,\%$
Massa específica inicial (11% de humidade)	$\rho_s = 255$ kg m^{-3}
Teor de resina	$y_r = 8{,}5\,\%$

Em primeiro lugar testou-se o desempenho do modelo usando diversas equações para a dependência do módulo do compósito com o tempo e a temperatura. Apresentam-se nas figuras 4.3.12 os resultados das simulações usando, para o cálculo do módulo de elasticidade do compósito, a equação 4.2.54 (ajuste dos dados de Yin, 1984). Estes resultados não têm significado quantitativo, uma vez que os dados foram obtidos para lamelas de pinho com cola UF, solicitadas à flexão. No entanto, pode-se fazer uma análise qualitativa da influência da variação do módulo de elasticidade com o tempo e a temperatura na resposta do sistema em termos da tensão global de compressão, assim como da deformação local. Na figura 4.3.12 está representada a evolução das diversas variáveis (tensão global de compressão, módulo de elasticidade, coordenada vertical e massa específica) em função do tempo, no plano central do colchão para várias posições ao longo da espessura.

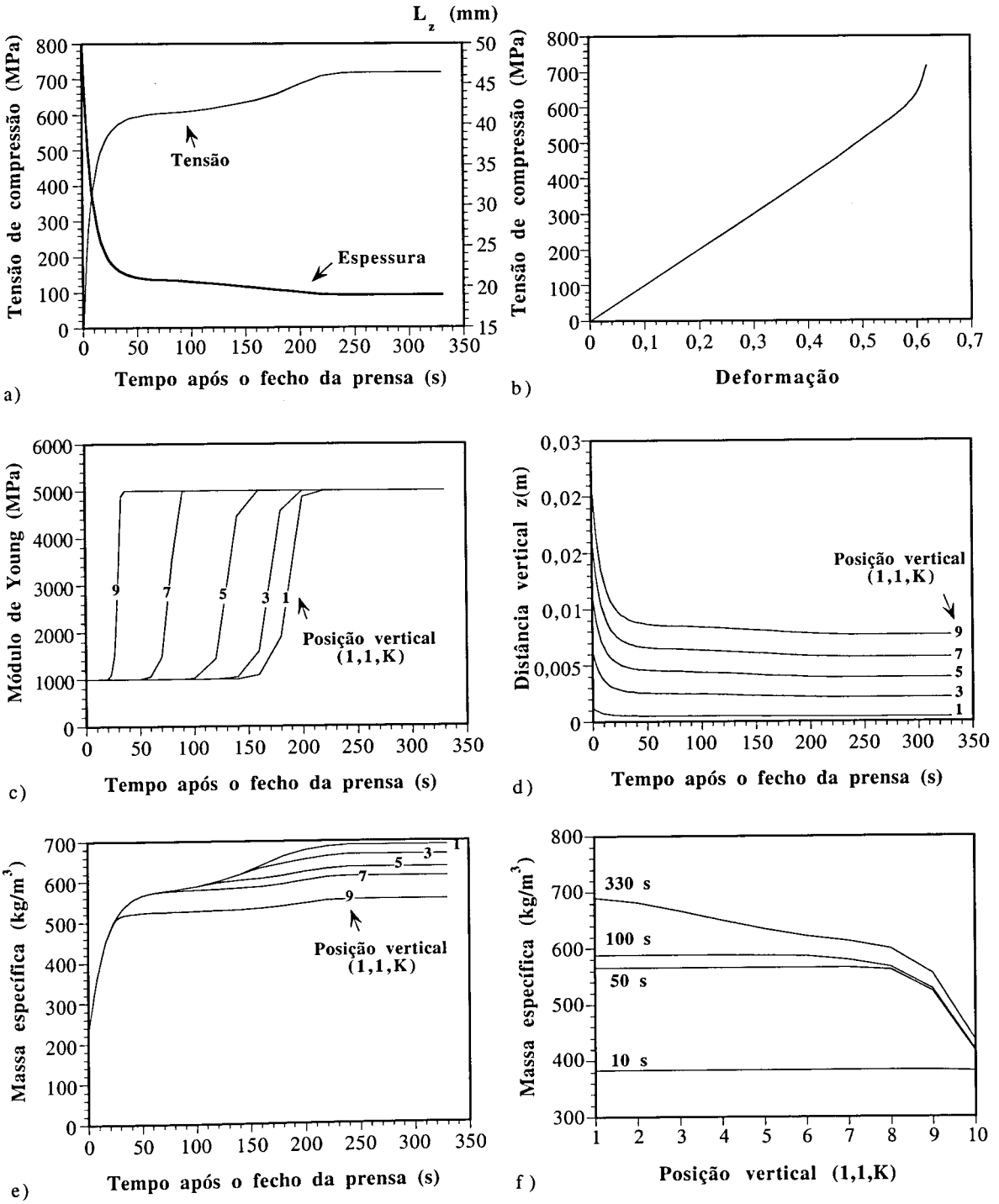


Figura 4.3.12 Evolução da a) tensão de compressão, c) módulo de elasticidade, d) distância vertical e e) massa específica, no plano central da placa em função do tempo, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa). Curva tensão-deformação durante o ciclo de prensagem; f) perfis verticais de massa específica ao longo do eixo dos *zz*, para vários instantes.

Em cada gráfico as curvas estão numeradas de 1 (posição adjacente ao centro da placa) até 10 (posição adjacente à superfície). Nesta figura está representada também a curva tensão-deformação durante a prensagem a quente e os perfis verticais de densidade no plano médio da placa para vários tempos decorridos após o fecho da prensa, variando de 10 a 330 s. São visíveis nesta figura descontinuidades em algumas curvas. Essas descontinuidades surgem em consequência do número de pontos usados na construção dos gráficos e não são, necessariamente, descontinuidades do modelo.

Como se pode observar na figura 4.3.12 a cura da resina tem uma influência marcante sobre a deformação local. Como nas posições mais próximas da superfície a resina reage mais rapidamente devido ao aquecimento ser mais rápido, há um maior endurecimento nestas posições, o que dá origem a uma maior densificação das zonas interiores, menos resistentes. Na curva tensão-deformação é visível uma variação linear que é consentânea com a hipótese de comportamento linear admitida no modelo. A evolução da posição vertical (distância ao plano central medida na direcção da espessura) em função do tempo é difícil de analisar, uma vez que, para a mesma posição horizontal, a variação da posição vertical de cada volume de controlo vai depender da variação da posição vertical de todos os volumes de controlo que se encontram entre esse e o centro. No entanto, esta variação é coerente com a variação das espessuras de cada volume de controlo. Não se representaram as histórias da deformação local, tendo-se optado pelas da densidade, uma vez que elas são semelhantes.

3.2.1 Comparação dos modelos micromecânicos

Com o objectivo de comparar os dois modelos micromecânicos (modelo I e modelo II), começou-se por analisar a evolução do módulo de elasticidade do sólido (fibra+resina) usando modelo I-PPP (fibra e resina em paralelo) em que se utiliza a lei das misturas e depois comparam-se para o modelo II-FRS (fibra e resina em série) os resultados obtidos usando a lei das misturas e a equação de Halpin-Tsai. Para calcular o módulo de elasticidade da fibra em função da temperatura e humidade utilizaram-se os dados de Wolcott *et al.* (1989) ajustados pela equação 4.2.52.

Na figura 4.3.13 pode observar-se a evolução do módulo de elasticidade da fibra com o tempo, para várias posições do colchão, considerando a evolução de temperatura e humidade previstas pelo modelo tridimensional. A figura 4.3.14 mostra os perfis daquela variável para vários tempos após o fecho da prensa. Para os instantes iniciais, notam-se algumas flutuações nos resultados, que provavelmente poderão resultar do número de pontos de colocação utilizado nas *splines* que serviram para ajustar os resultados do modelo de transferência de massa e calor. De qualquer forma, não se verificaram problemas de convergência na resolução do problema.

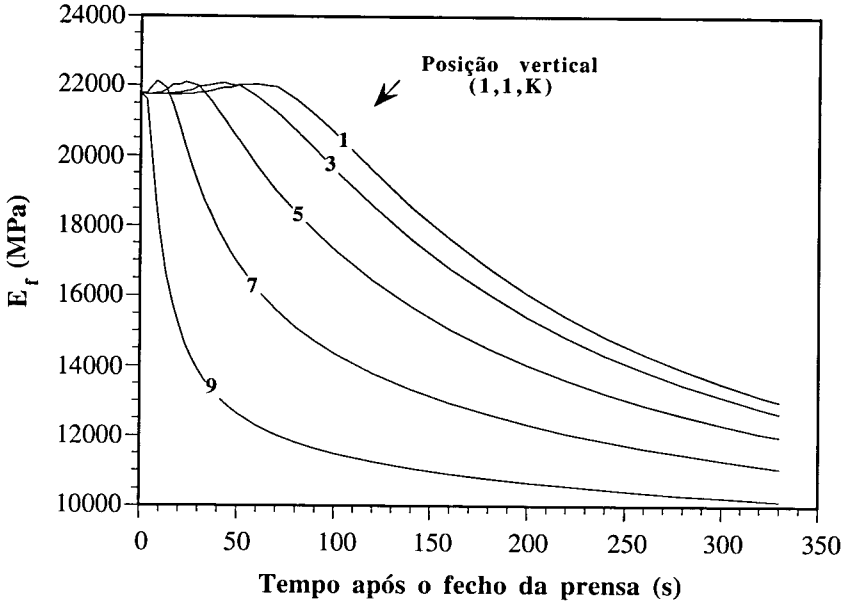


Figura 4.3.13 Evolução do módulo de elasticidade da fibra no plano central da placa em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa).

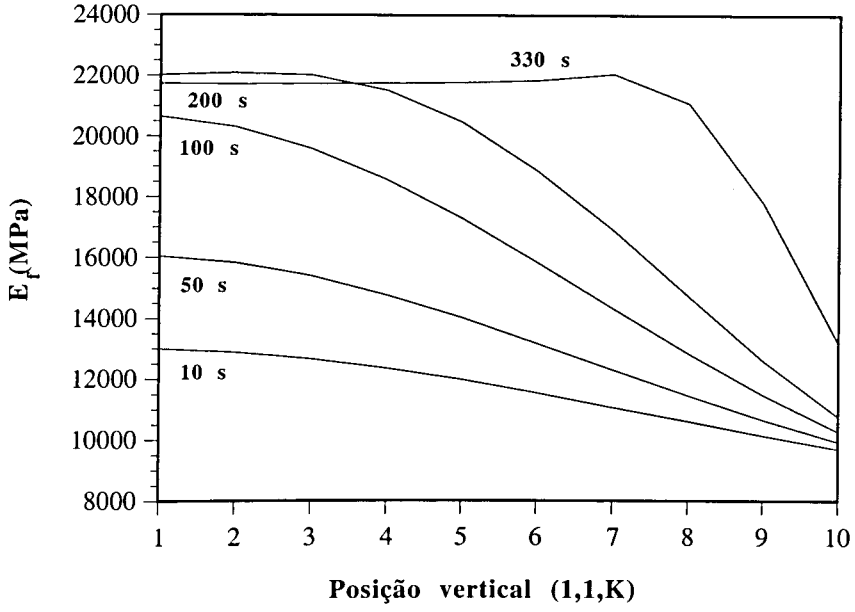


Figura 4.3.14: Perfis verticais do módulo de elasticidade da fibra ao longo do eixo dos *zz*, no plano central da placa para vários instantes após o fecho da prensa, variando de 10 a 330 s. As posições na direcção *z* (comprimento) estão numeradas de 1 (adjacente ao plano central) até 10 (adjacente à superfície).

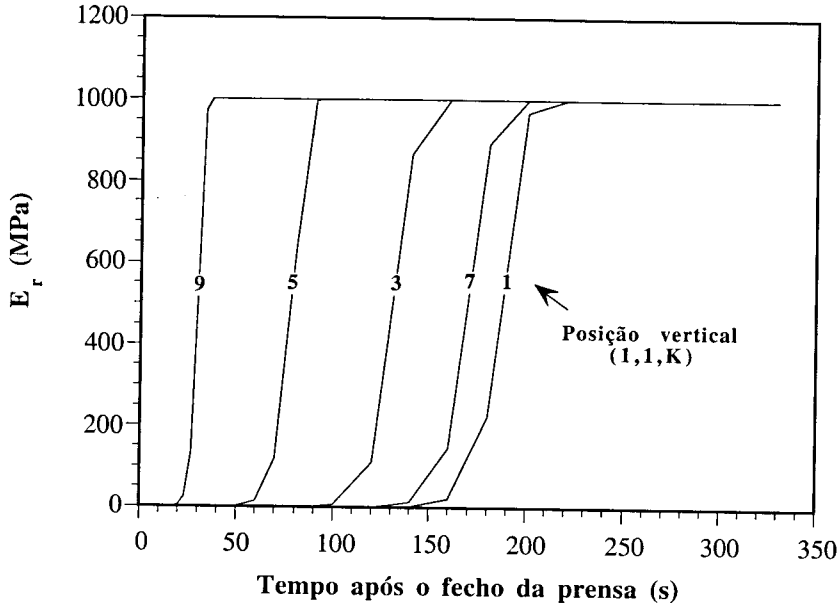


Figura 4.3.15 Evolução do módulo de elasticidade da resina no plano central da placa em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa).

Nestas figuras pode observar-se uma diminuição do módulo de elasticidade da fibra ao longo do ciclo de prensagem, sendo essa diminuição mais rápida nas camadas superficiais, uma vez que, junto à superfície, a subida de temperatura e a diminuição do teor de humidade ocorrem também mais rapidamente. Os perfis desta variável têm formas semelhantes aos perfis de humidade mas tornam-se mais inclinados à medida que o tempo avança. Representa-se na figura 4.3.15 a evolução do módulo de elasticidade da resina durante o ciclo de prensagem, que foi calculado usando a equação 4.2.55. Como se pode constatar nesta figura, nas camadas superficiais o desenvolvimento da resistência devido à cura da resina é bastante mais rápido do que nas camadas centrais, o que pode ser explicado pelo facto da transferência de calor ser mais lenta nas camadas centrais e portanto estas camadas demorarem mais tempo a atingir a temperatura necessária à cura da resina.

Comparação dos modelos: cálculo do módulo de elasticidade do sólido

As figuras 4.3.16 e 4.3.17 permitem comparar os modelos I-PPP e II-FRS para calcular o módulo de elasticidade do sólido (fibra+resina). No caso da aplicação do modelo II, compara-se também a lei das misturas com o modelo semi-empírico de Halpin-Tsai.

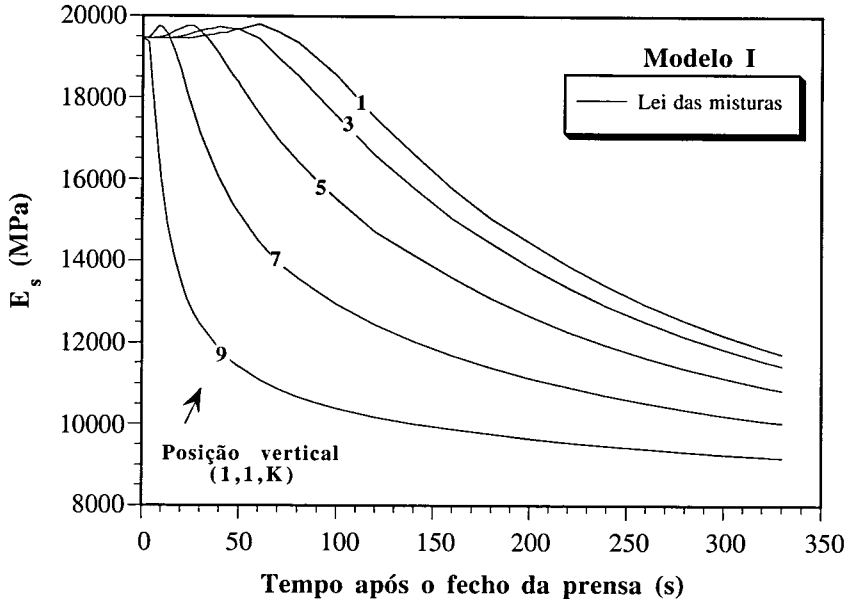


Figura 4.3.16 Evolução do módulo de elasticidade do sólido para o modelo I-PPP em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, calculado usando a lei das misturas, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa).

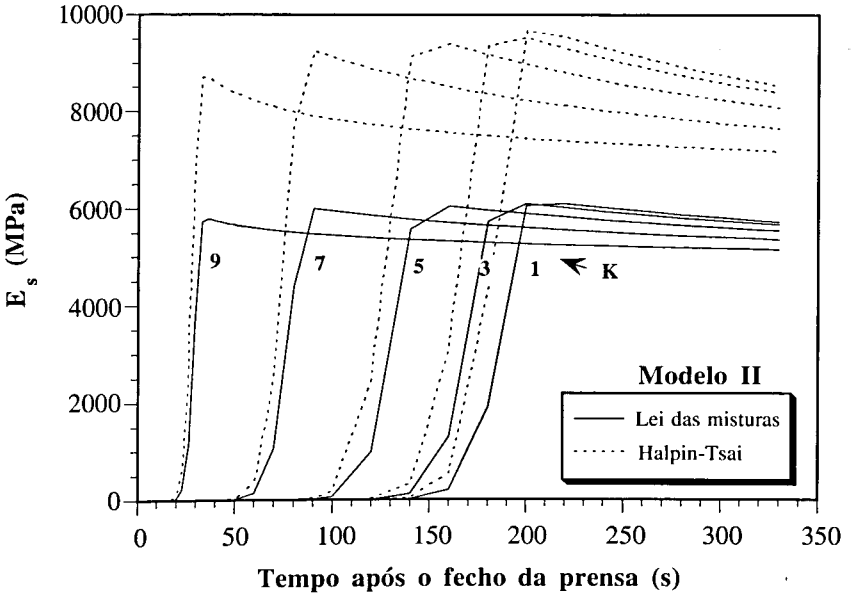


Figura 4.3.17: Evolução do módulo de elasticidade do sólido para o modelo II-FRS em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, calculado usando a lei das misturas e a equação de Halpin-Tsai.

Os resultados obtidos com os dois modelos são completamente diferentes. No caso do modelo I a influência da fibra predomina sobre a da resina, uma vez que em termos qualitativos a variação do módulo de elasticidade é semelhante à observada para a fibra (fig. 4.3.13). No caso do modelo II observa-se um comportamento inverso, ou seja a cura da resina tem um efeito predominante.

As curvas obtidas não são muito diferentes qualitativamente das observadas na figura 4.3.15, embora no caso presente se verifique uma ligeira diminuição do módulo de elasticidade após se ter atingido o máximo, que provavelmente será causado pela diminuição do módulo de elasticidade da fibra com o aumento de temperatura e diminuição de humidade. Em relação às duas equações aplicadas no modelo II (lei das misturas e equação de Halpin-Tsai) os resultados são qualitativamente similares, mas em termos quantitativos a equação de Halpin-Tsai conduz a valores que são aproximadamente o dobro dos obtidos com a lei das misturas.

Comparação dos modelos: efeito da contribuição do gás

O passo seguinte foi estudar a contribuição da resistência oferecida pelo gás. Da forma como é calculado o módulo de elasticidade do gás (equação 4.2.45), este vai depender da pressão do gás no interior do colchão e da deformação local. Os dados do modelo de transferência de massa e calor não incluem a densificação do colchão durante o ciclo de prensagem e portanto a pressão do gás é igual em todo o colchão, uma vez que a contribuição da pressão parcial do vapor para a pressão total do gás é praticamente desprezável. Por esta razão, os resultados obtidos para o módulo de elasticidade do gás com estas condições têm pouco significado para o módulo de elasticidade do colchão. Na figura 4.3.18 está patente a evolução do módulo de elasticidade do gás em função do tempo após o fecho da prensa. Estes resultados foram obtidos considerando apenas a contribuição do gás para o módulo de elasticidade da placa. Como se pode observar, o módulo de elasticidade do gás apresenta valores muito baixos em comparação com o módulo de elasticidade da fibra e da resina.

Existe outro aspecto na análise da contribuição do gás que é a influência da densidade no cálculo do módulo de elasticidade do compósito, que surge na aplicação da lei das misturas aos modelos I e II. Em ambos os modelos foi considerado o gás em paralelo com o sólido. Com o intuito de analisar a contribuição do gás aplicando a equação 4.2.46, foram construídos os gráficos da figura 4.3.19. Nesta figura comparam-se os resultados dos dois modelos micromecânicos usando o modelo elástico, em relação à variação do módulo de elasticidade do compósito em função do tempo e à resposta do sistema à compressão, para uma perturbação na espessura.

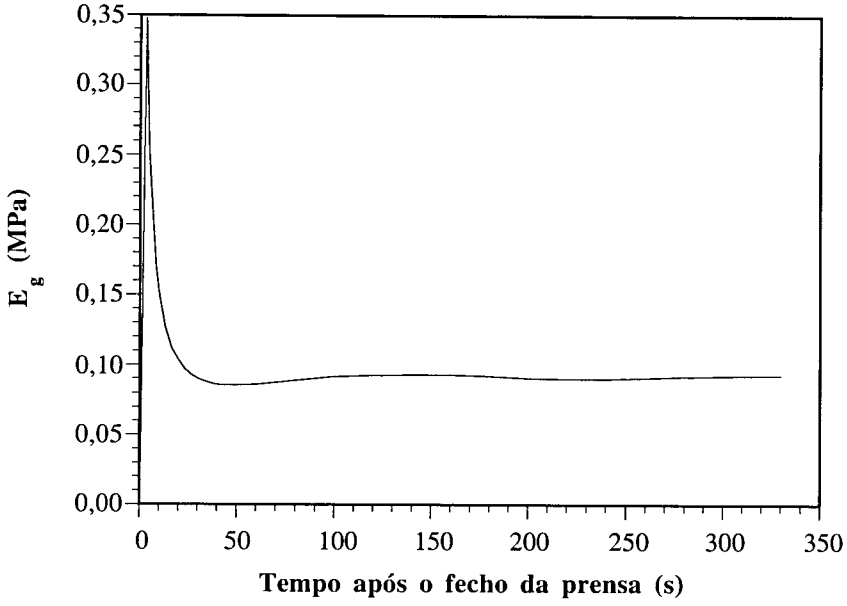


Figura 4.3.18 Evolução do módulo de elasticidade do gás em função do tempo decorrido após o fecho da prensa.

Os dois modelos conduzem a respostas dos sistema diferentes em termos quantitativos e qualitativos. Em termos quantitativos os resultados de ambos os modelos estão bastante afastados dos valores reais da compressão de compósitos de madeira. Em termos qualitativos, no modelo II (fibra+resina em série e gás em paralelo) verifica-se um atraso na subida da pressão exercida pela prensa, como consequência da evolução do módulo de elasticidade do colchão ao longo da prensagem. Em relação ao módulo de elasticidade do compósito é notória a influência do volume de vazios. No caso do modelo I (os três elementos em paralelo), verifica-se a subida do módulo de elasticidade em todas as posições no início do ciclo de prensagem, e posteriormente, a sua descida tal como foi verificado para o módulo de elasticidade do sólido, excluindo os vazios. Em relação ao modelo II, as curvas atingem um patamar, correspondente à cura completa da resina, mas esse patamar sobe em direcção ao centro. Essa subida poderá ser explicada pelo aumento da densidade como se pode comprovar pelos perfis de densidade.

Os dois modelos dão perfis de densidade verticais inversos como pode ser constatado na figura 4.3.19. Os perfis de densidade obtidos com o modelo I correspondem a uma maior densificação das camadas superficiais, e essa densificação é cada vez mais acentuada à medida que o tempo avança. Contrariamente, no modelo II a densificação é maior no centro da placa e observa-se uma diminuição da densidade nas camadas superficiais. Mais uma vez se pode explicar esta ocorrência pelo facto da cura da resina ter uma influência notória nestes perfis.

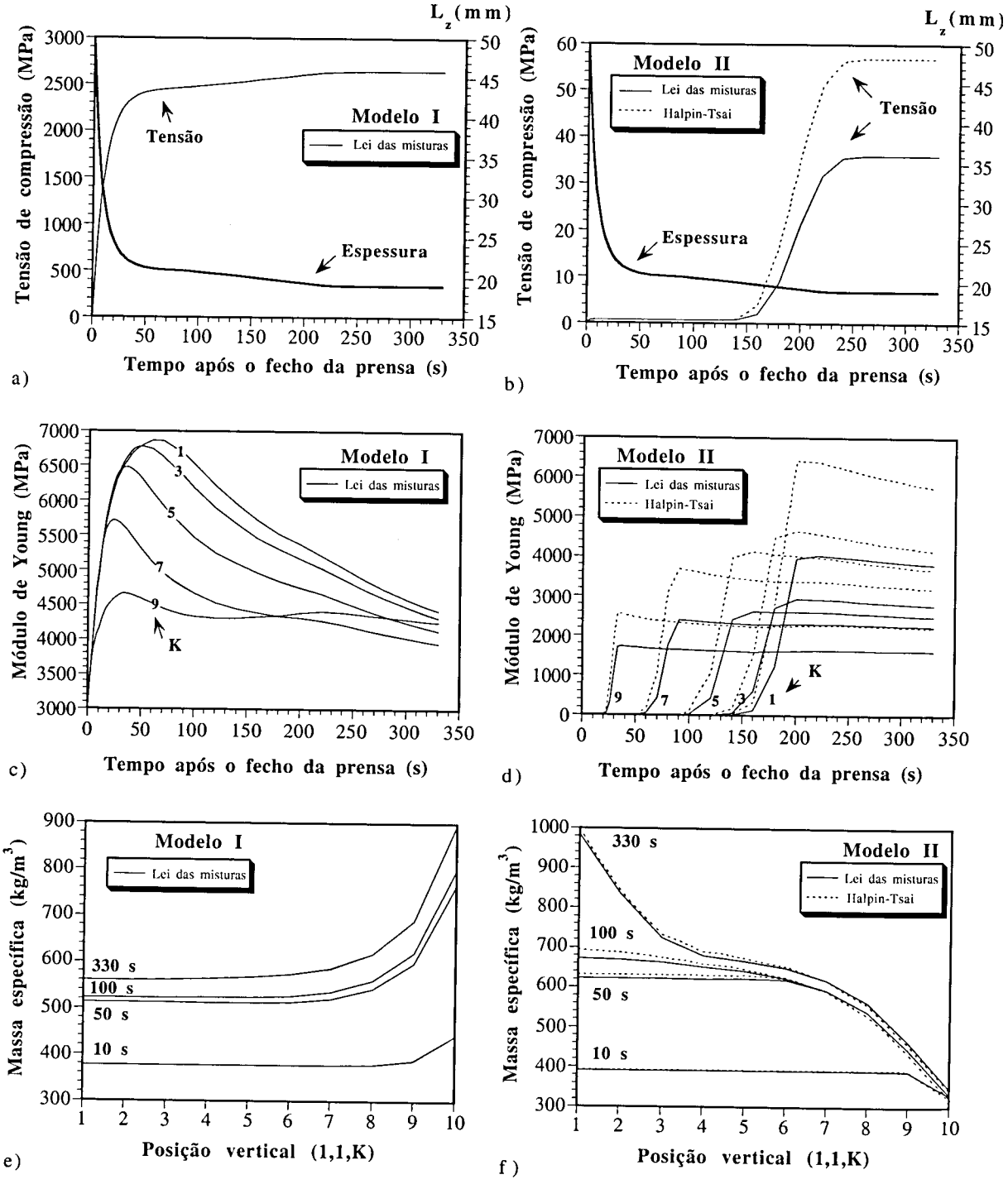


Figura 4.3.19 Comparação entre os modelos I-PPP e II-FRS usando o modelo elástico: evolução da a),b) tensão de compressão e do c), d) módulo de elasticidade no plano central da placa, em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa); e), f) perfis verticais de massa específica para vários instantes após o fecho da prensa.

Dado que a transferência de calor por condução é mais rápida para as camadas mais próximas do prato, a resina vai curar mais rapidamente nestas camadas que se tornam mais resistentes à compressão e portanto não densificam. Pode-se afirmar que se está perante o mesmo efeito do fenómeno da pré-cura da resina, que ocorre quando o colchão entra na prensa, devido à transferência de calor por radiação, enquanto os pratos não encostam ao painel. Os perfis obtidos com o modelo I são mais parecidos com os obtidos na produção do MDF e parecem indicar que a presença da resina nas fibras de madeira afecta pouco o desenvolvimento dos perfis de densidade. Alguns autores (Lenth e Kamke, 1996b; Dai e Steiner, 1993) vão mais longe ao afirmar que a consolidação do colchão não é afectada pela resina, uma vez que a temperatura ainda se encontra abaixo da necessária para a cura dos adesivos que normalmente são utilizados no fabrico dos aglomerados de madeira.

Contrariamente aos compósitos de madeira, a maioria dos outros compósitos consistem em elementos de suporte (fibras) dispersos em grandes quantidades de resina e portanto o modelo II funciona bem quando as fibras estão alinhadas e perpendiculares à carga de compressão. No caso do MDF, as fibras de madeira são pulverizadas por pequenas quantidades de resina e as operações de formação e pré-prensagem orientam as fibras aleatoriamente em planos paralelos à superfície. Portanto, o pressuposto em que assenta esse modelo micromecânico, ou seja as tensões são iguais nas fibras e na resina (fibra+resina em série), não é válido.

Correlações de Palka

Foram apresentadas na secção 1.4 diversas correlações existentes na literatura para o módulo de elasticidade em função da temperatura, teor de humidade e densidade. Palka (1973) propôs valores para os factores de correcção existentes nestas correlações. Embora Suo e Bowyer (1994) tenham usado estas correlações no seu modelo para a prensagem de aglomerados de partículas, existem algumas reservas quanto à validade destas correcções para as condições de prensagem dos aglomerados de madeira. De qualquer forma, decidiu-se usar estas correlações para corrigir o módulo de elasticidade da fibra à compressão. Com este objectivo é necessária uma pequena modificação na aplicação das leis de mistura utilizadas. Assim, para o módulo de elasticidade da fibra utilizou-se não o valor do módulo de elasticidade da parede celular mas sim o do módulo de elasticidade das partículas de madeira em compressão, já contando com a influência dos vazios. Neste caso, no cálculo da massa específica do sólido (fibra+resina), utilizou-se para a massa específica da fibra 900 kg/m^3 em vez do valor da massa específica da parede celular (1530 kg/m^3).

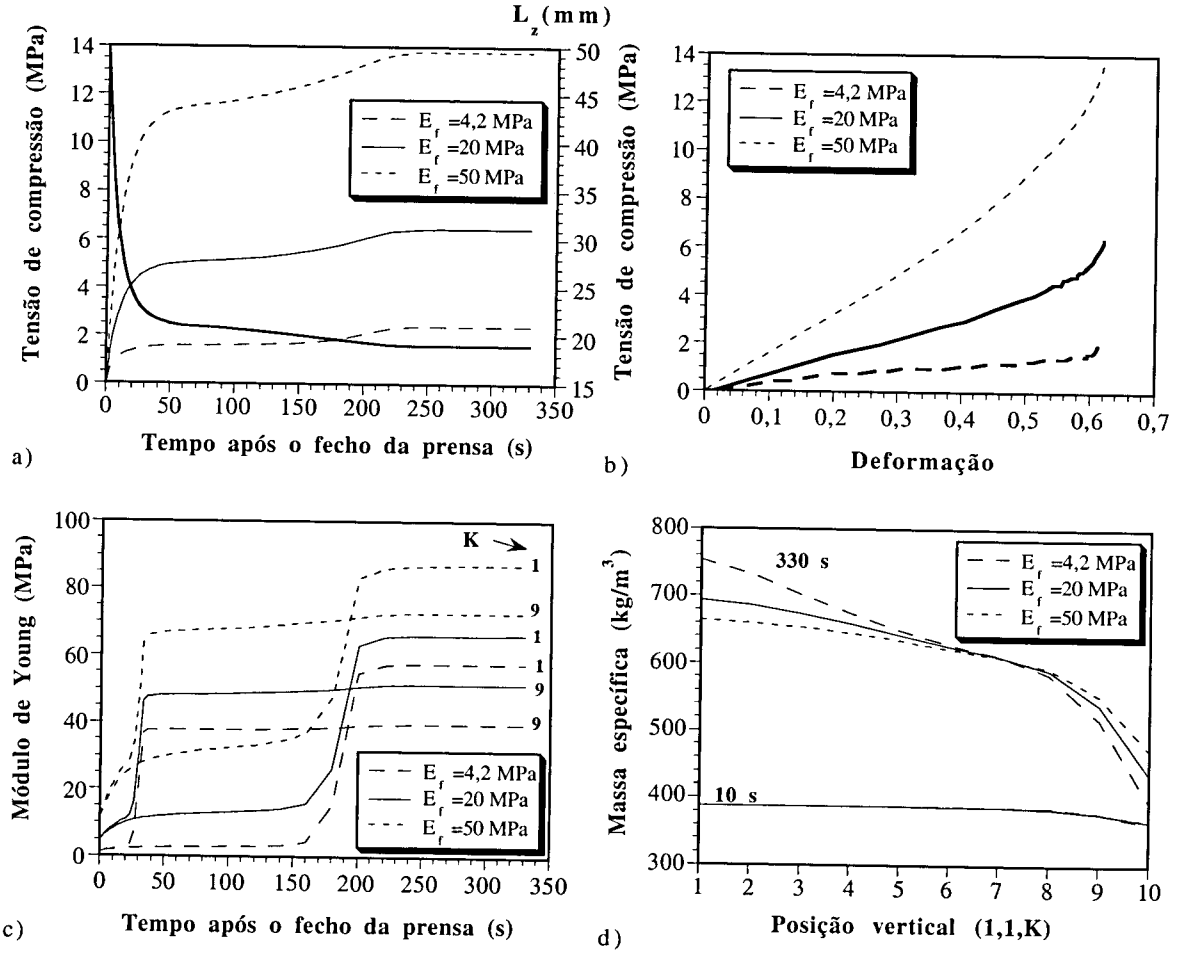


Figura 4.3.20 Utilização das correlações de Palka com o modelo I-PPP: evolução da a) tensão de compressão e do c) módulo de elasticidade no plano central da placa, em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa); b) curva tensão-deformação durante o ciclo de prensagem; d) perfis verticais de massa específica para vários instantes após o fecho da prensa.

Os resultados usando o modelo I podem ser observados na figura 4.3.20 para três módulos de elasticidade da fibra (4,2, 20 e 50 MPa) que correspondem aos valores utilizados por Lang e Wolcott (1996) nos estudos de sensibilidade do modelo proposto por estes investigadores. As tensões de compressão máxima obtidas estão dentro das gamas utilizadas na prensagem de aglomerados de madeira. As curvas tensão-deformação correspondem à zona

linear da curva tensão-deformação em que a compressão é elástica. A variação do módulo de elasticidade em função do tempo decorrido após o fecho da prensa para as duas posições na direcção vertical, reflecte a influência importante do endurecimento da resina.

Esta influência é reforçada ainda pelos perfis de densidade; devido à cura mais rápida das camadas superficiais, há uma maior densificação das camadas centrais. Apesar de se ter usado o modelo I, os perfis obtidos são os característicos do modelo II (ver fig. 4.3.19) e portanto inversos em relação aos reais. A explicação para estes resultados reside no facto de, ao aplicar-se a lei das misturas longitudinal, o valor do módulo de elasticidade da fibra é muito pequeno comparado com o da resina e embora a contribuição da resina para o volume total seja muito pequena, o efeito da resina predomina sobre o da fibra. Daqui se pode concluir que esta abordagem não conduz a resultados satisfatórios, pelo que se decidiu testar a aplicabilidade das teorias dos sólidos celulares.

3.2.2 Aplicação das teorias dos sólidos celulares

Uma vez que a aplicação da lei das misturas aos modelos I e II não conduz a resultados realísticos, testou-se a aplicação das teorias dos sólidos celulares para estimar o módulo de elasticidade do compósito. Em primeiro lugar, testou-se o modelo mais simples, que considera que o módulo de elasticidade do material é função do módulo de elasticidade da parede celular e da densidade relativa. Esta equação corresponde à zona elástica linear da curva tensão-deformação e portanto admite-se que para os níveis de pressão utilizados na prensagem esta equação é válida. Em seguida, será analisada a aplicação da lei de Hooke modificada por uma função não linear da deformação, segundo a abordagem de Wolcott *et al.*(1989) (equação 4.2.51), que também se aplica às zonas do patamar e da densificação da curva tensão-deformação.

Modelos dos sólidos celulares: módulo elástico linear

Em relação ao modelo dos sólidos celulares mais simples (eq. 4.2.49), os resultados das simulações que se vão apresentar foram obtidos considerando C_2=0,05. Posteriormente, faz-se uma análise de sensibilidade deste parâmetro na resposta do sistema.

Na figura 4.3.21 está patente uma comparação entre os modelos I e II em relação à resposta do sistema em tensão de compressão que traduz a pressão exercida pela prensa. Como se pode observar, os resultados do modelo I são perfeitamente aceitáveis ou seja encontram-se dentro dos níveis de pressão geralmente usados na prensagem do MDF.

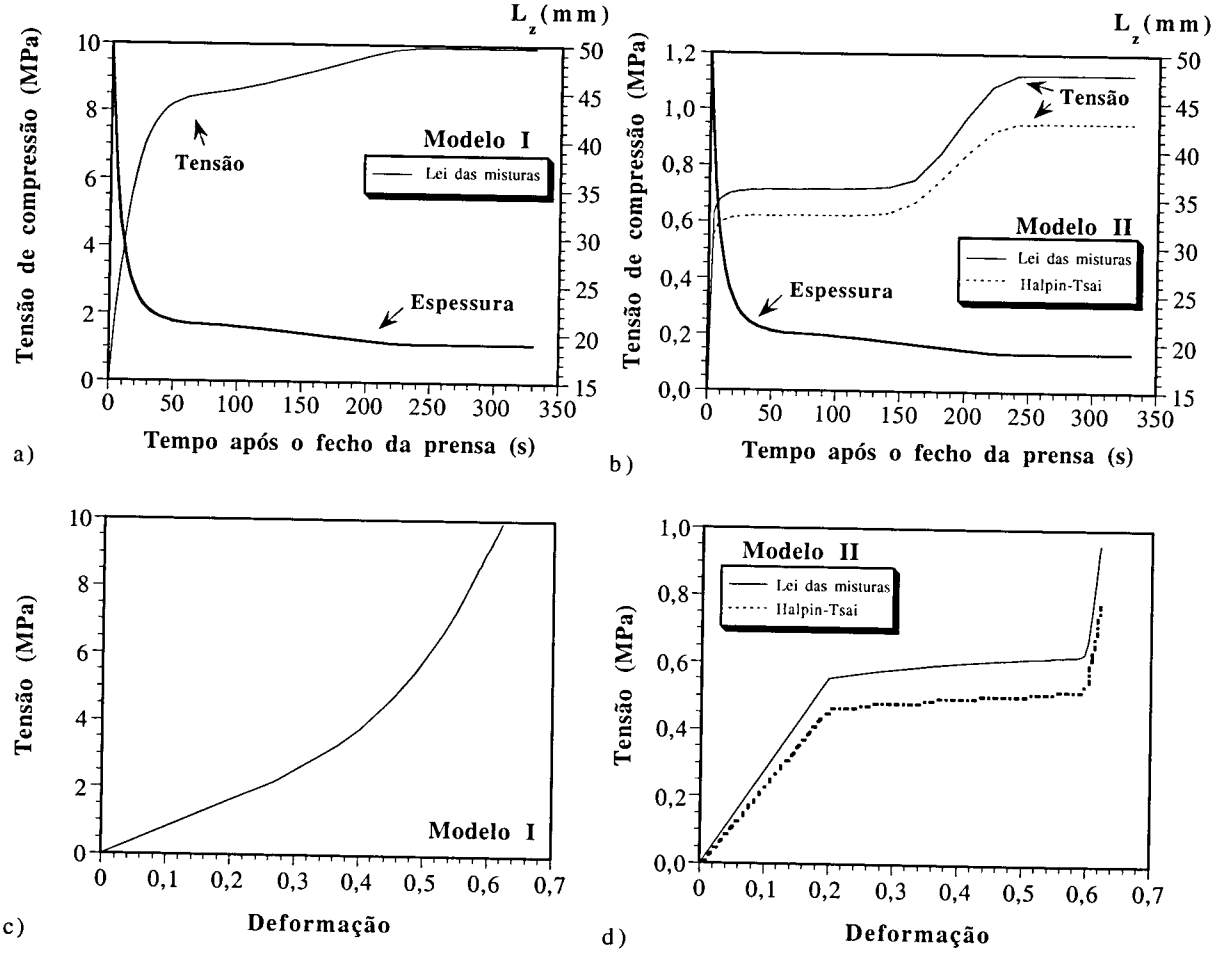


Figura 4.3.21 Comparação entre os modelos I-PPP e II-FRS usando o modelo elástico e a teoria dos sólidos celulares (C_2=0,05) para estimar o módulo de elasticidade do compósito: a), b) resposta da tensão de compressão a uma perturbação na espessura; c), d) curva de tensão-deformação durante o ciclo de prensagem.

Uma vez que o modelo elástico não representa a relaxação das tensões, só será legítima a análise da pressão máxima atingida. No caso do modelo II não se obtêm diferenças significativas entre a aplicação da lei das misturas e a equação de Halpin-Tsai.

Apresenta-se também na figura 4.3.21, a curva tensão-deformação do sistema. Novamente se verifica que o modelo I conduz a resultados similares aos observados em colchões de partículas (ver fig. 4.1.5), embora o declive da zona linear seja um pouco menor

As curvas obtidas com o modelo II ilustram um comportamento mecânico semelhante ao observado para espumas de poliuretano de elevada densidade.

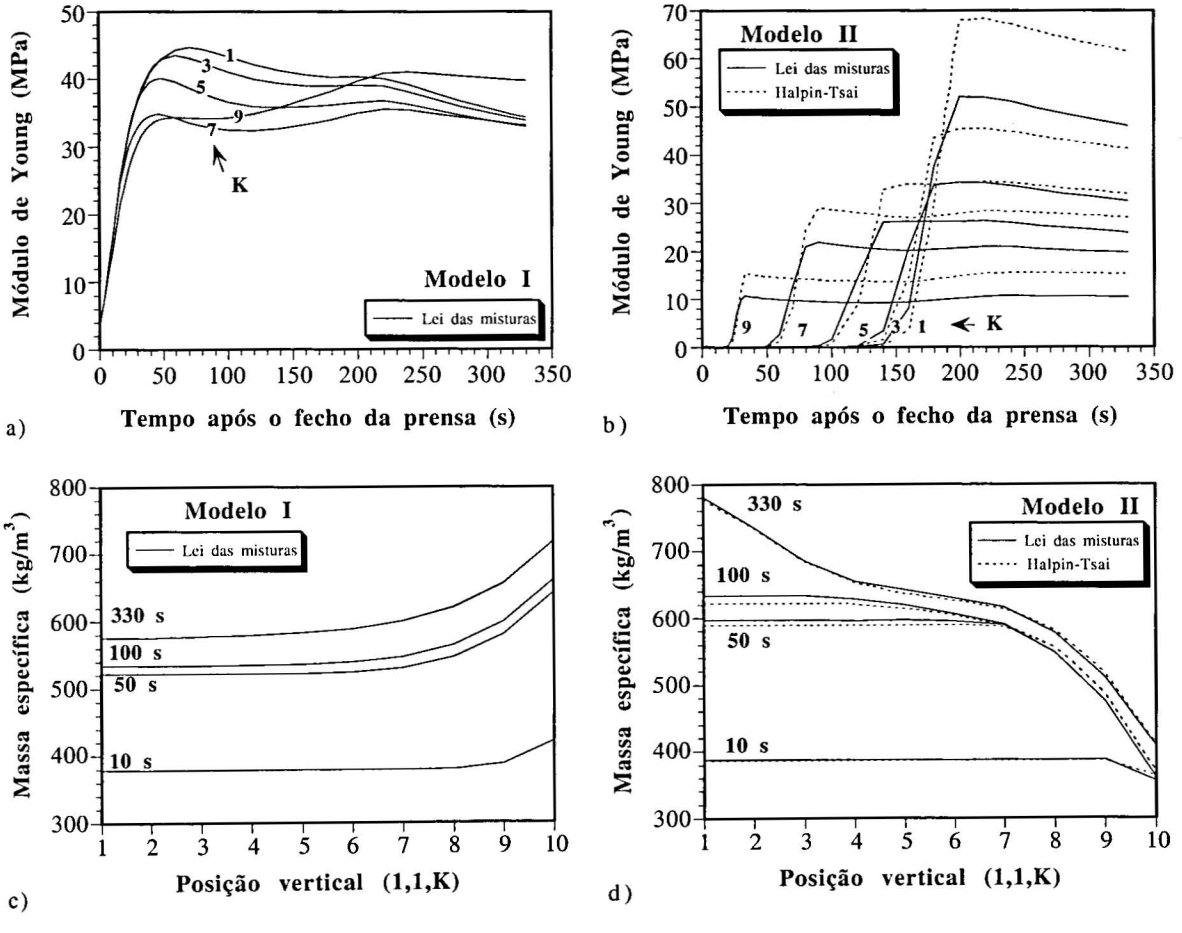


Figura 4.3.22 Comparação entre os modelos I-PPP e II-FRS usando o modelo elástico e a teoria dos sólidos celulares (C_2=0.05) para estimar o módulo de elasticidade do compósito: a),b) evolução do módulo de elasticidade no plano central da placa, em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa); c), d) perfis verticais de massa específica para vários instantes após o fecho da prensa.

Contrariamente, a consolidação de colchões de partículas de madeira normalmente se assemelha mais à de espumas de baixa densidade (Lenth e Kamke, 1986; Lang e Wolcott, 1996). Como foi visto anteriormente, em amostras de madeira maciça, ainda que pouco espessas, a curva tensão-deformação apresenta alguma semelhança com a resposta tensão-deformação do modelo II, mas o patamar é mais baixo ou seja a tensão de cedência é mais baixa e a subida da tensão na fase de densificação não é tão abrupta.

A figura 4.3.22 mostra a evolução do módulo de elasticidade no plano central da placa em função do tempo, para várias posições na direcção vertical. Os resultados são qualitativamente semelhantes aos obtidos anteriormente para o modelo I e II. No entanto, a influência da densidade na previsão desta propriedade do material será mais importante, uma vez que a densidade relativa aparece ao cubo. Portanto, estes resultados são perfeitamente aceitáveis e estão dentro da gama esperada para o MDF. Em relação aos perfis de densidade, chega-se às mesmas conclusões que anteriormente, aquando da comparação dos modelos micromecânicos. Novamente se reafirma que o modelo I conduz a perfis similares aos obtidos no fabrico do MDF, embora menos abruptos junto à superfície.

Realizou-se um estudo de sensibilidade para a constante linear elástica (C_2) com o objectivo de examinar o seu efeito na resposta mecânica do sistema. A figura 4.3.23 mostra a evolução da tensão de compressão durante o ciclo de prensagem para três valores de C_2. Como se pode observar nesta figura, a constante linear elástica tem um efeito importante na pressão máxima necessária para comprimir o colchão. Nesta figura apenas se apresentam os valores deste parâmetro que conduzem a valores de pressão máxima normalmente observados na prensagem do MDF.

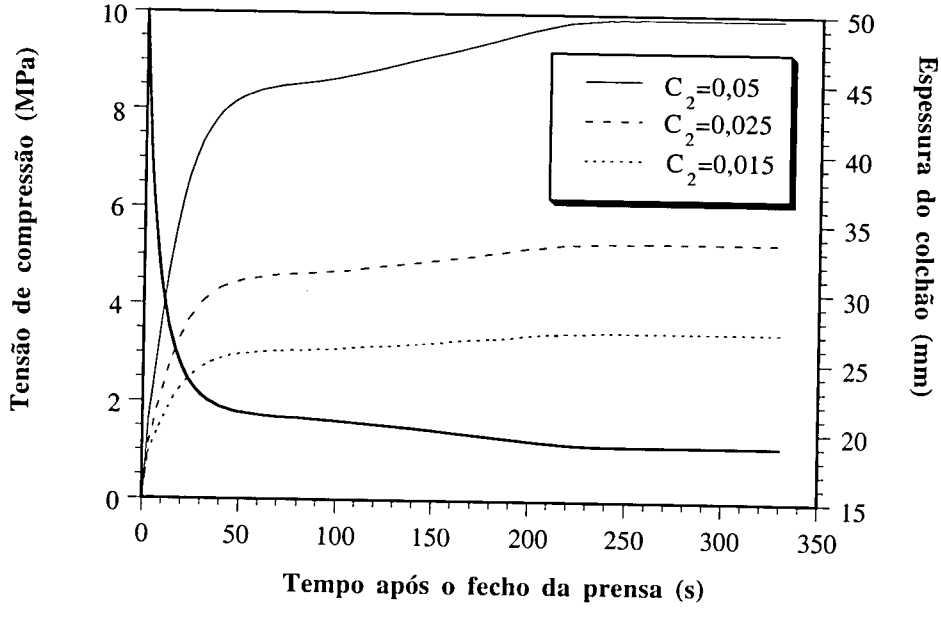


Figura 4.3.23 Efeito da constante linear elástica na resposta da tensão de compressão a uma perturbação na espessura.

Modelos dos sólidos celulares: lei de Hooke modificada

Para representar toda a curva tensão-deformação, ou seja, a fase de cedência e de densificação, Wolcott *et al.* (1989) propuseram uma modificação da lei de Hooke por uma função não linear da deformação. Para analisar a influência da introdução desta função não linear da deformação na resposta mecânica do sistema, utilizou-se, na estimação do módulo de elasticidade do compósito, os parâmetros obtidos (ver secção 2.3.1) por ajuste dos dados experimentais tensão-deformação de Harless *et al.* (1987) em colchões de partículas sem cola (ver figura 4.2.9).

Os resultados da simulação são apresentados na figura 4.3.24. A pressão máxima da prensa, para as condições de temperatura consideradas, é um pouco mais baixa que a pressão que é geralmente necessária para o fabrico dos aglomerados de partículas. A curva tensão-deformação total obtida é linear até à deformação de cedência (0,14) e depois tem forma parabólica, não reflectindo o comportamento esperado. Assim, de acordo com a equação 4.2.50, para deformações inferiores à deformação de cedência do material, a função não linear da deformação é unitária para não violar a lei de Hooke. A deformações superiores começa a haver colapso da estrutura, atingindo-se um patamar e depois uma subida, correspondente à densificação do material.

O módulo de elasticidade diminui abruptamente nos primeiros segundos e o patamar atingido é tanto mais baixo quanto mais próximo da superfície, ou seja, maior o aquecimento.

O perfil de densidades final tem uma forma semelhante aos perfis reais neste tipo de aglomerados, mas junto à superfície é demasiado abrupto, atingindo-se densidades demasiado elevadas em relação às reais. Uma das explicações possíveis, pode ser o facto de não ter incluída a cura da resina e outra explicação, o facto dos dados experimentais terem sido obtidos em colchões de partículas anidras e portanto não levarem em conta o efeito da humidade.

A contribuição da resina será incluída nos resultados das simulações que se apresentam de seguida, os quais foram obtidos usando a equação 4.2.51, em que é utilizada a função não linear da deformação no cálculo do módulo de elasticidade do compósito. Novamente se comparam os modelos micromecânicos I e II para calcular o módulo de elasticidade do sólido. Na figura 4.3.25 está patente a evolução da tensão de compressão e do módulo de elasticidade em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, assim como os perfis de densidade para os dois modelos (considerando a constante C_3 igual a 0,15). Estes resultados são qualitativamente semelhantes aos obtidos considerando apenas a fase linear da curva tensão-deformação.

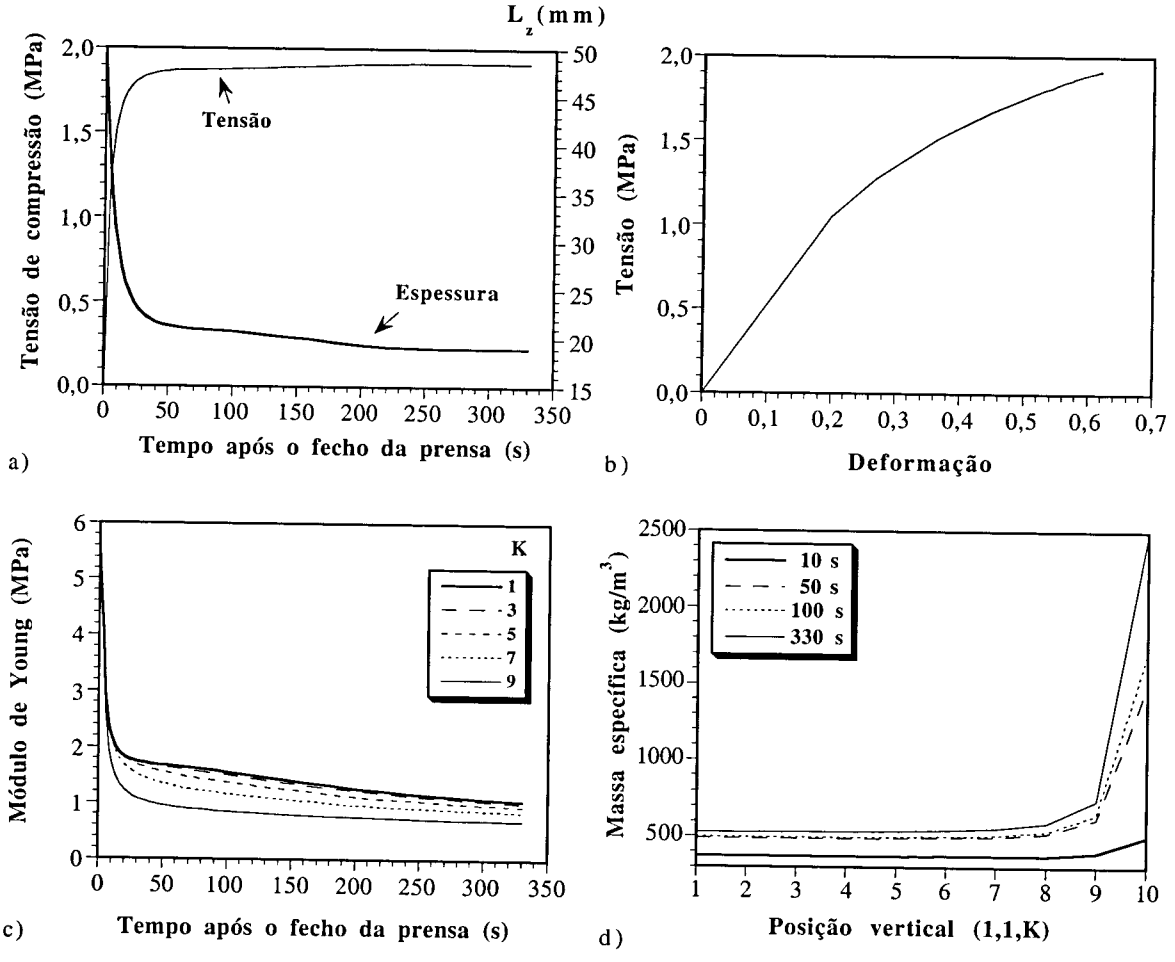


Figura 4.3.24 Aplicação da função não linear proposta por Wolcott *et al.* (1989) com os parâmetros obtidos por ajuste dos dados experimentais de Harless *et al.* (1987): a) resposta da tensão de compressão a uma perturbação na espessura; b) curva tensão-deformação durante o ciclo de prensagem; c) evolução do módulo de elasticidade no plano central da placa, em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa); d) perfis verticais de massa específica para vários instantes após o fecho da prensa.

Em termos quantitativos, verifica-se que, em ambos os modelos, os valores da tensão de compressão e do módulo de elasticidade são significativamente mais elevados, devido à influência da deformação de cedência (C_3).

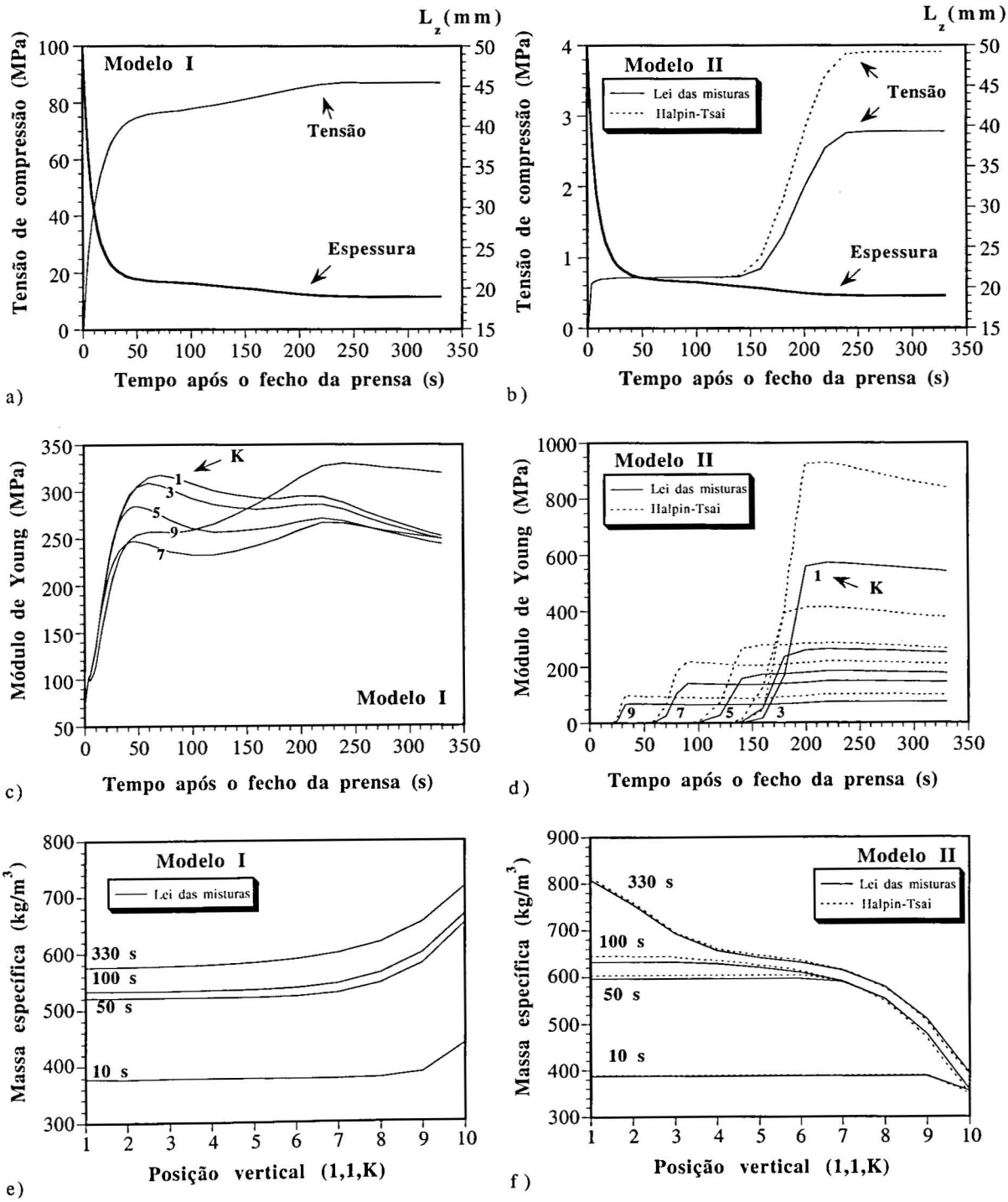


Figura 4.3.25 Comparação entre os modelos I e II usando o modelo dos sólidos celulares que inclui uma função não-linear da deformação (C_3=0,15): a), b) resposta da tensão de compressão a uma perturbação na espessura; c), d) evolução do módulo de elasticidade no plano central da placa, em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical; e), f) perfis verticais de massa específica para vários instantes após o fecho da prensa.

Na estimação do módulo de elasticidade do compósito, de acordo com a equação 4.2.51, é efectuada a correcção da densidade, ou seja, a densidade é actualizada em cada iteracção. No entanto, os diversos autores que aplicaram as teorias dos sólidos celulares consideraram a densidade igual à densidade inicial do compósito, uma vez que os modelos apresentados serviriam para representar a curva tensão-deformação estática do material. Por esta razão foi analisada a influência deste parâmetro na resposta do sistema.

Na figura 4.3.26 podem observar-se os resultados dos dois modelos considerando a massa específica constante e igual 229,8 kg/m^3 (massa específica inicial do compósito), o que corresponde a uma densidade relativa igual a 0,16 e C_3 igual a 0,15. Lenth e Kamke (1996) usaram um valor de densidade relativa igual a 0,24, mas estes autores consideraram como unidade celular uma partícula.

Isto deu origem a que para elevadas deformações, a densidade do colchão ultrapasse a densidade da partícula, violando a hipótese do modelo de que a densidade da parede celular é constante. Portanto embora os modelos representassem bem os resultados experimentais na zona do patamar da curva tensão-deformação, para elevadas deformações (fase da densificação), a tensão aumenta assimptoticamente, afastando-se dos resultados experimentais.

No caso presente verifica-se que, considerando a densidade constante, os níveis de tensão são bastante mais baixos em ambos os modelos; no modelo I são cerca de metade e no II cerca de um quarto dos obtidos anteriormente (ver fig. 4.3.25). No modelo I é visível uma descida brusca do módulo de elasticidade nos instantes iniciais e posteriormente um ligeiro aumento para nas camadas centrais, em que a subida da temperatura é mais lenta. No modelo II, o módulo de elasticidade atinge um valor máximo praticamente igual em todas as posições, o que não se verificava no caso em que a densidade é actualizada (ver fig. 4.3.25). Tal como se verificou nos modelos anteriores, a equação de Halpin-Tsai conduz a valores de tensão e de módulo de elasticidade superiores. A forma dos perfis de densidade é semelhante à obtida nesse caso, mas para o modelo I a subida da densidade nas camadas superficiais é mais abrupta.

Foi realizada uma análise de sensibilidade do parâmetro C_3 (deformação de cedência) para o caso em que se considera a actualização da densidade. Na figura 4.3.27 está patente o efeito deste parâmetro (C_3 igual a 0,05 e a 0,015) na evolução da tensão de compressão e do módulo de elasticidade em função do tempo, na curva tensão-deformação e nos perfis de densidade. Não se verificam diferenças qualitativas na evolução da tensão e do módulo de elasticidade durante o ciclo de prensagem, assim como na curva tensão-deformação. Um valor de C_3 igual a 0,015, como consideraram Wolcott *et al.* (1989), conduz a valores de tensão dentro dos níveis esperados para a prensagem dos aglomerados de madeira.

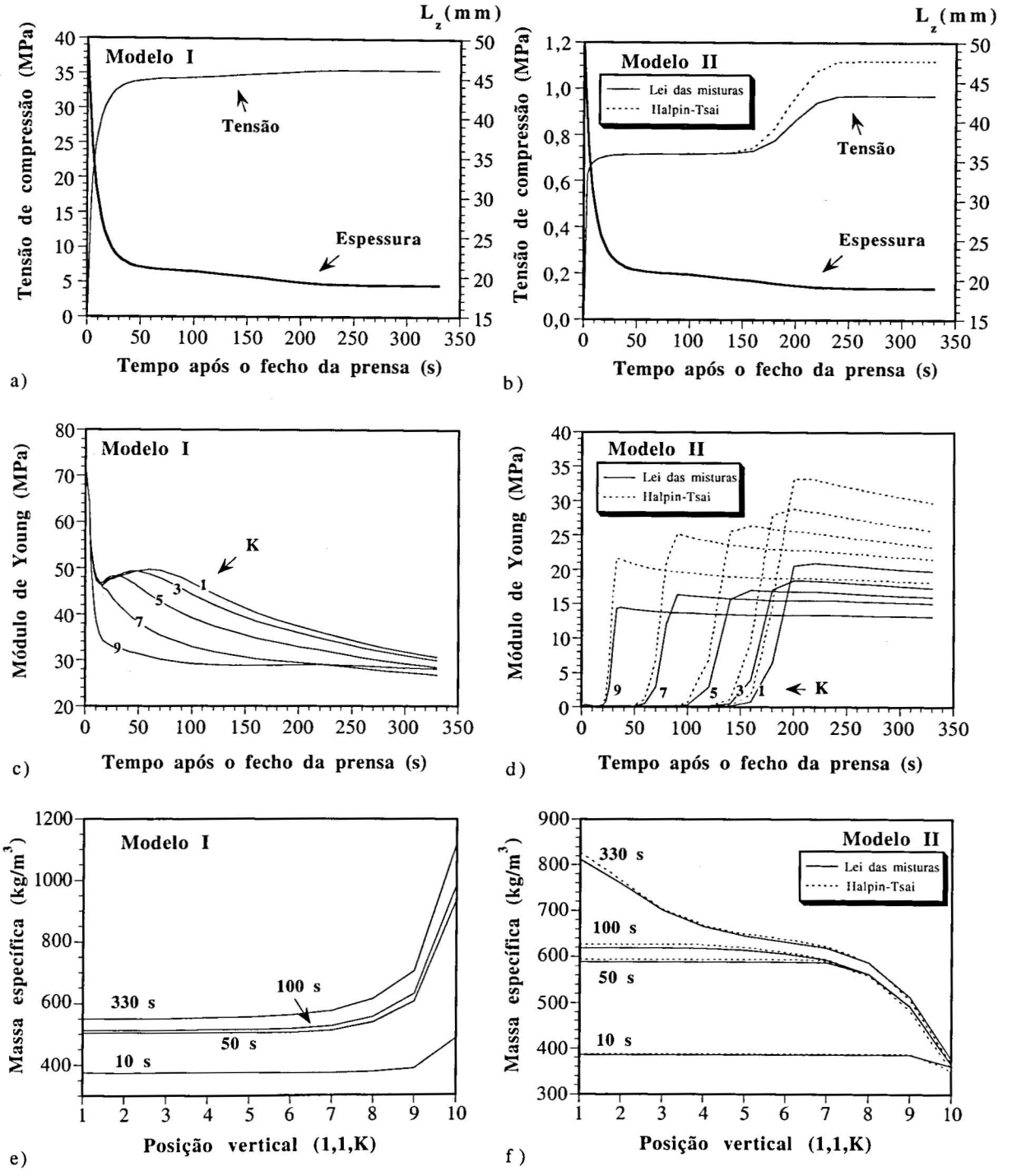


Figura 4.3.26 Comparação entre os modelos I-PPP e II-FRS usando o modelo dos sólidos celulares (sem correcção da densidade) que inclui uma função não-linear da deformação (C_3=0,15): a), b) resposta da tensão de compressão a uma perturbação na espessura; c), d) evolução do módulo de elasticidade no plano central da placa, em função do tempo; e), f) perfis verticais de massa específica para vários instantes após o fecho da prensa.

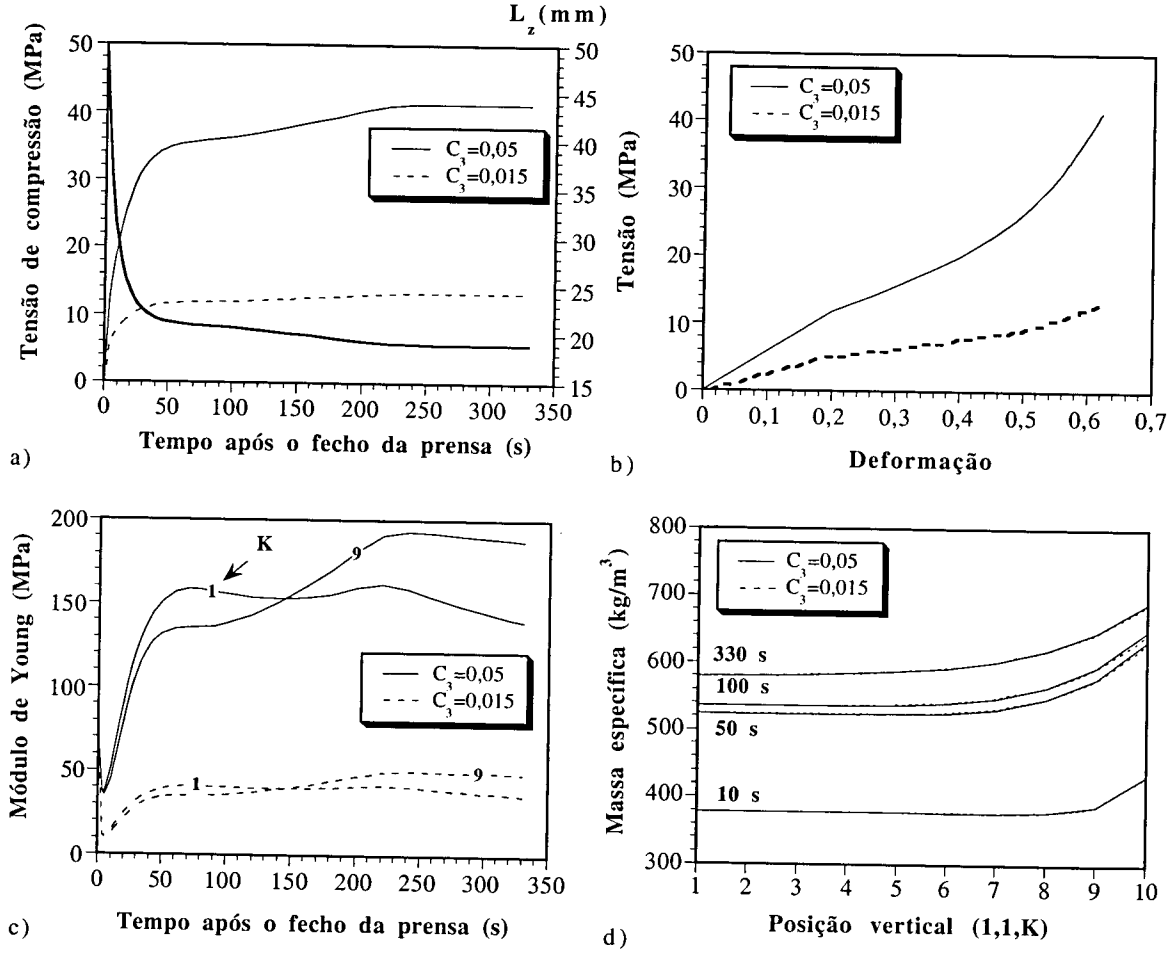


Figura 4.3.27 Efeito da deformação de cedência (C_3), usando o modelo dos sólidos celulares (com correcção da densidade) que inclui uma função não-linear da deformação: a) resposta em tensão de compressão a uma perturbação na espessura; b) curva tensão-deformção; c) evolução do módulo de elasticidade no plano central da placa, em função do tempo decorrido após o fecho da prensa para várias posições na direcção vertical numeradas de 1(adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa); d) perfis verticais de massa específica para vários instantes após o fecho da prensa.

Na curva tensão-deformação podem ser notadas as duas fases já referidas; uma fase inicial de comportamento linear e uma fase de densificação. Este parâmetro tem pouco efeito nos perfis verticais de densidade.

Do estudo realizado considerando os modelos dos sólidos celulares, pode-se concluir que a lei de Hooke modificada não traz um aumento significativo da qualidade da solução em relação à resposta de um sistema real de prensagem do MDF, pelo que será preferível considerar a função não-linear igual a 1 ou seja considerar comportamento elástico linear.

3.2.3 Efeito do programa de espessuras na resposta do sistema

Foi analisado o efeito de três programas de espessuras na resposta do sistema: para além da perturbação padrão imposta nas simulações anteriores (programa 2), foram consideradas mais duas perturbações, utilizando a mesma função (equação 4.3.1) e multiplicando o tempo por 0,5 (programa 1) e por 2 (programa 3).

Na figura 4.3.28 estão representadas as respostas do sistema em tensão de compressão para as três perturbações referidas. Como se pode constatar nesta figura, os valores de pressão atingidos com o programa 3 são os mais elevados, o que significa que, quanto maior a velocidade de fecho da prensa maior será a pressão de prensagem. Além disso, como o colchão está mais frio, a sua resistência é maior, o que contribui para que sejam necessárias pressões mais elevadas. Para tempos de fecho da prensa mais longos, a pressão necessária é mais baixa, pois o calor transferido aumenta a possibilidade de haver plastificação.

A figura 4.3.29 mostra os perfis de densidade para os três casos. Na prática verifica-se que para tempos de fecho da prensa longos, pode ocorrer a cura da resina antes da consolidação da placa, o que dá origem a faces rígidas, mas menos densas. Observando o perfil de densidade no fim do ciclo de prensagem obtido com o programa 1, a densidade é mais baixa em toda a placa, mas as diferenças são mais importantes no centro da placa, ou seja, há uma menor densificação nas camadas centrais comparativamente aos programas mais rápidos. Estes resultados não são os esperados e portanto será talvez prematuro tirarem-se conclusões sem incluir a influência da viscoelasticidade na consolidação do colchão.

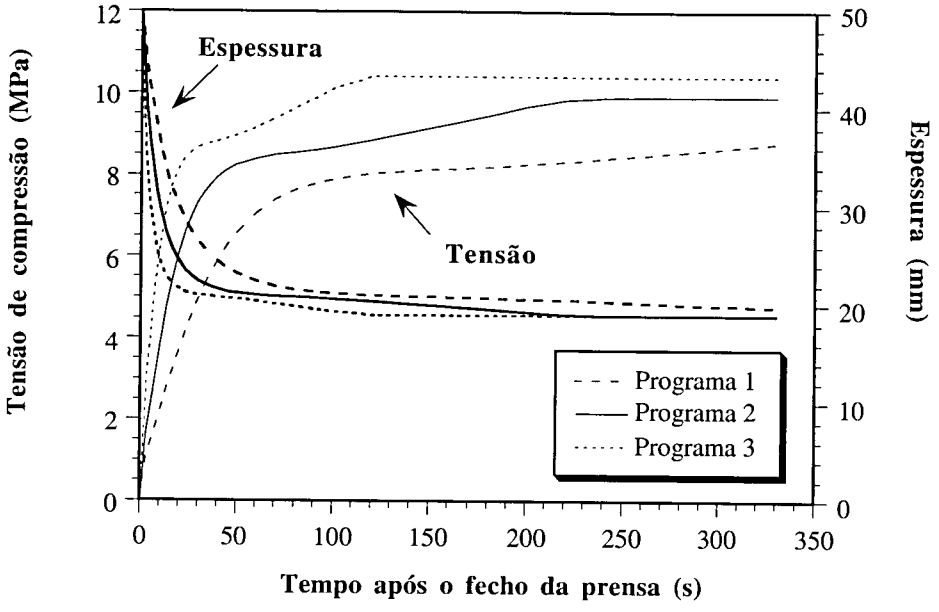


Figura 4.3.28 Efeito de vários tipos de programas de espessuras na resposta do sistema: evolução da tensão de compressão em função do tempo decorrido após o fecho da prensa.

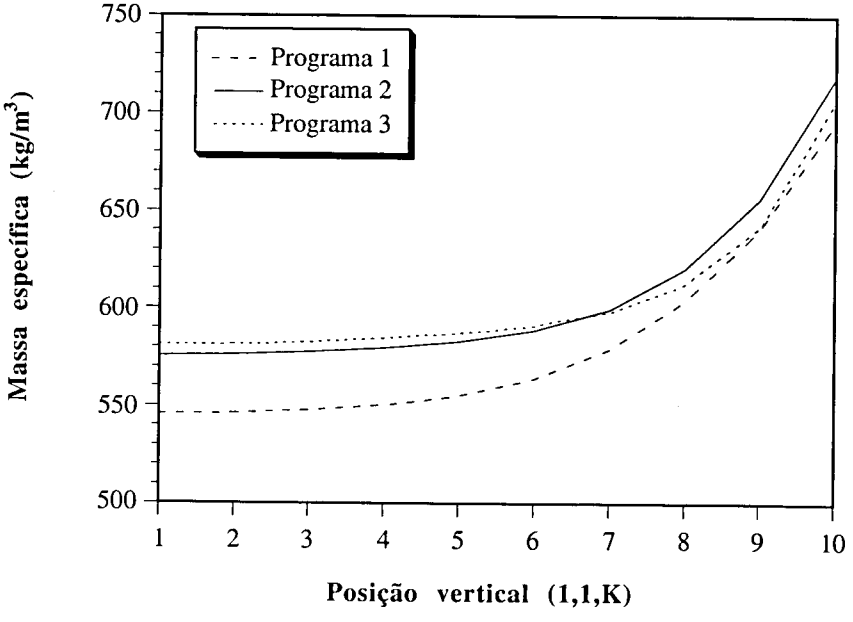


Figura 4.3.29 Efeito de vários tipos de programas de espessuras na resposta do sistema: perfis de massa específica no fim do ciclo de prensagem.

3.3 Simulação da prensagem do MDF usando o modelo viscoelástico

Uma vez que o modelo elástico não consegue representar o comportamento mecânico durante todo o ciclo de prensagem, desenvolveu-se um modelo viscoelástico, com base no modelo de Maxwell. Tal como o modelo elástico, este modelo foi utilizado para prever a evolução da tensão de compressão (ou pressão de prensagem), deformação, módulo de elasticidade e densidade em função do tempo para uma dada posição no colchão, assim como os perfis verticais de densidade.

As condições operatórias de prensagem e propriedades típicas consideradas nas simulações são as mesmas que no modelo elástico. O desempenho do modelo viscoelástico é analisado impondo uma perturbação na espessura (ou deformação total) e observando a resposta em tensão. A curva de espessura do colchão em função do tempo considerada é a mesma que no caso anterior. No entanto, faz-se também uma análise da resposta do sistema a diferentes entradas.

O modelo elástico serviu para testar a aplicabilidade dos diversos modelos micromecânicos, tendo-se concluído que o modelo I que consistia nos três elementos (resina+fibra+gás) em paralelo, combinado com uma expressão derivada para as estruturas celulares do tipo "ninho de abelha" para levar em conta a variação de densidade, conduzia a perfis de densidade e a níveis de tensão de compressão mais próximos dos valores reais obtidos no fabrico industrial do MDF. Por esta razão, nas simulações realizadas com vista ao estudo de sensibilidade aos diversos parâmetros e propriedades, optou-se por considerar este modelo micromecânico, embora previamente se tenham confirmado as conclusões tiradas anteriormente realizando uma série de simulações com o modelo II.

Em primeiro lugar fez-se um estudo do efeito da componente viscosa, dada a sua influência marcante na resposta do sistema. Posteriormente, analisa-se a variação das diversas variáveis, quando se modificam alguns "parâmetros", como os módulos de elasticidade da fibra, da resina e do gás, assim como as principais condições de prensagem, como a temperatura dos pratos e o teor de humidade.

3.3.1 Efeito da componente viscosa

O efeito da componente viscosa do modelo viscoelástico foi estudado tendo-se realizado várias simulações, nas quais foram consideradas as mesmas condições e os mesmos parâmetros, excepto a componente viscosa. Foram consideradas três situações; componente viscosa constante durante todo o ciclo de prensagem e igual a $1x10^6$, $1x10^9$ e a $1x10^{12}$ Pa.s. Mais adiante serão analisadas as diversas expressões de variação da viscosidade com o tempo e a temperatura.

Na figura 4.3.30 apresenta-se a resposta do sistema em tensão de compressão, normalizada pelo seu valor máximo, a uma perturbação na espessura, para os três valores da componente viscosa e considerando os modelos micromecânicos I e II.

A conclusão mais evidente que ressalta desta figura é que a componente viscosa tem uma influência marcante na resposta do sistema. Para o valor mais elevado da componente viscosa, a resposta do sistema aproxima-se da obtida anteriormente com o modelo elástico, usando ambos os modelos micromecânicos (ver figura 4.3.21). Para o mesmo módulo de elasticidade, quanto maior for a viscosidade, maior o tempo de relaxação e portanto o decaimento da curva de tensão em função do tempo diminui quando a viscosidade aumenta. A resposta que mais se aproxima qualitativamente da resposta real do MDF é a do modelo I, com um valor de viscosidade igual a $1x10^9$ Pa.s. No caso do modelo II, para valores baixos da componente viscosa obtêm-se respostas iguais, quer se aplique a "lei das misturas" ou a equação de Halpin-Tsai. Para o valor de viscosidade intermédio, a resposta é bastante diferente da resposta real, pois observa-se um patamar na tensão de compressão e só depois a sua descida. Considerando a viscosidade constante, pode esperar-se que um aumento do módulo de elasticidade vá diminuir o tempo de relaxação e portanto fomentar a relaxação das tensões, o que faz com que as deformações elásticas fiquem bloqueadas na estrutura. Este efeito terá maior importância para baixas viscosidades, o que poderá explicar o patamar de tensão que se verifica no modelo II e a posterior descida quando a resina desenvolveu resistência suficiente.

Em relação aos perfis verticais de densidade, o efeito da componente viscosa é também importante, verificando-se claramente uma inversão dos perfis de densidade à medida que se aumenta a componente viscosa. No caso do modelo I, para valores baixos da componente viscosa, o perfil de densidades é perfeitamente horizontal, enquanto que para valores elevados, os perfis tendem para a forma obtida no modelo elástico. No caso do modelo II, esta tendência também se confirma.

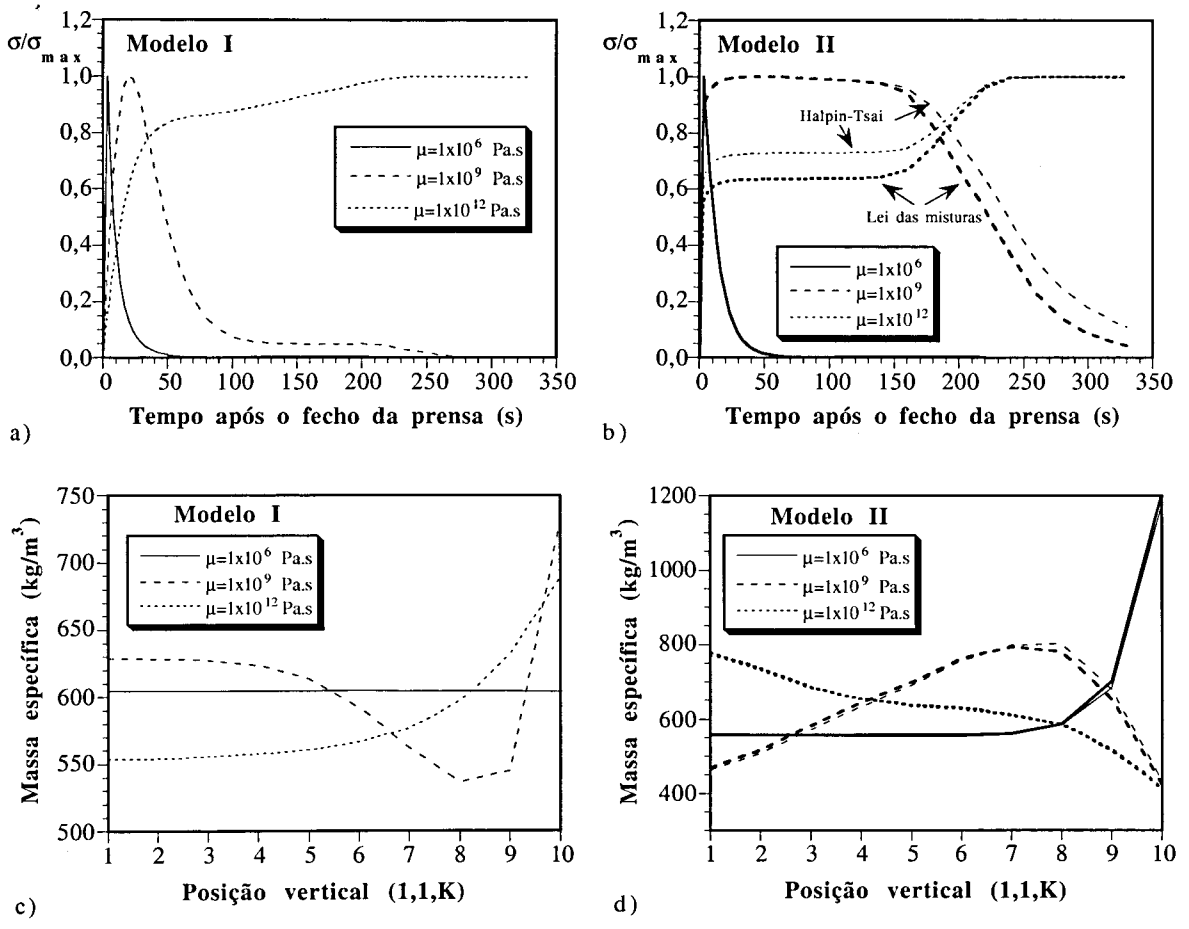


Figura 4.3.30 Comparação entre os modelos I-PPP e II-FRS usando o modelo viscoelástico para três valores da componente viscosa: a), b) evolução da tensão de compressão em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa); c), d) perfis verticais de massa específica ao longo do eixo dos *zz*, no fim do ciclo de prensagem.

No entanto, para o valor mais baixo da componente viscosa, o perfil de densidades tem a mesma forma que o do modelo I, para o valor mais elevado da componente viscosa, embora a subida da densidade junto à superfície seja mais abrupta.

Não se observam diferenças significativas nos perfis verticais de densidade do modelo II, obtidos usando a lei das misturas e a equação de Halpin-Tsai. Deste estudo, pode concluir-se

que a componente viscosa tem um efeito importante, quer na história reológica do sistema, quer no desenvolvimento do perfil de densidades vertical.

Para se efectuar uma análise de sensibilidade de outros parâmetros e propriedades, é necessário escolher-se um valor para a componente viscosa. Uma vez que a resposta do sistema que se aproxima mais da real, foi obtida com o modelo I e com a componente viscosa igual a $1x10^9$ Pa.s, foram realizadas simulações com valores próximos deste, com vista a uma análise não só qualitativa, mas também quantitativa. Na figura 4.3.31 pode observar-se a resposta do modelo viscoelástico a uma perturbação na espessura, considerando três valores da componente viscosa: $6x10^8$, $8x10^8$ e $1x10^9$ Pa.s. Os valores previstos pelo modelo para a tensão de compressão global do colchão aproximam-se bastante dos níveis observados num ciclo de prensagem industrial. Por esta razão, optou-se por escolher o valor intermédio ($8x10^8$ Pa.s) e portanto será este o valor considerado nas simulações que se apresentam em seguida, com o objectivo de avaliar o efeito de alguns parâmetros e propriedades.

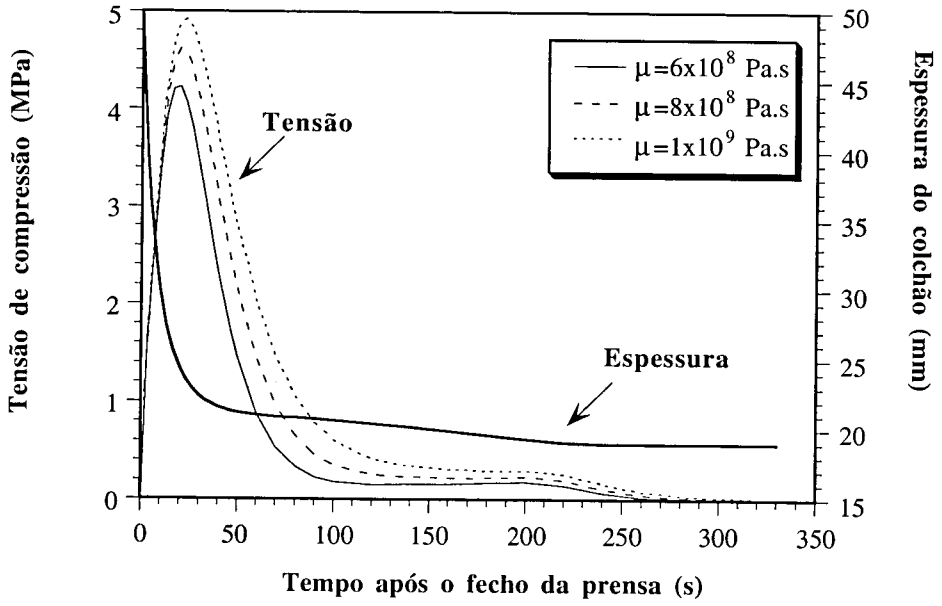


Figura 4.3.31 Resposta do modelo viscoelástico a uma perturbação na espessura, considerando três valores da componente viscosa: evolução da tensão de compressão global em função do tempo decorrido após o fecho da prensa.

3.3.2 Efeito do módulo de elasticidade da fibra

Para avaliar o efeito do módulo de elasticidade da fibra, simulou-se o comportamento mecânico do colchão considerando as condições de referência e variando o módulo de elasticidade da fibra em 20 %, por excesso ou por defeito.

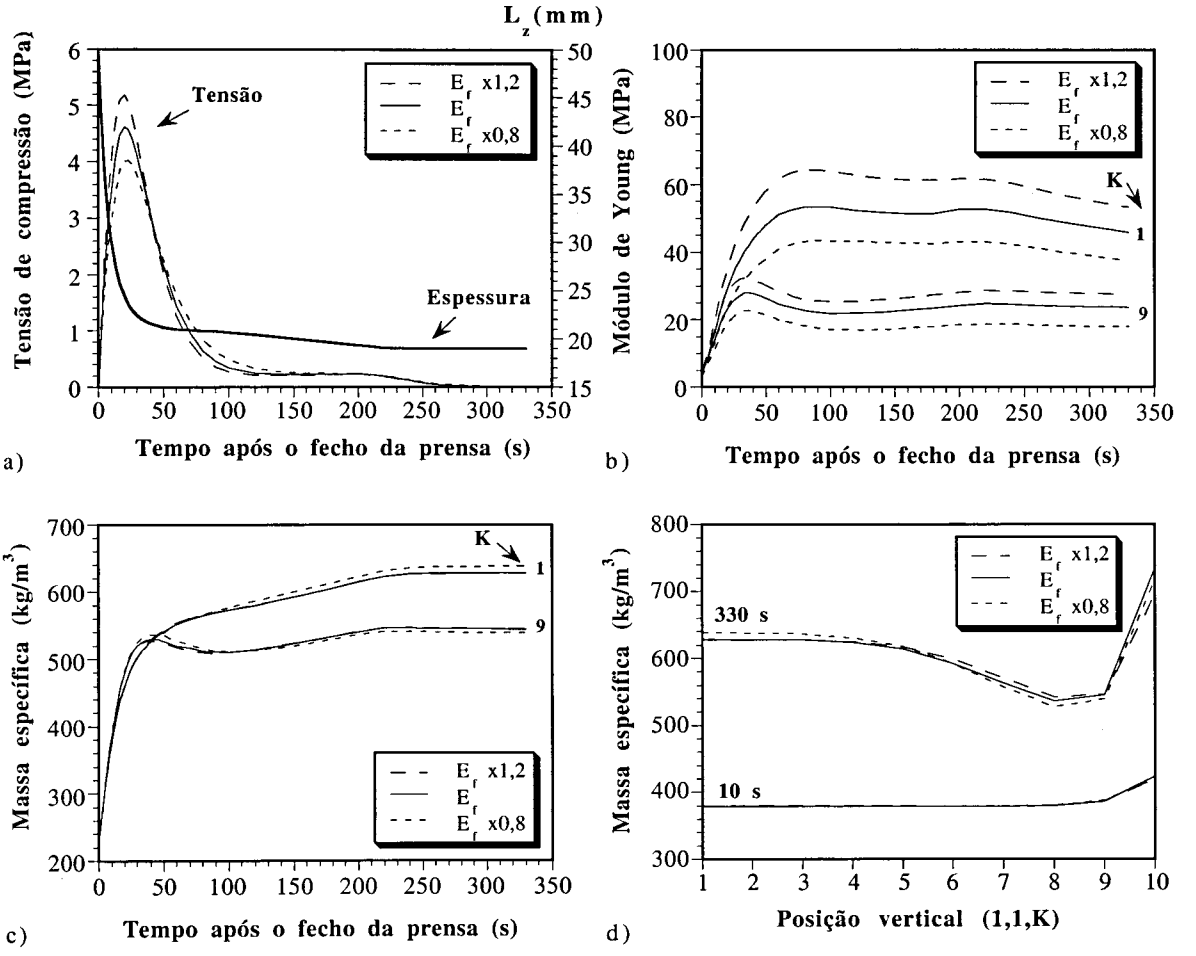


Figura 4.3.32 Efeito do módulo de elasticidade da fibra: evolução de a) tensão de compressão global, b) módulo de elasticidade e c) massa específica, no plano central da placa, em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa); d) perfis verticais de massa específica ao longo do eixo dos *zz*, no plano central da placa, para dois instantes após o fecho da prensa.

A observação da figura 4.3.32 permite concluir que o módulo de elasticidade da fibra tem uma influência considerável sobre as variáveis dos sistema. Uma vez que se considerou o modelo I (fibra e resina em paralelo) e como a fracção volúmica da resina é pequena comparada com a da fibra, logicamente o efeito do módulo de elasticidade da fibra no cálculo do módulo de elasticidade do compósito será significativo.

3.3.3 Efeito do módulo de elasticidade da resina

O efeito do módulo de elasticidade da resina foi estudado considerando uma variação de 20 % por excesso e por defeito em relação ao valor de referência calculado pela expressão 4.2.55. Observando a figura 4.3.33, pode-se afirmar em termos gerais que o efeito da cura da resina é pouco importante para a consolidação do colchão.

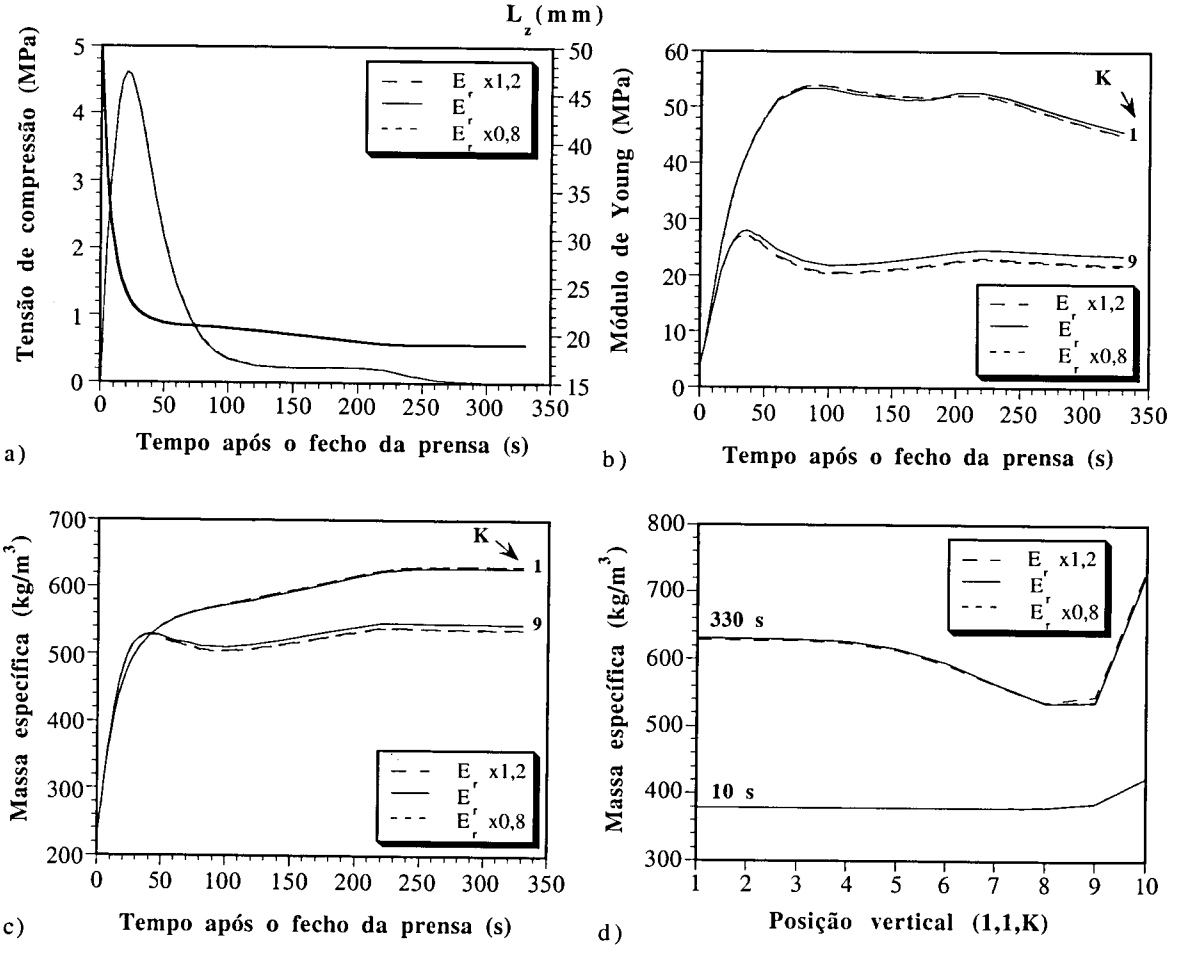


Figura 4.3.33 Efeito do módulo de elasticidade da resina: evolução de a) tensão de compressão global, b) módulo de elasticidade e c) massa específica, no plano central da placa, em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa); d) perfis verticais de massa específica ao longo do eixo dos *zz*, no plano central da placa, para dois instantes após o fecho da prensa.

Uma vez que se considerou o modelo I, o efeito da fibra predomina sobre o da resina e portanto a variação do módulo de elasticidade da resina em 20 % não causa alteração significativa nas histórias do módulo de elasticidade local do compósito, o que se reflecte pouco sobre a resposta do sistema em tensão de compressão.

No entanto, apesar de pouco significativo, este efeito é maior nas camadas superficiais onde se verifica um endurecimento mais rápido da resina. Em relação aos perfis de densidade, não se verificam diferenças nos perfis ao fim de 10 s, mas no fim do ciclo de prensagem são visíveis algumas diferenças, ainda que pouco significativas.

3.3.4 Efeito do módulo de elasticidade do gás

A análise de sensibilidade do módulo de elasticidade do gás seria importante para um modelo integrado que englobasse a transferência de massa e calor e o comportamento mecânico. À medida que o colchão é comprimido, a sua porosidade vai diminuindo e simultaneamente a produção de vapor devido à secagem é cada vez mais importante. Portanto, a resistência oferecida pelo gás encerrado no colchão seria cada vez maior.

No caso presente e uma vez que foram utilizados os dados de pressão do gás obtidos nas simulações do modelo de transferência de massa e calor, em que foi assumido fecho instantâneo da prensa, os resultados terão pouco significado.

No entanto, como pode ser observado na figura 4.3.34, uma variação de 20 % no módulo de elasticidade do gás produz alguma variação nas histórias do módulo de elasticidade e de massa específica. Como resultado, observa-se que quanto maior o módulo de elasticidade do gás maior é a tensão de compressão.

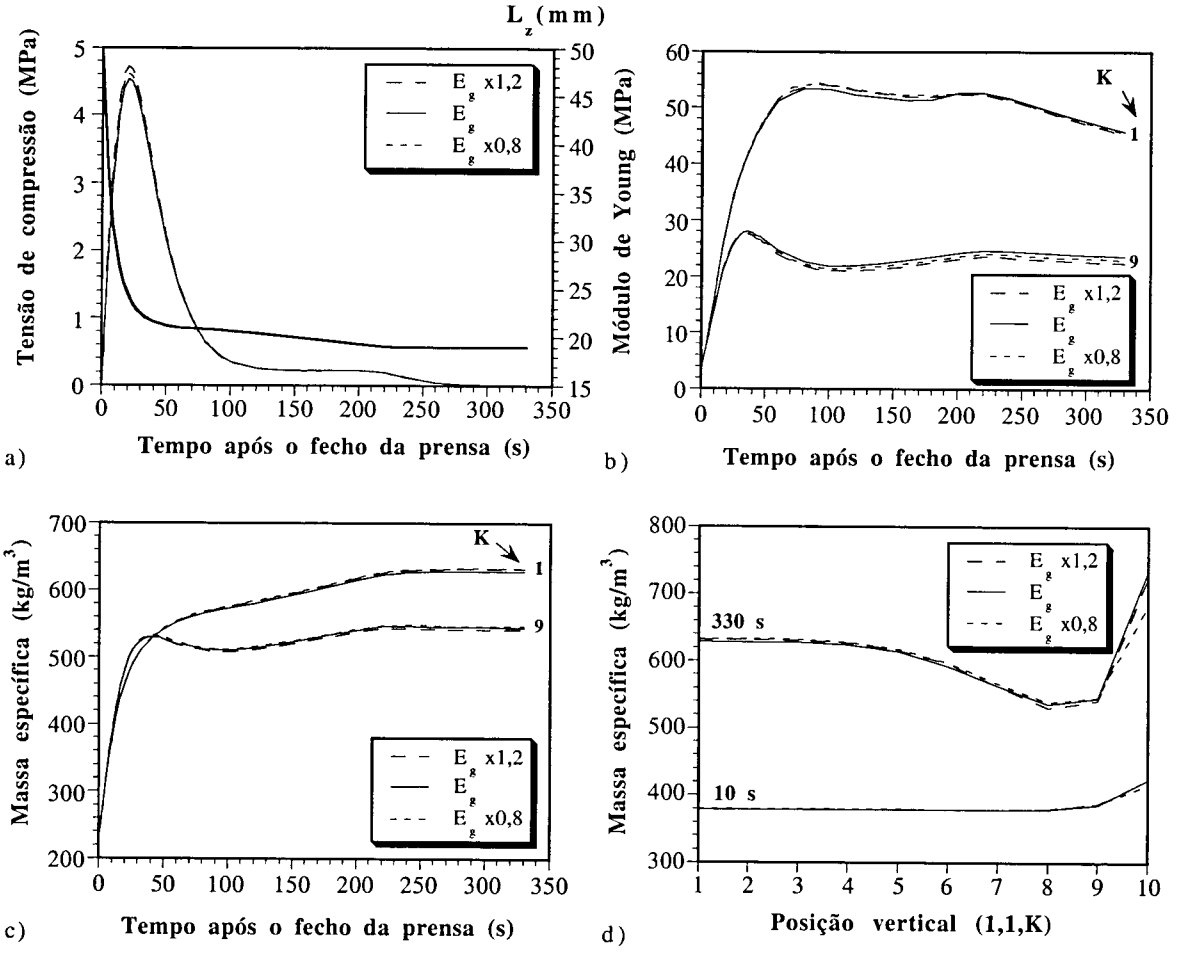


Figura 4.3.34 Efeito do módulo de elasticidade do gás: evolução de a) tensão de compressão global, b) módulo de elasticidade e c) massa específica, no plano central da placa, em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa); d) perfis verticais de massa específica ao longo do eixo dos *zz*, no plano central da placa, para dois instantes após o fecho da prensa.

3.3.5 Efeito da temperatura de prensagem

Foram realizadas simulações para três temperaturas de prensagem: 190 °C, 175 °C e 160 °C usando os dados de temperatura em função do tempo obtidos no modelo 3D de transferência de massa e calor, ajustados por splines cúbicas.

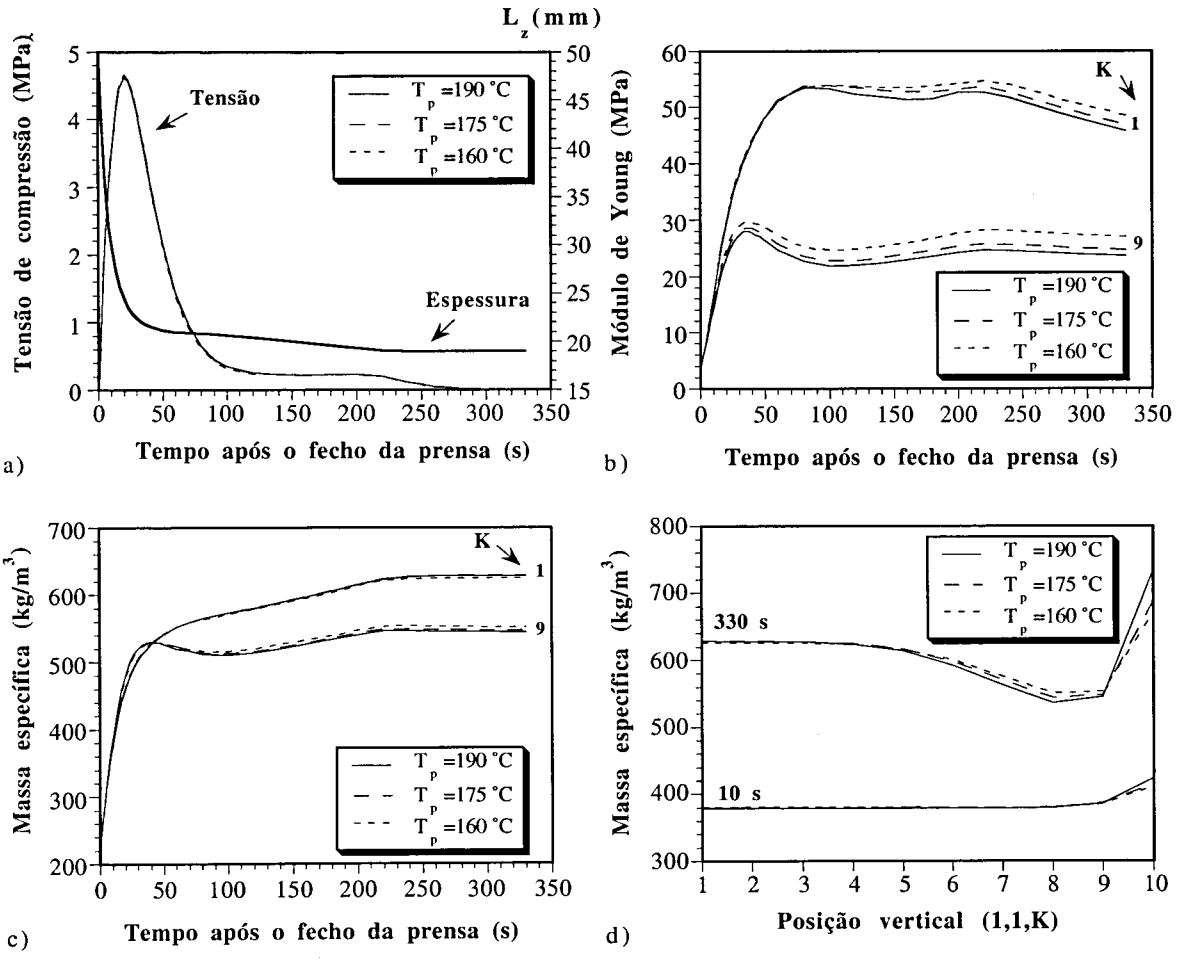


Figura 4.3.35 Efeito da temperatura de prensagem: evolução de a) tensão de compressão global, b) módulo de elasticidade e c) massa e específica, no plano central da placa, em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa); d) perfis verticais de massa específica ao longo do eixo dos *zz*, no plano central da placa, para dois instantes após o fecho da prensa.

Como se pode observar na figura 4.3.35, não existem diferenças significativas entre as respostas do sistema em tensão de compressão, como seria de esperar, tendo em atenção a influência importante da temperatura no comportamento mecânico do colchão. Uma explicação possível poderá ser o facto das histórias do módulo de elasticidade do compósito não apresentarem diferenças, para os instantes iniciais de prensagem.

Em relação aos perfis de densidade, manifestam-se algumas variações, sobretudo nas camadas superficiais, sendo mais importantes no final do ciclo de prensagem. Junto à superfície há uma maior densificação do colchão prensado à temperatura mais elevada, o que está de acordo com o esperado.

Como foi mencionado anteriormente, estas simulações foram realizadas considerando o parâmetro viscoso constante e portanto nestes resultados apenas se poderá observar o efeito da temperatura na componente elástica. Por outro lado, também não estão a ser considerados os efeitos reais da temperatura de prensagem no teor de humidade do colchão, o que também poderá afectar os resultados.

3.3.6 Efeito do teor de humidade

Para avaliar o efeito do teor de humidade do colchão simulou-se a prensagem considerando um aumento e uma diminuição de 50 % no teor de humidade do colchão em relação aos valores de referência. Uma vez que a humidade inicial de referência é de 11 %, um aumento de 50 % corresponde a cerca de 16,5 % e uma diminuição de 50 % a cerca de 5,5 % de teor de humidade inicial. Estes níveis de humidade inicial, foram considerados por Bolton *et al.* (1989) em ensaios laboratoriais com colchões de aglomerado de partículas, que tinham como objectivo, analisar o efeito do teor de humidade inicial na resistência total do colchão à compressão.

Os resultados patentes na figura 4.3.36 mostram que para estes níveis de humidade, se verificam alterações significativas nas variáveis do sistema. Quanto menor a humidade do colchão maior é a pressão necessária para se atingir a espessura desejada, uma vez que um aumento do teor de humidade implica uma maior a compressibilidade do sistema e uma maior possibilidade de haver plastificação das fibras. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Bolton *et al.* (1989) em testes laboratoriais.

Em relação aos perfis verticais de densidade, verifica-se que uma humidade elevada acentua as diferenças de densidade, sobretudo no final do ciclo de prensagem como tem sido comprovado experimentalmente (Maloney, 1989).

Além do efeito da humidade para a resistência das fibras à compressão, deverá ter-se presente que a resina também poderá retardar a cura da resina ou provocar a hidrólise das pontes de resina. Estes efeitos não são contabilizados no modelo apresentado.

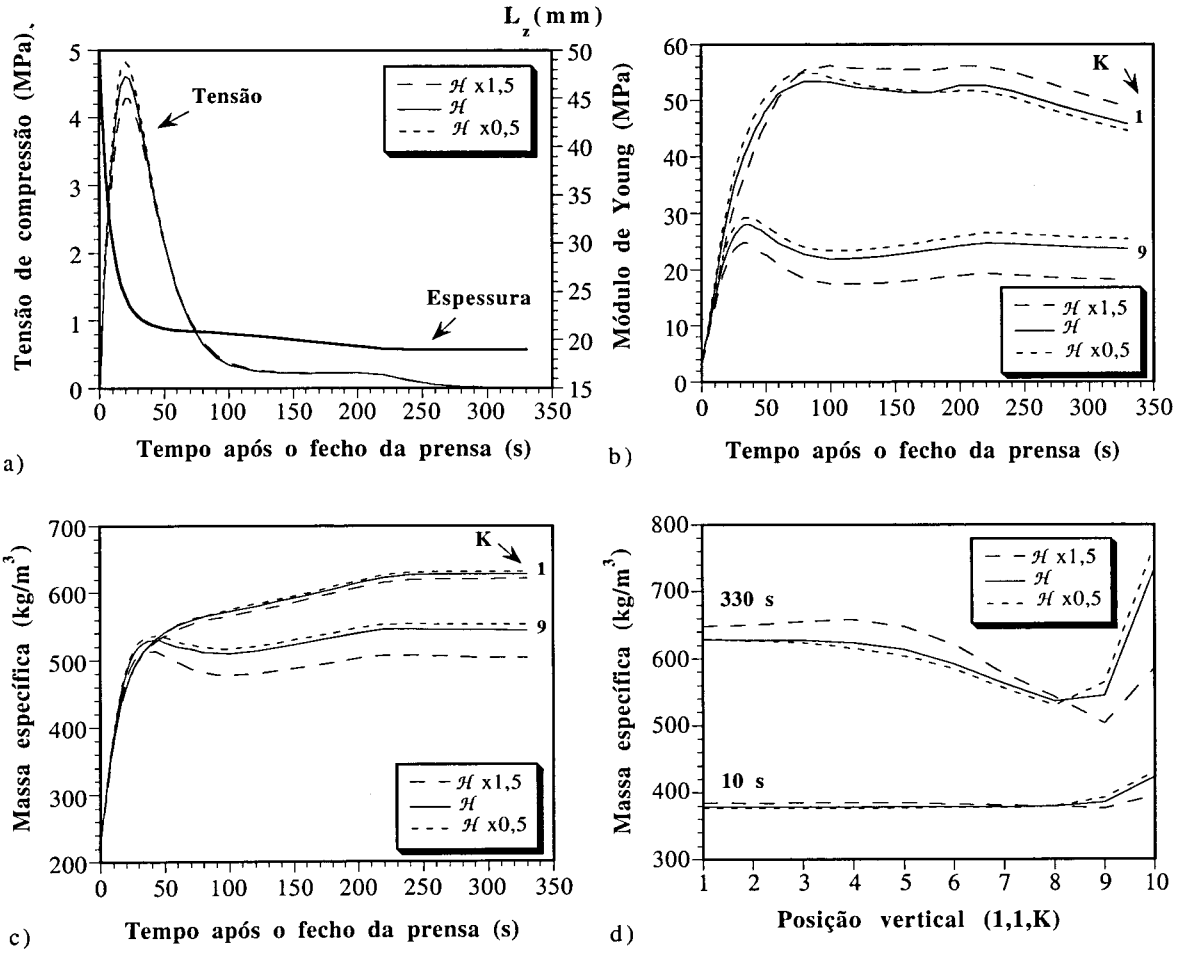


Figura 4.3.36 Efeito do teor de humidade: evolução de a) tensão de compressão global, b) módulo de elasticidade e c) massa específica, no plano central da placa, em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa); d) perfis verticais de massa específica ao longo do eixo dos *zz*, no plano central da placa, para dois instantes após o fecho da prensa.

3.3.7 Resultados considerando a componente viscosa variável

Uma vez que não se dispõem de dados experimentais sobre a evolução da componente viscosa, quer do compósito, quer da resina, foi considerada a equação de Arrhenius para representar a sua variação com a temperatura.

Foi realizada uma análise de sensibilidade dos parâmetros desta equação aplicada à componente viscosa do compósito, mas serão apresentados apenas os valores desses parâmetros que conduzem aos melhores resultados. Assim, apresentam-se os resultados das simulações para três valores da constante μ_∞ e para uma energia de activação do escoamento viscoso (ΔE_μ) igual a 3241 J/mol. Este valor de energia de activação foi obtido a partir do ajuste dos dados de Yin (1984) para a variação da viscosidade com a temperatura de uma resina UF (7 horas após a colagem de duas lamelas de madeira). Embora as condições não correspondam às observadas no fabrico do MDF, permitiram ter uma ideia da ordem de grandeza. Variou-se este parâmetro até 50 %, mas os melhores resultados foram obtidos com esse valor.

Na figura 4.3.37 estão representadas as histórias da tensão de compressão em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, assim como as histórias da componente viscosa correspondentes que deram origem a essas respostas. Como pode se pode observar nesta figura todos os valores da constante μ_∞ conduzem a valores de ordem de grandeza perfeitamente aceitáveis, tendo em conta os resultados disponíveis sobre o ciclo de prensagem do MDF. No entanto, uma variação de cerca de 50 % conduz a variações significativas no máximo das curvas de tensão, assim como no tempo que o sistema demora a relaxar. Estes resultados permitem concluir que a componente viscosa é bastante importante no comportamento mecânico do material, sobretudo na relaxação das tensões.

Na figura 4.3.38 estão representados os perfis verticais de densidade para os mesmos valores dos parâmetros da equação de Arrhenius estudados. Os perfis verticais de densidade são pouco afectados pela variação dos parâmetro estudado em cerca de 50 %. Como foi observado anteriormente, a componente viscosa tem uma influência considerável na forma dos perfis de densidade obtidos. Neste caso, para os valores dos parâmetros estudados, a componente viscosa assume valores dentro da mesma ordem de grandeza, daí não se verificarem diferenças significativas, quer do ponto de vista qualitativo, quer quantitativo.

Com o fim de se avaliar a contribuição da resina para a componente viscosa do compósito (calculada usando a equação 4.2.56), e uma vez que não se dispõem de dados experimentais ou correlações da literatura, optou-se por utilizar a equação 4.1.27 com os parâmetros de uma resina epoxi apresentados por Hojjati e Hoa (1993). Esses parâmetros são os seguintes:

$\mu_\infty = 7{,}93 \times 10^{-14}$ Pa.s
$\Delta E_\mu = 9{,}08 \times 10^4$ J/mol
$d = 14{,}1$

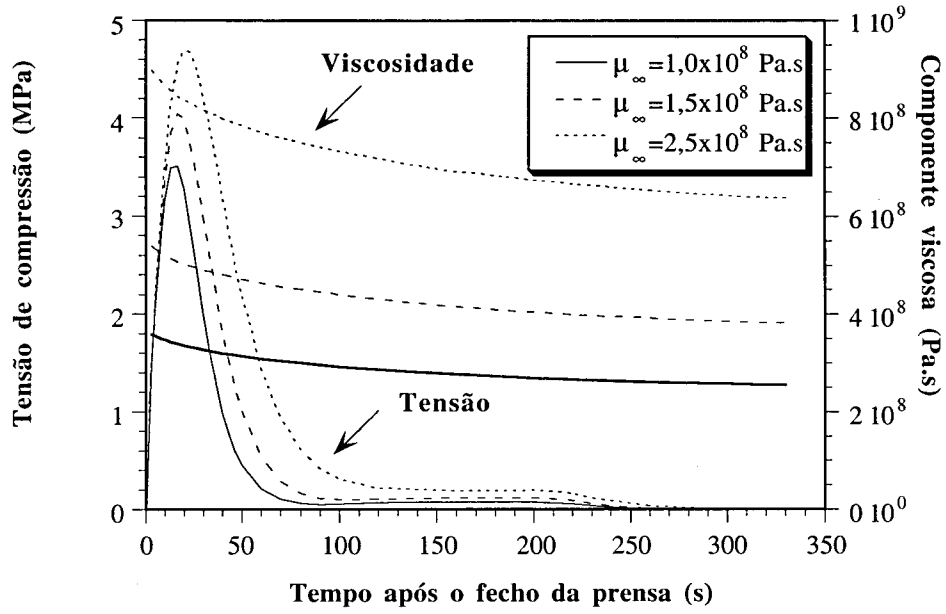


Figura 4.3.37 Efeito da componente viscosa na resposta do sistema: evolução da tensão de compressão em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, considerando três valores de μ_∞ e ΔE_μ= 3241 J/mol.

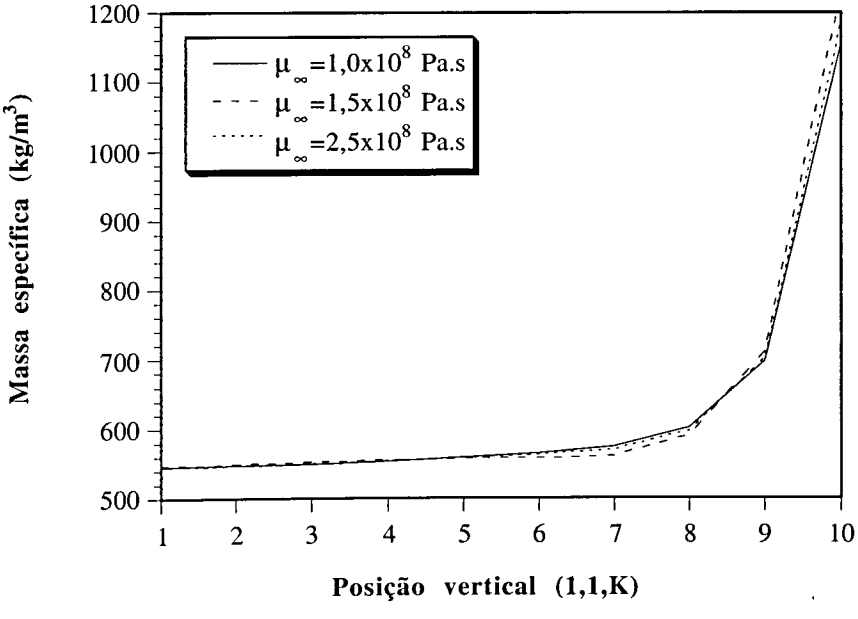


Figura 4.3.38 Efeito da componente viscosa na resposta do sistema: perfis verticais de massa específica ao longo do eixo dos *zz*, no plano central da placa, no fim do ciclo de prensagem, considerando três valores de μ_∞ e ΔE_μ= 3241 J/mol:

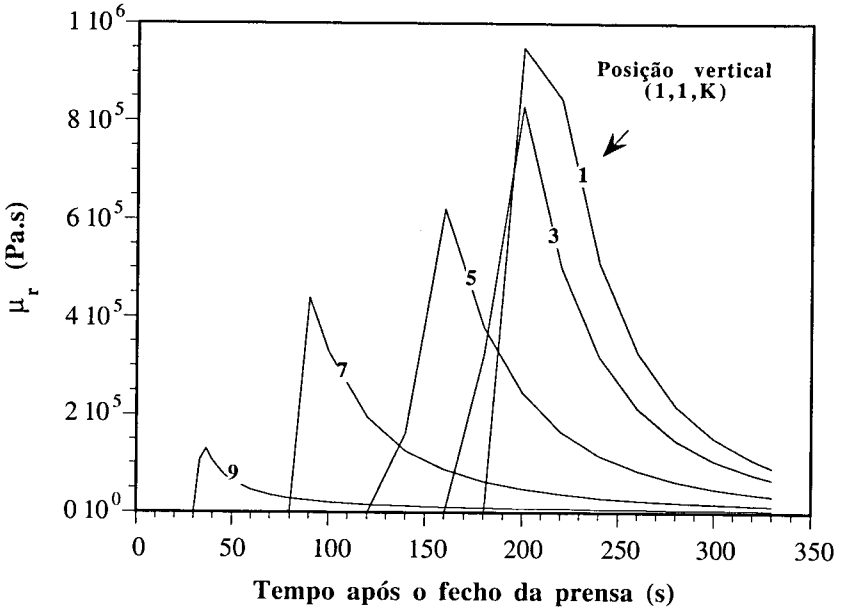


Figura 4.3.39 Variação da componente viscosa da resina em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa).

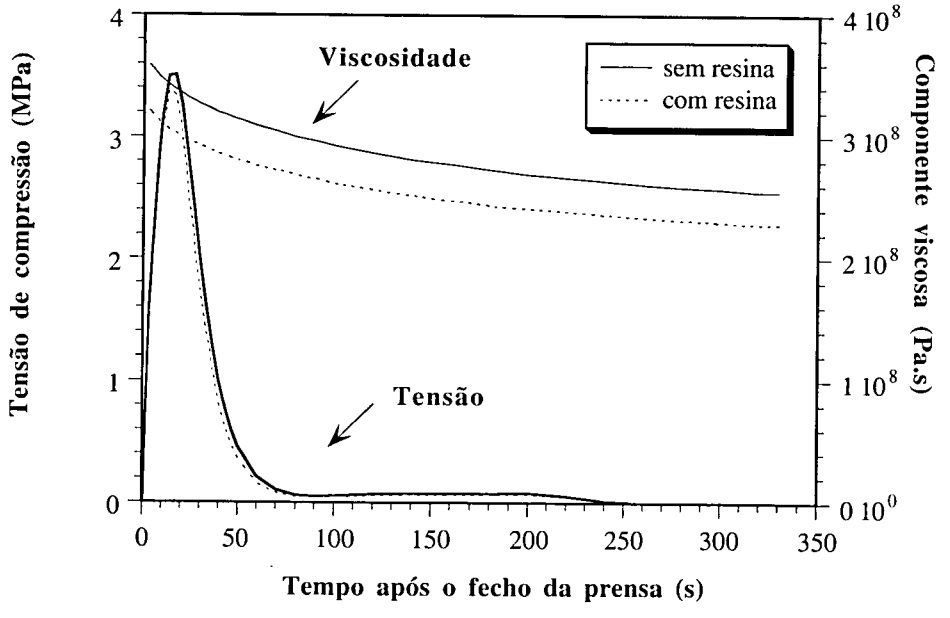


Figura 4.3.40 Efeito da contribuição da resina no cálculo da componente viscosa do compósito e para a resposta do sistema: evolução da tensão de compressão global em função do tempo decorrido após o fecho da prensa.

O grau de cura da resina UF foi calculado usando os dados de Yin (1984). Para o cálculo da componente viscosa da fibra utilizou-se a mesma equação usada anteriormente com os seguintes parâmetros:

$\mu_\infty = 1 \times 10^8$ Pa.s
$\Delta E_\mu = 3241$ J/mol

A evolução da componente viscosa da resina em função do tempo, para as várias posições ao longo da espessura está representada na figura 4.3.39. Estes cálculos foram realizados considerando novamente as condições de temperatura obtidas no modelo de transferência de massa e calor. Observando esta figura, é possível discernir a influência de duas componentes para a viscosidade da resina: o escoamento viscoso, representado por uma equação do tipo Arrhenius e o endurecimento da resina. Nas camadas superficiais da placa a resina cura mais rapidamente, mas devido ao facto da subida da temperatura ser mais rápida, a viscosidade também diminui mais rapidamente e portanto o máximo da curva também é mais baixo. No centro da placa em que o aumento da temperatura é mais lento verifica-se o inverso: há um maior atraso na subida da viscosidade, mas atingem-se valores mais elevados.

Na figura 4.3.40 pode observar-se a influência da resina no cálculo da componente viscosa do compósito para a resposta do sistema. O efeito da contribuição da resina manifesta-se numa diminuição da componente viscosa do compósito, mas a forma da curva da evolução da componente viscosa em função do tempo mantém-se. Como consequência, há uma diminuição de intensidade do pico de tensão de compressão. O facto de se ter utilizado uma lei das misturas aditiva (4.2.56) e também, o facto da quantidade de resina ser relativamente pequena, poderão ser a explicação mais plausível para as pequenas diferenças observadas.

3.3.8 Efeito da perturbação na espessura na resposta do sistema

Tal como tinha sido efectuado para o modelo elástico, foram analisados os efeitos de três programas de espessuras na resposta do sistema: o programa 2 corresponde à perturbação padrão imposta nas simulações anteriores; para se obter o programa 1 multiplicou-se o tempo na mesma equação do programa 2 por 0,5, enquanto que para o programa 3 se multiplicou por 2.

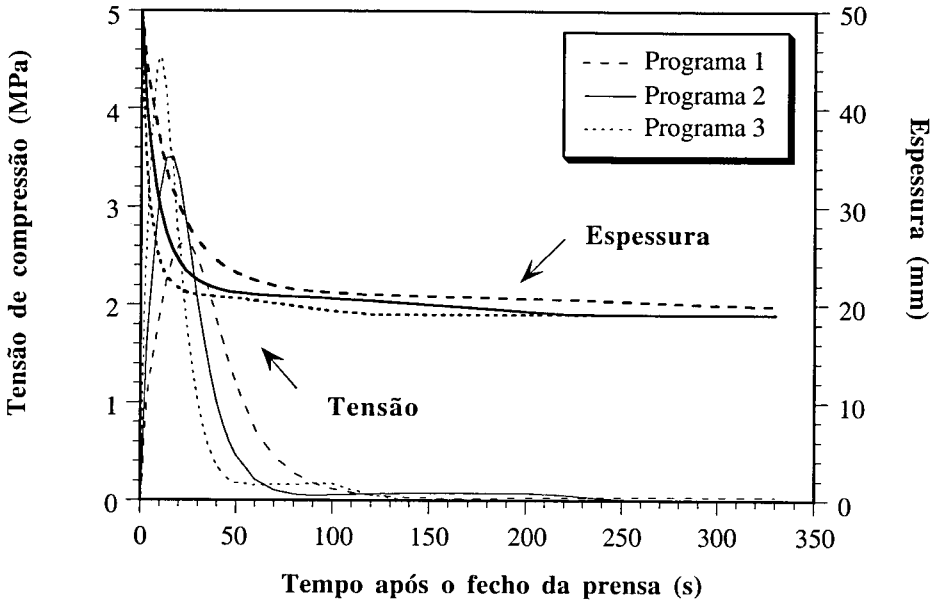


Figura 4.3.41 Efeito de vários tipos de programas de espessuras na resposta do sistema: evolução da tensão de compressão no plano central da placa, em função do tempo decorrido após o fecho da prensa.

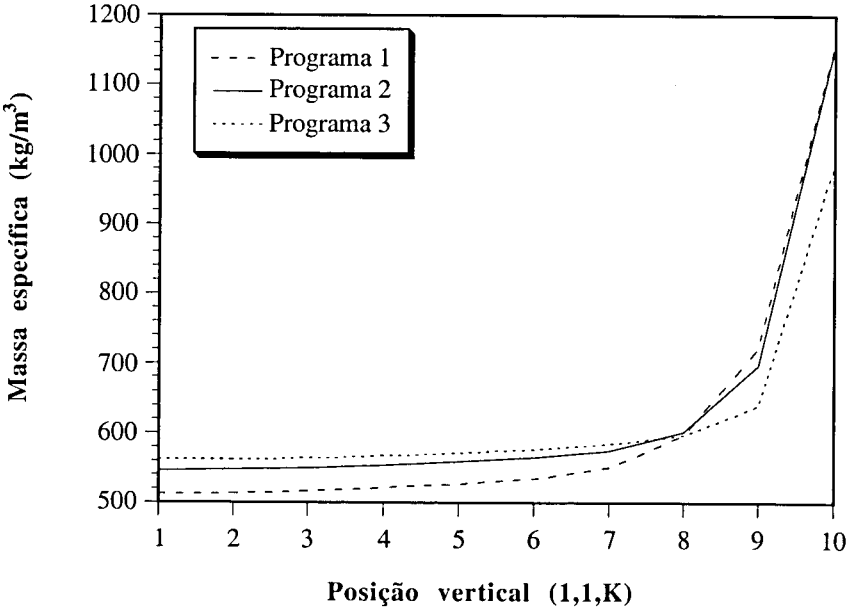


Figura 4.3.42 Efeito de vários tipos de programas de espessuras na resposta do sistema: perfis de massa específica no fim do ciclo de prensagem.

As simulações foram realizadas considerando a função de viscosidade' usada anteriormente com os mesmos parâmetros usados para a fibra.

Na figura 4.3.41 estão representadas as respostas do sistema em tensão de compressão para as três perturbações referidas. Da observação desta figura, surgem as mesmas conclusões que foram tiradas no modelo elástico: quanto maior a velocidade de fecho da prensa maior a pressão de compressão que é necessário para cumprir o programa de espessuras pretendido. Uma explicação possível também já foi referida anteriormente: para tempos de fecho da prensa curtos, o colchão ainda se encontra frio e portanto a sua resistência à compressão é maior.

Na figura 4.3.42 estão representados os perfis de densidade no fim do ciclo de prensagem para os três programas de espessuras. Até à posição vertical K=8 verifica-se o mesmo comportamento que no modelo elástico: quanto maior a velocidade de fecho da prensa maior a densificação. A partir da posição K=8, verifica-se uma inversão, ou seja, o programa mais rápido dá origem a uma menor densificação. Esta ocorrência poderá reflectir a influência da cura da resina, embora não tenha nada a ver com os fenómenos de pré-cura que ocorrem no início do ciclo de prensagem. Assim, devido ao endurecimento da resina ser mais rápido nas camadas superficiais (a temperatura sobe mais rapidamente), essas camadas terão uma maior resistência à compressão (maior módulo de elasticidade) mas uma menor componente viscosa. Em consequência, o tempo de relaxação que traduz o balanço entre estas duas propriedades será menor, daí a menor densificação dessas camadas no final do ciclo de prensagem.

4. CONCLUSÕES

O comportamento reológico do MDF durante a prensagem a quente envolve fenómenos complexos que dependem da temperatura, teor de humidade, pressão do gás e da distribuição de densidade. Em primeiro lugar, foi caracterizada a estrutura do MDF por microscopia electrónica de varrimento e por porosimetria de mercúrio. No MDF, as fibras de madeira são pulverizadas por pequenas quantidades de resina e as operações de formação e pré-prensagem orientam as fibras aleatoriamente em planos paralelos à superfície. Como foi comprovado neste estudo, e também pela porosimetria, observam-se grandes volumes de vazios entre as fibras.

A partir do modelo de transferência de massa e calor desenvolvido, foram construídos dois modelos macromecânicos, um assumindo comportamento elástico e o outro assumindo comportamento viscoelástico. Estes modelos dinâmicos foram usados para prever a evolução da tensão de compressão, deformação, módulo de elasticidade e densidade em função do tempo, numa dada posição do colchão, assim como os perfis de densidade para vários instantes após o fecho da prensa. Uma vez que na prensagem industrial é feito um controlo de posição, o desempenho dos modelos foi analisado impondo uma perturbação na espessura (ou deformação total) e observando a resposta em tensão de compressão.

O modelo elástico aplica-se apenas ao início do ciclo de prensagem, ou seja, na fase de fecho da prensa, que é suficientemente rápida para se admitir que a relaxação das tensões não será importante. Este modelo serviu para testar a aplicabilidade dos diversos modelos micromecânicos para estimar as propriedades mecânicas locais. O modelo I considerou os três elementos (resina+fibra+gás) em paralelo, enquanto que no modelo II o sólido, composto por fibra e resina em série, estava em paralelo com o gás. Devido à estrutura do MDF, bastante diferente da maioria dos compósitos tradicionais, a abordagem clássica da "lei das misturas" só dá resultados correctos com o modelo I. A aplicação de um modelo semi-empírico de Halpin-Tsai ao modelo II não dá resultados muito diferentes da "lei das misturas". Portanto, com o modelo I obtiveram-se perfis de densidade semelhantes aos obtidos na produção do MDF, o que permitiu concluir que a presença da resina não é muito importante na consolidação do colchão.

Uma vez que a aplicação directa da lei das misturas não conduzia a resultados realistas devido à influência importante da densidade, testou-se a aplicabilidade das teorias dos sólidos celulares, considerando quer comportamento elástico linear (representativo da zona linear da curva tensão-deformação à compressão), quer considerando a lei de Hooke modificada por uma função não linear da deformação (zona do patamar e densificação na curva tensão-deformação).

Concluiu-se que o modelo I, combinado com a expressão derivada para as estruturas celulares do tipo "ninhos de abelha" que tem em conta a variação de densidade da estrutura porosa, considerando comportamento elástico linear, conduzia a perfis de densidade e a níveis de tensão de compressão mais próximos dos valores reais obtidos no fabrico industrial do MDF. A utilização da lei de Hooke modificada não traz um aumento significativo da qualidade da solução, pelo que se conclui ser preferível utilizar esta expressão, mas considerando a actualização da densidade em cada integração.

Este estudo foi importante para demonstrar a aplicabilidade destes modelos. Contudo, só um programa experimental para avaliar as propriedades mecânicas dos colchões de fibras, nas condições observadas durante a prensagem, permitiria esclarecer o comportamento mecânico do colchão no que diz respeito à evolução do módulo de elasticidade aparente do compósito e da energia dissipada devido à variação da estrutura do adesivo e da sua reologia.

O modelo viscoelástico permite uma boa representação da consolidação do colchão durante a prensagem. Fez-se uma análise de sensibilidade do modelo variando alguns parâmetros tais como a componente viscosa, o módulo de elasticidade da fibra, da resina e do gás, assim como das principais condições de prensagem como a temperatura dos pratos e o teor de humidade. Preliminarmente, fez-se uma comparação entre os modelos micromecânicos I e II, tendo-se chegado às mesmas conclusões que no modelo elástico. Da análise de sensibilidade efectuada, concluiu-se que a componente viscosa tem uma influência marcante na resposta do sistema, quer em relação à evolução da tensão de compressão, quer em relação aos perfis de densidade. Fixando a componente viscosa em $8x10^8$ Pa.s, foram analisados os outros parâmetros tendo-se concluído que o módulo de elasticidade da fibra afecta decisivamente os resultados do modelo. Contrariamente, o módulo de elasticidade da resina não conduz a diferenças significativas na evolução da tensão de compressão ou nos perfis de densidade. Em relação às condições de prensagem, o teor de humidade tem uma influência importante no comportamento mecânico do colchão, verificando-se que, quanto menor a humidade do colchão maior é a pressão necessária para se atingir a espessura desejada, o que está de acordo com os resultados experimentais da literatura. Contrariamente ao esperado, a temperatura não tem um efeito significativo na evolução da tensão de compressão durante a prensagem, manifestando-se apenas algumas diferenças nos perfis de densidade para zonas superficiais do colchão.

Foi também analisado o desempenho do modelo considerando a componente viscosa variável. Na ausência de dados experimentais para as condições de prensagem, quer para a fibra, resina ou o MDF, considerou-se válido o princípio de sobreposição tempo-temperatura, tendo-se aplicado a equação de Arrhenius para prever a variação da componente viscosa do compósito em função da temperatura. Uma vez que se demonstrou que, para as condições de

temperatura e humidade consideradas, em nenhum ponto do colchão se atinge a T_g da lenhina, a aplicação da equação de Arrhenius é adequada. Foi efectuada uma análise de sensibilidade dos parâmetros da equação de Arrhenius, aplicada à componente viscosa. A influência da contribuição da resina para a componente viscosa do compósito também foi analisada, tendo-se concluído que o endurecimento da resina conduz a uma pequena diminuição da componente viscosa, o que se traduz numa pequena variação na resposta do sistema. O facto de se ter utilizado uma lei das misturas aditiva e o facto da quantidade de resina ser relativamente pequena, poderão ser a explicação mais plausível para as pequenas diferenças observadas.

O efeito do programa de espessuras imposto na prensagem foi analisado com base em três perturbações com forma semelhante a uma entrada em degrau. Conclui-se que, devido à influência da temperatura, quanto maior a velocidade de fecho da prensa maior a pressão de compressão que é necessário para cumprir o programa de espessuras pretendido.

Os resultados das simulações realizadas foram úteis para descobrir a origem das tensões no colchão e os factores controlantes da operação de prensagem. A integração de todos os mecanismos envolvidos na consolidação da placa: transferência de massa e calor, a cinética de cura do adesivo e o comportamento reológico num único modelo, permitirá a optimização e controlo desta operação.

NOMENCLATURA

C_2 Constante elástica linear do material celular
C_3 Deformação de cedência do material celular
E Módulo de elasticidade (MPa)
E Módulo de elasticidade adimensional
$\langle E \rangle$ Módulo de elasticidade global (MPa)
Ho Número adimensional elástico
$\mathcal{H}$ Teor de humidade do aglomerado (massa de água /massa de aglomerado seco)
$\mathcal{H}_i$ Teor de humidade inicial da placa
L_z Semi-espessura, m
P Pressão total do gás, Pa
P_∞ Pressão ambiente, Pa
$\Re$ Constante universal dos gases ideais (8,314 kJ $kgmol^{-1}K^{-1}$)
t Tempo após o fecho da prensa, s
T Temperatura, K
T_p Temperatura dos pratos, K
T_∞ Temperatura ambiente, K
T_g Temperatura de transição vítrea, K
Vi número adimensional viscoelástico
V Fracção volúmica
W Fracção mássica
y_r Teor de resina (massa de resina /massa de fibra seca), %
z Variável espacial (distância ao longo da coordenada z)
Z Variável espacial adimensional

Letras Gregas

ε Deformação
α Grau de cura do adesivo
μ Componente viscosa, Pa.s
μ Componente viscosa adimensional
$\langle \mu \rangle$ Componente viscosa global, Pa.s
ν coeficiente de Poisson
ρ Massa específica, kg m^{-3}
ρ_f Massa específica da fibra seca, kg m^{-3}
ρ_r Massa específica da resina, kg m^{-3}

ρ_s Massa específica do sólido, kg m^{-3}

σ Tensão (MPa)

σ_y Tensão de cedência do material (MPa)

τ Tempo total do ciclo de prensagem, s

ζ Tempo de relaxação, s

θ Variável tempo adimensionalizada

Índices

c compósito

f fibra

g gás

m matriz

0 referência

r resina

s sólido

z Coordenada vertical na direcção da espessura da placa (medida a partir do centro da placa)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agarwal, B.D., L.J. Broutman, "Analysis and performance of fiber composites", John Wiley & Sons, New York, 1990

AITIM, "Especies de maderas para carpintería, construcción y mobiliario", Associación de Investigación Técnica de las Industrias de la Madera y Corcho", AITIM, Madrid (1997)

Back, E.L., "The bonding mechanism in hardboard manufacture", *Holzforschung*, **41**, 247-258 (1987)

Bloeche, D.P., "Use of the parallel plate plastometer to characterize glass-reinforced resin: II.Experimental results to B-stage epoxy materials", *J. Elastometers and Plastics* , **10**, 377-385 (1978)

Bodig, J., B.A. Jayne, "Mechanics of Wood and Wood Composites", Van Nostrand Reinhold Company, New York (1982)

Bolton, A., P. Humphrey, P. Kavvouras, "The hot pressing of dry formed wood-based composites-Part VI: The importance of stresses in the pressed mattress and their relevance to the minimisation of pressing time, and the variability of board properties", *Holzforschung*, **43**(4), 406-410 (1989)

Butterfield, B., K. Chapman, L. Christie, A. Dickson, "Ultrastructural characteristics of failure surfaces in medium density fiberboard", *Forest Prod. J.*, **42**(5), 55 (1992)

Cave, I.D., "The anisotropic elasticity of the plant cell wall", *Wood Sci. and Technol.*, **2**(4), 268-278 (1968)

Chartoff, R.P., "Thermal Characterization of Polymeric Materials", A. Turi ed., Academic Press San Diego, C.A., pp. 483-743 (1997)

Christiansen, A., R. Follensbie, R. Geimer, J. Koutsky, G.E. Myers, "Phenol-formaldehyde resin curing and bonding in steam-injection pressing", *Holzforschung*, **47**, 76-82 (1993)

Cox, H.L., "The elasticity and strength of paper and other fibrous materials", *Brit. J. Appl. Phys.*, **3**, 72-79 (1952)

Dai, C., P.R. Steiner, "Compression behaviour of randomly formed wood flake mats", *Wood and Fiber Sci.*, **25**(4), 349-358 (1993)

Dai, C., P.R. Steiner, "Spatial structure of wood composites in relation to processing and performance characteristics. Part 2. Modelling and simulation of a randomly-formed flake layer network", *Wood Sci. and Technol.*, **28**, 135-146 (1994a)

Dai, C., P.R. Steiner, "Spatial structure of wood composites in relation to processing and performance characteristics. Part 3. Modelling the formation of multi-layered random flake mats", *Wood Sci. and Technol.*, **28**, 229-239 (1994b)

Dai, C., P.R. Steiner, "The elasticity and strength of paper and other fibrous materials", *Composites Part A*, **28A**, 57-64 (1997)

Dinwoodie, J.M., C.B. Pierce, B.H. Paxton, "Creep in chipboard.Part 3. Initial assessment of the influence of moisture content and level of stressing on rate of creep and time to failure", *Wood Sci. and Technol.*, **15**, 125-144 (1981)

Dinwoodie, J.M., C.B. Pierce, B.H. Paxton, "Creep in chipboard.Part 4. The influence of temperature and moisture content on the creep behaviour of a range of boards at a single stress level", *Wood Sci. and Technol.*, **18**, 205-224 (1984)

Dinwoodie, J.M., J.A. Higgins, B.H. Paxton, D.J. Robson, "Creep research on particleboard-15 years work at the UK Building Research Establishment", *Holz als Roh -und Werkstoff*, **48**, 5-10 (1990)

Dooling, P.J., C.P. Buckley, S. Hinduja, "An intermediate model method for obtaining a discrete relaxation spectrum from creep data", *Rheol. Acta*, **36**, 472-482 (1997)

Dowling, N., "Mechanical Behavior of Materials: Engineering Methods for Deformation, Fracture and Fatigue", Prentice-Hall International, New Jersey (1993)

Drozdov, A.D., "Mechanics of Viscoelastic Solids", Wiley, Chichester (1998)

Ebewele, R. O., "Differential Scanning Calorimetry and Dynamic Mechanical Analysis of amine-modified urea-formaldehyde adhesives", *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1689-1700 (1995)

Ellis, S., J. Dubois, S. Avramidis, "Determination of Parallam® macroporosity by two optical techniques", *Wood and Fiber Sci.*, **26**(1), 70-77 (1994)

Felix, B., "Elements de rheologie du bois", Centre Technique du Bois et de l'Ameublement, Paris (1990)

Frank-Susich, D., D.H. Laananen, D. Ruffner, "Cure cycle simulation for thermoset composites", *Composites Manufacturing*, **4**(3), 139-146 (1993)

Geimer, R. L., W. Christiansen, "Adhesive curing and bonding: response to real time conditions", *Proceedings of Symposium Adhesives and Bonded Wood Products,* Seattle Nov. 1991, Hse, B. Tomita and S. Branham eds., For. Prod. Soc., Madison, 12-29 (1994)

Gibson, L., Ashby, M., "Cellular Solids: Structure and Properties", Pergamon Press, Oxford (1988)

Gibson, L.J., "Modeling wood as a cellular material", Proceedings of The third joint ASCE-ASME Mechanics Conference, University of California, San Diego, La Jolla, C.A., 41-51 (1989)

Gibson, R.F., "Principles of Composite Materials Mechanics", Mc Graw Hill, Singapore (1994)

Hale, A., H.E. Bair, "Polymer blends and block Copolymers", *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, E. Turi ed., Academic Press, San Diego, C.A., pp. 745-886, 1997

Halpin, J.C., S.W. Tsai, "Effects of environmental factors on composite materials", AFML-TR 67-423 (1969)

Hanhijärvi, "Deformation kinetics based rheological model for time-dependent and moisture induced deformation of wood", *Wood Sci. and Technol.*, **29**, 191-199 (1995)

Harless, T., F. Wagner, P. Short, D. Seale, P. Mitchell, D. Lad, "A model to predict the density profile of particleboard", *Wood and Fiber Sci.*, **19**(1), 81-92 (1987)

Hernandez, R.E., "Influence of moisture sorption on the compressive properties of hardwoods", *Wood and Fiber Sci.*, **25**(1), 103-111 (1993)

Hindmarsh, A.C., "ODEPACK, a systematized collection of ODE solvers in scientific computing", R.S. Stepleman *et al.* (eds.), North Holland, 55-64 (1983)

Hojjati, M., S.V. Hoa, "Curing simulation of thick thermosetting composites", *Composites manufacturing*, **5**(3), 159-169 (1994)

Hon, D., "Analysis of Adhesives" in: Handbook of Adhesive Technology , A. Pizzi, A. and K.L. Mittal eds., Marcel Dekker Inc., New York (1994)

Humphrey, P., Bolton, A. "Urea-formaldehyde resin bond strength development with reference to wood particleboard manufacture", *Holzforschung*, **33**, 129 (1979)

Humphrey, P.E., "Physical aspects of wood particleboard manufacture", Ph.D. Thesis, University of Wales, U.K. (1982)

Innes, T.C., "Stress model of a wood fibre in relation to collapse", *Wood Sci. and Technol.*, **29**, 363-376 (1995)

Irle, M.A., A.J. Bolton, "Physical aspects of wood adhesive bond formation with formaldehyde based adhesives", *Holzforschung*, **45**, 69-73 (1991)

Jönsson, K., B. Jönsson, "Fluid flow in compressible porous media", *AIChE J.*, **38**, 1340 (1992)

Kallmes, O., Corte, H., "The structure of paper I. The statistical geometry of an ideal two dimensional fiber network", *Tappi J.*, **43**(9), 737-752 (1960)

Kallmes, O., Corte, H., "The structure of paper II. The statistical geometry of a multiplanar sheet ", *Tappi J.*, **44**(7), 519-528 (1961)

Kelley, S.S., T.G. Rials, W.G. Glasser, "Relaxation behaviour of the amorphous components of wood", *J. of Mater. Sci.*, **22**, 617-624 (1987)

Kim, M G., W.L. Nieh, R.M. Meacham, "Study on the curing of phenol-formaldehyde resol resins by dynamic mechanical analysis", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**(2), 798-803 (1991)

Kollmann, F., Côté, "Principles of Wood Science and Technology-volume I: Solid Wood, Springer-Verlag, Berlin (1968)

Kollmann, F., E. Kuenzi, A. Stamm, "Principles of Wood Science and Technology-volume II: Wood based Materials", Springer-Verlag, Berlin (1975)

Kroschwitz, J.I., "Polymer characterization and analysis", Encyclopedia Reprint Series, J.I. Kroswitz ed., John Wiley & Sons, New York (1990)

Landau, H.G., Lewis, R.W., "Heat conduction in a melting solid", *Q. Appl. Math*, **8**, 81-94 (1950)

Lang, E.M., M.P. Wolcott, "A model for viscoelastic consolidation of wood-strand mats. Part II. Static stress-strain behavior of the mat", *Wood and Fiber Sci.*, **28**(3), 369-379 (1996)

Lenth, C.A., F.A. Kamke, "Investigations of flakeboard mat consolidation. Part I. Characterizing the cellular structure", *Wood and Fiber Sci.*, **28**(2), 153-167 (1996a)

Lenth, C.A., F.A. Kamke, "Investigations of flakeboard mat consolidation. Part II. Modeling mat consolidation using theories of cellular materials", *Wood and Fiber Sci.*, **28**(3), 309-319 (1996b)

Lewis, R.W., "Drying-induced stresses in porous bodies", *Comp. Meths in Appl. Mech. and Eng.*, **20**, 291-301(1979)

Maiti, S.K., L.J. Gibson, M.F. Ashby, "Deformation and energy absorption diagrams for cellular solids", *Acta Metal.*, **32**(11), 1963-1975 (1984)

Maloney, T., "Modern particleboard & dry process fiberboard manufacturing", Miller Freeman Publications, California, August (1989)

Mark, R.E., "Cell wall mechanics of trancheids", Yale University Press, New Haven (1967)

Mårtensson, A., "Mechano-sorptive effects in wooden material", *Wood Science and Technology*, **28**, 437-449 (1994)

Mårtensson, A., S. Svensson, "Stress-strain relationship of drying wood", *Holzforschung*, **51**, 472-478 (1997)

Mataki, Y., "Internal structure of fiberboard and its relation to mechanical properties", in: *Theory and design of Wood and Fiber Composite Materials*, B. Jayne ed., Syracuse University Press, New York, pp. 219-253 (1972)

Mundy, J.A., P. Bonfield, "The applicability of composite theory to the short-term properties of chipboard", Proceedings of International COST 508 Wood Mechanics Conference, Stuttgart, Germany, 299-307 (1996)

Myers, G E., A.W. Cristiansen, R.L. Geimer, R.A. Follensbee, J.A. Koutsky, "Phenol-formaldehyde resin curing and bonding in steam-injection pressing. I. Resin synthesis, characterization, and cure behavior", *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 237-250 (1991)

Navi, P., P.K. Rastogi, V. Gresse, A. Tolou, "Micromechanics of wood subjected to axial tension ", *Wood Sci. and Technol.*, **29**, 411-429 (1995)

Ohyama, M., B. Tomita, C. Hse, "Curing property and plywood adhesive performance of resol-type phenol-urea-formaldehyde cocodensed resins", *Holzforschung*, **49**(1), 87-91 (1995)

Palka, L.C. "Predicting the effect of specific gravity, moisture content, temperature and strain rate on the elastic properties of softwoods", *Wood Sci. and Technol.*, **7**, 127-141 (1973)

Peng, W., B. Rield, "The cure characterization of phenol-formaldehyde (PF) and a mixture of PF and lignin by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA)", Proceedings Second Pacific Rim Bio-Based Composites Symposium, Vancouver, Canada, Nov. (1994)

Pierce, C.B., J.M. Dinwoodie "Creep in chipboard.Part 1. Fitting 3- and 4-element response curves to creep data", *J. Materials Sci.*, **12**, 1955-1960 (1977)

Pierce, C.B., J.M. Dinwoodie, B.H. Paxton, "Creep in chipboard.Part 2. The use of fitted response curves for comparative and predictive purposes", *Wood Sci. and Technol.*, **13**, 265-282 (1979)

Pierce, C.B., J.M. Dinwoodie, B.H. Paxton, "Creep in chipboard.Part 6. Time to failure analysis under steady state conditions", *Wood Sci. and Technol.*, **20**, 281-292 (1986)

Pillar, L., "Determining curing properties of an adhesive in contact with wood", *For. Prod. J.*, **16**(6), 29-37 (1966)

Prime, B., "Thermosets", in: *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, A. Turi ed., Academic Press, San Diego, C.A., pp. 1380-1744 (1997)

Ranta-Maunus, A., "The visco-elasticity of wood at varying moisture contents", *Wood Sci. and Technol.*, **9**, 189-205 (1975)

Renaud M., M. Rueff, A.C. Rocaboy, "Mechanical behaviour of saturated wood under compression-Part I: Behaviour of wood at high rates of strain", *Wood Sci. and Technol.*, **30**, 153-164 (1996a)

Renaud M., M. Rueff, A.C. Rocaboy, "Mechanical behaviour of saturated wood under compression-Part II: Behaviour of wood at low rates of strain", *Wood Sci. and Technol.*, **30**, 153-164 (1996b)

Roques, M., M.P. Gruet, F. Molleyre, H. Aleboyeh, "Porosité et surface specifique de bois bruts et collés", Actes du deuxiéme colloque Sciences et Industries du Bois, Nancy, Avril, Tome II, 481-488 (1987)

Roux, J.C., J.P. Vincent, "A proposed model in the analysis of wet pressing", *Tappi J.*, Feb., 189-195 (1991)

Salin, J.G., "Numerical prediction of checking during timber drying and a new mechano-sorptive creep model", *Holz als Roh -und Werkstoff*, **50**, 195-200 (1992)

Salmén, L., A. de Ruvo, "A model for the prediction of fiber elasticity", *Wood and Fiber Sci.*, **17**(3), 336-350 (1985)

Shaler, S.M., P.R. Blankenhorn, "Composite model prediction of elastic moduli for flakeboard", *Wood and Fiber Sci.*, **22**(3), 246-261 (1990)

Siau, J.F., "Transport Process in Wood", Springer-Verlag, Berlin (1984)

So, S., A. Rudin, "Effects of resin and curing parameters on the degree of cure of resole phenolic resins and woodflour composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 2135-2149 (1990)

Steiner, P.R., C. Dai, "Spatial structure of wood composites in relation to processing and performance characteristics. Part 1. Rationale for model development", *Wood Sci. and Technol.*, **28**, 45-51 (1993)

Steiner, P.R., W. Xu, "Influence of flake characteristics on horizontal density distribution of flakeboard", *For. Prod. J.*, **45**(4), 61-66 (1995)

Steiner, P.R., Warren, "Rheology of wood adhesive cure by torsional braid analysis", *Holzforschung*, **35**, 273-23 (1981)

Suchsland, O., H. Xu, "A simulation of the horizontal density distribution in a flakeboard", *For. Prod. J.*, **39**(5), 29-33 (1989)

Suo, S., Bowyer, J. L., "Modeling the strength properties of structural particleboard", *Wood and Fiber Sci.*, **27**, 84 (1995)

Suo, S., Bowyer, J. L., "Simulation modeling of particleboard density profile", *Wood and Fiber Sci.*, **26**, 397 (1994)

Susuki S., F. Saito, "Effects of environmental factors on the properties of particleboard.I. Effect of temperature on bending properties", *Mokuzai Gakkaishi*, **33**(4), 298-303 (1986)

Suzuki, M, T. Kato, "Influence of dependent variables on the properties of medium-density fiberboard", *Mokuzai Gakkaishi*, **35**(1), 8 (1989)

Svensson, S., "Hygro-mechanical behaviour of drying wood", Proceedings of International COST 508 Wood Mechanics Conference, Stuttgart, Germany, 65-73 (1996)

Tomita, B., M. Ohyama, A. Itoh, K. Doi, C. Hse, "Analysis of curing process and thermal properties of phenol-urea-formaldehyde cocondensed resins", *Mokuzai Gakkaishi*, **40**, 170-175 (1994)

Trenard, Y., "Comparaison et interpretation de courbes obtenues par porosimétrie au mercure sur diverses essences de bois", *Holzforschung*, **34**, 139-146 (1980)

Tzeng, J.T., A.C. Loos, "A cure analysis for axisymmetric composites", *Composites Manufacturing*, **4**(3), 157-165 (1993)

U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, "Wood Handbook: Wood as an Engineering Material", USDA, Agric. Handbook n°72 (rev) Madison, Wis. Sup. of Documents, Gov. Print Off, Washington, D.C. (1987)

Vara Branco, M.I., "O Painel de Fibras de Média Densidade (MDF): Estudo biométrico de traqueídos de *Pinus Pinaster* e observação da organização interna", Tese de Mestrado em Engenharia dos Materiais Lenhocelulósicos, I.S.A., Lisboa (1997)

Viollaz, P.E., C. Suarez, "An equation for diffusion in shrinking or swelling bodies", *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 875-879 (1984)

Viollaz, P.E., C. Suarez, "Drying of shrinking bodies", *AIChE J.* ., **31**(9), 1566-1568 (1985)

Ward, I.M., D.H. Hadley, "An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers", John Wiley and Sons, Chichester (1993)

Williams, M.L., R.F. Landel, J.D. Ferry, "The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids", *J. Amer. Chem. Soc.* , 77, 3701-3707 (1955)

Wolcott, M.P., B. Kasal, F.A. Kamke, D.A. Dillard, "Modeling wood as a polymeric foam: an application to wood-based composite manufacture", Proceedings Third joint ASCE-ASME Mechanics Conference, University of California, San Diego, LaJolla, CA, 53-60 (1989)

Wolcott, M.P., F.A. Kamke, D.A. Dillard, "Fundamentals of flakeboard manufacture: viscoelastic behavior of the wood component", *Wood and Fiber Sci.*, **22**(4), 345-361 (1990)

Wu, Q., M.R. Milota, "Effect of creep and mechano-sorptive effect on stress development during drying", *Drying Technology*, **12**(8), 2057-2085 (1994)

Xu, W., P.R. Steiner, "A statistical characterization of the horizontal density distribution in flakeboard", *Wood and Fiber Sci.*, **27**(2), 160-167 (1995)

Yin, S., "Caracterization par analyses thermiques de la polycondensation d'adhesives aminoplastes et du durcissement de composites modeles bois-adhesif", Thèse Docteur, Université de Nancy I (1994)

Yin, S., X. Deglise, D.Masson, "Thermochemical analysis of wood/aminoplastic adhesives joints cross-linking-UF, MUF, PMUF", IUFRO XX World Congress, Tampere, Finland, August (1995)

CAPÍTULO V

Modelo Global

1. INTRODUÇÃO

Após o estudo de diversos fenómenos envolvidos na prensagem a quente do MDF, como a transferência simultânea de calor e de massa, a reacção de polimerização do adesivo e o comportamento reológico do colchão de fibras, é necessário compreender a sua interacção.

Nos capítulos anteriores foram apresentados modelos teóricos para a referida operação, mas tratando cada um destes fenómenos separadamente. A utilização desses modelos para simular o processo exigiu o conhecimento das propriedades de equilíbrio e de transporte, das propriedades do material e da cinética de polimerização da resina. Dada a escassa informação existente na literatura, este problema foi abordado quer do ponto de vista teórico, recorrendo a correlações da literatura para a madeira ou derivados da madeira, como no caso das propriedades de transporte e das propriedades físico-mecânicas, quer do ponto de vista experimental, como no caso da cura da resina.

A integração de toda a informação permitiu desenvolver um modelo global, que inclui as três vertentes da operação de prensagem e que portanto estará mais próximo da realidade. A complexidade deste modelo reside principalmente na interacção entre os vários fenómenos envolvidos e no facto das propriedades serem dependentes do tempo e da posição no painel.

2. DESCRIÇÃO DO MODELO

O modelo global apresentado é bidimensional: o colchão tem forma cilíndrica e considera-se que se deforma apenas na direcção da espessura. Na construção deste modelo foram consideradas as seguintes hipóteses, algumas das quais já usadas nos modelos de transferência de calor e de massa:

a. a placa é circular, admitindo-se simetria cilíndrica; só haverá escoamento radial e vertical; em cada anel não serão gerados gradientes, uma vez que os anéis são concêntricos;

b. a consolidação do colchão faz-se apenas na direcção vertical, devido à compressão; desprezam-se as deformações laterais;

c. comportamento viscoelástico durante todo o ciclo de prensagem, em todo o colchão;

d. perturbação na deformação, uma vez que durante o fecho da prensa é feito um controlo de posição;

e. o meio é constituído por 2 fases (fase sólida + fase gasosa) em equilíbrio termodinâmico; despreza-se qualquer resistência à transferência de calor e de massa entre a fase gasosa e a fase sólida adjacente;

f. a água ligada (adsorvida) nas fibras está em equilíbrio com o vapor existente nas cavidades; o teor de humidade e a humidade relativa obedecem a uma isotérmica de adsorção à temperatura local;

g. o calor que entra provém dos pratos quentes da prensa e da reacção exotérmica de cura da resina de UF; o calor de compressão é desprezável;

h. considera-se a água produzida pelas reacções de condensação da resina;

i. o escoamento convectivo da fase gasosa segue a lei de D'Arcy;

j. a mistura gasosa obedece à lei dos gases ideais;

k. as propriedades físicas em determinada posição do colchão dependem da temperatura, do teor de humidade e pressão do vapor de água nessa posição; as propriedades de transporte dependem das propriedades físicas, sendo por isso dependentes do tempo e do espaço; as propriedades mecânicas (componentes elásticas e viscosas) em determinada posição do colchão dependem da temperatura, do teor de humidade, e do avanço da reacção de cura da resina. Na mesma posição vertical, as propriedades são iguais ao longo do mesmo raio.

l. os mecanismos de transferência de massa e calor são:
   - condução entre os pratos aquecidos e a camada central;
   - mudança da água da fase adsorvida para a fase de vapor;
   - convecção de calor e de massa;

m. apesar de poder haver vitrificação ou plastificação da madeira nas superfícies encostadas aos pratos, não se considera uma resistência adicional à transferência de calor e de massa;

No modelo global, consideraram-se as seguintes variáveis dependentes:

-transferência de massa e calor: temperatura, pressão parcial do vapor de água, pressão do gás (ar+vapor de água) e teor de humidade do colchão;

-comportamento mecânico: distância vertical, tensão de compressão do colchão;

e os seguintes conjuntos de equações:

-transferência de massa e calor: duas equações de conservação da massa (uma para a mistura gasosa e outra para o vapor de água), uma equação de balanço energético e uma equação de equilíbrio que representa a isotérmica de adsorção/dessorção de humidade;

-comportamento mecânico: uma equação para calcular a componente elástica global a partir dos módulos de elasticidade de cada elemento (ou volume de controlo) e uma equação para calcular a componente viscosa global a partir das componentes viscosas de cada elemento (ou volume de controlo), uma equação que relaciona a posição vertical e a deformação em cada volume de controlo e finalmente a equação do modelo de Maxwell para calcular a tensão de compressão global. A deformação de cada volume de controlo é calculada também considerando o modelo de Maxwell.

De forma a simplificar a resolução numérica do modelo global considerou-se uma placa cilíndrica, com simetria cilíndrica e vertical, da mesma forma que no capítulo II para o modelo de transferência de massa e calor. A partir dos resultados descritos neste capítulo concluiu-se que o modelo simplificado permite uma descrição aceitável da evolução da temperatura e da humidade no plano central da placa, embora não descreva correctamente os acontecimentos que ocorrem nos vértices da placa. No entanto, este problema poderá ser ultrapassado fazendo uma interpolação entre a forma cilíndrica inscrita e circunscrita ao painel paralelepipédico. Portanto, apresentam-se as equações considerando uma placa cilíndrica, sendo modelizada apenas a metade superior da placa. O modelo será facilmente adaptado para uma placa paralelepipédica.

Antes de se apresentar as equações de balanço do modelo, apresentam-se as diversas variáveis, propriedades físicas e de transporte e parâmetros adimensionais do modelo. A variável espacial r (distância radial) será normalizada pela metade do raio do colchão, enquanto que a variável espacial z (distância ao longo do eixo dos zz) que é variável no tempo, vai ser normalizada considerando a transformação de Landau (1950), que permite fixar o domínio de integração no espaço (ver cap. IV):

$$Z = \frac{z}{L_z(t)} \tag{5.2.1}$$

A semi-espessura (L_z) do colchão é adimensionalizada pela semi-espessura inicial. O tempo é normalizado pelo tempo do ciclo de prensagem. As variáveis dependentes são normalizadas da mesma forma que no modelo anterior; considera-se ainda o factor de forma R_r definido como a razão entre as dimensões iniciais na direcção z e na direcção r.

$$R = \frac{r}{L_r} \qquad L_z = \frac{L_z}{L_{z0}} \qquad R_r = \frac{L_{z0}}{L_r}$$

$$\theta = \frac{t}{\tau} \qquad \Delta Z_{i,j,k} = \frac{\Delta z_{i,j,k}}{L_z\, L_{z0}} \qquad \Delta Z_0 = \frac{\Delta z_0}{L_{z0}} = \frac{1}{N_z}$$

$$\sigma_T = \frac{\sigma_T}{\sigma_{T0}} \qquad E_{i,j,k} = \frac{E_{i,j,k}}{E_0} \qquad \mu = \frac{\mu}{\mu_0}$$

$$\rho_c = \frac{\rho_c}{\rho_{c0}} \qquad \varepsilon_p = \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_{p0}}$$

$$T = \frac{T - T_\infty}{T_0 - T_\infty} \qquad P = \frac{P}{P_0} \qquad P_v = \frac{P_v}{P_0}$$

$$\rho_g = \frac{\rho_g}{\rho_{g0}} \qquad C_p = \frac{C_p}{C_{p0}} \qquad C_{pg} = \frac{C_{pg}}{C_{pg0}}$$

$$k_r = \frac{k_r}{k_{0z}} \qquad k_z = \frac{k_z}{k_{0z}}$$

$$v_{gr} = \frac{v_{gr}}{v_{g0z}} \qquad v_{gz} = \frac{v_{gz}}{v_{g0z}}$$

$$D_{vr} = \frac{D_{vr}}{D_{v0z}} \qquad D_{vz} = \frac{D_{vz}}{D_{v0z}}$$

$$K_{gr} = \frac{K_{gr}}{K_{g0z}} \qquad K_{gz} = \frac{K_{gz}}{K_{g0z}} \qquad \mu_g = \frac{\mu_g}{\mu_{g0}}$$

$$h = \frac{h}{h_0} \qquad k_c = \frac{k_c}{k_{c0}}$$

Os números adimensionais (definidos nos capítulos II e IV) são os seguintes:

$$Ho = \frac{E_0}{\sigma_0} \qquad Vi = \frac{E_0 \tau}{\mu_0}$$

$$Fo_z = \frac{\tau\, k_{0z}}{\rho_{c0}\, C_{p0}\, L_{z0}^2} \qquad Fo_r = R_r^2 Fo_z$$

$$Pe_z = \frac{\rho_{g0}\, C_{pg0}\, v_{g0z}\, L_{z0}}{k_{0z}} \qquad Pe_r = \frac{Pe_z}{R_r}$$

$$Fo_{mz} = \frac{\varepsilon_{p0}\, D_{v0z}\, \tau}{L_{z0}^2} \qquad Fo_{mr} = R_r^2 Fo_{mz}$$

$$Pe_{mz} = \frac{v_{g0} L_{z0}}{\varepsilon_{p0} D_{v0z}} \qquad Pe_{mr} = \frac{Pe_{mz}}{R_r}$$

$$N_{pz} = \frac{P_0 K_{g0z} \tau}{\varepsilon_{p0} \mu_{g0} L_{z0}^2} \qquad N_{pr} = R_r^2 N_{pz}$$

Considerando uma resistência externa à transferência de calor e de massa nos bordos da placa, incluem-se os números adimensionais de Nusselt e de Sherwood:

$$Nu_r = \frac{h_0 L_r}{k_{0z}} = \frac{Nu_z}{R_r} \qquad Sh_r = \frac{k_{c0} L_r}{D_{v0z}} = \frac{Sh_z}{R_r}$$

Definiu-se também os seguintes parâmetros, sendo $\dot{m}$ a quantidade de massa de água evaporada por unidade de tempo e volume:

$$\dot{M} = \frac{\dot{m}\tau}{\rho_{c0}} \qquad \dot{M}_v = \frac{\dot{m}\tau}{\rho_{v0}} \qquad \dot{M}_g = \frac{\dot{m}\tau}{\rho_0 \varepsilon_{p0}}$$

em que ρ_{v0} e ρ_0 são parâmetros, com dimensão de uma massa específica, para o vapor de água e para o ar:

$$\rho_{v0} = \frac{MM_w P_0}{\Re(T_0 - T_\infty)} \qquad \rho_0 = \frac{MM_a P_0}{\Re(T_0 - T_\infty)}$$

As velocidades do gás para cada uma das direcções são calculadas usando a lei de Darcy:

$$v_{gr} = -\frac{K_{gr}}{\mu_g}\frac{\partial P}{\partial r} \qquad v_{gz} = -\frac{K_{gz}}{\mu_g}\frac{\partial P}{\partial z}$$

Antes de se apresentar as equações na forma adimensional, é importante referir que devido à introdução da transformação de Landau (1950) na variável espacial z, a derivada em ordem ao tempo de uma propriedade Ψ poderá ser expressa da seguinte forma:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta}\right)_Z = \left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)_t \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial \theta}\right)_Z + \left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial t}{\partial \theta}\right)_Z \tag{5.2.2}$$

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial t}\right)_z = \frac{1}{\tau}\left(\frac{\partial \psi}{\partial \theta}\right)_Z - \frac{Z}{\tau}\frac{\dot{L}_z}{L_z}\left(\frac{\partial \psi}{\partial Z}\right)_t \tag{5.2.3}$$

em que $\dot{L}_z$ é a velocidade da fronteira. Para a massa específica do compósito anidro, considerando que a massa de sólido não varia durante a prensagem, verifica-se que:

$$\left(\frac{\partial \rho_c}{\partial t}\right)_z = 0$$

ou seja, se a espessura for constante, o volume também será constante, uma vez que não há expansão lateral e então a massa específica do compósito será constante, assim como a sua porosidade.

A reacção de cura da resina também é considerada para a transferência de massa e calor. Assim, no balanço energético surge um termo correspondente à energia libertada na reacção de cura da resina, em que (-*r*) é a velocidade da reacção em mol.(mol C=0)$^{-1}$.s^{-1} e ΔH_r a entalpia de policondensação da resina. No balanço mássico ao vapor, aparece um termo correspondente à água produzida na reacção de policondensação, sendo (-*r'*) a velocidade de reacção em kg de água/kg de resina.s.

As equações do modelo global na forma adimensional são as seguintes:

Balanço energético:

$$\frac{\partial T}{\partial \theta} = -\frac{Fo_z}{\rho_c C_p}\left[\frac{R_r^2}{R}\frac{\partial (R\varphi_{tr})}{\partial R} + \frac{1}{L_z}\frac{\partial \varphi_{tz}}{\partial Z}\right] - \frac{\dot{M}(\lambda + Q_l) + (-r)\left(\frac{y_r}{1+y_r}\right)\Delta H_r \rho_c \tau}{\rho_c C_p C_{p0}(T_0 - T_\infty)} + Z\frac{\dot{L}_z}{L_z}\frac{\partial T}{\partial Z}$$

$$\varphi_{tr} = -k_r \frac{\partial T}{\partial R} + \frac{Pe_z}{R_r}\rho_g C_{pg} v_{gr}\left(T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right)$$

$$\varphi_{tz} = -\frac{k_z}{L_z}\frac{\partial T}{\partial Z} + Pe_z \rho_g C_{pg} v_{gz}\left(T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right)$$

(5.2.4)

CI $T(R,Z,0) = 0$ (5.2.5)

CF $\left.\frac{\partial T}{\partial R}\right|_{R=0} = 0 \qquad \left.\frac{\partial T}{\partial Z}\right|_{Z=0} = 0$

$T(R,1,\theta) = 1$

$T(1,Z,\theta) = 0$

(5.2.6)

ou, em alternativa considerando uma resistência externa à transferência de calor através dos bordos, teremos:

$$-k_r \left.\frac{\partial T}{\partial R}\right|_{R=1} = Nu_r\, h\, T|_{R=1} \qquad (5.2.7)$$

Balanço mássico (vapor de água)

$$\dot{M}_v = Fo_{mz}\left[\varepsilon_p \frac{R_r^2}{R}\frac{\partial(R\varphi_{vr})}{\partial R} + \frac{1}{L_z}\frac{\partial(\varepsilon_p \varphi_{vz})}{\partial Z}\right]$$

$$\varphi_{vr} = -D_{vr}\frac{\partial}{\partial R}\left(\frac{P_v}{T+\frac{T_\infty}{T_0-T_\infty}}\right) + \frac{Pe_{mz}}{\varepsilon_p R_r} v_{gr}\left(\frac{P_v}{T+\frac{T_\infty}{T_0-T_\infty}}\right)$$

$$\varphi_{vz} = -\frac{D_{vz}}{L_z}\frac{\partial}{\partial Z}\left(\frac{P_v}{T+\frac{T_\infty}{T_0-T_\infty}}\right) + \frac{Pe_{mz}}{\varepsilon_p} v_{gz}\left(\frac{P_v}{T+\frac{T_\infty}{T_0-T_\infty}}\right)$$

(5.2.8)

$$\frac{\partial P_v}{\partial \theta} = -\frac{\left[\dot{M} + (-r')\left(\frac{y_r}{1+y_r}\right)\rho_c \tau\right]}{\rho_c\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial HR}\right)_T \frac{P_0}{P_{sat}}} + Z\frac{\dot{L}_z}{L_z}\frac{\partial P_v}{\partial Z} \qquad (5.2.9)$$

sendo $HR = \frac{P_v}{P_{sat}}$

CI $\quad P_v(R,Z,0) = P_v(\mathcal{H} = \mathcal{H}_i; T = 0)$ (5.2.10)

CF $\quad \left.\frac{\partial P_v}{\partial R}\right|_{R=0} = 0 \qquad \left.\frac{\partial P_v}{\partial Z}\right|_{Z=0} = 0$

$$P_v(1,Z,\theta) = P_v(\mathcal{H} = \mathcal{H}_i; T = 0)$$

$$\left.\frac{\partial P_v}{\partial Z}\right|_{Z=1} = 0$$

(5.2.11)

ou, em alternativa considerando uma resistência externa à transferência de massa (vapor de água) através dos bordos do colchão, teremos:

$$-D_{vr}\frac{\partial}{\partial R}\left(\frac{P_v}{T+\frac{T_\infty}{T_0-T_\infty}}\right)\Bigg|_{R=1} = Sh_r\, k_c\left(\frac{P_v|_{R=1}}{T+\frac{T_\infty}{T_0-T_\infty}} - \frac{P_v(\mathcal{H} = \mathcal{H}_i; T=0)}{\frac{T_\infty}{T_0-T_\infty}}\right)$$

(5.2.12)

Balanço mássico (gás:vapor de água+ar)

$$\frac{\partial P}{\partial \theta} = -\frac{N_{pz}}{\varepsilon_p}\left[\frac{R_r^2}{R}\frac{\partial (R\varphi_{gx})}{\partial R} + \frac{1}{L_z}\frac{\partial \varphi_{gz}}{\partial Z}\right]\left(T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right)$$

$$+\frac{\dot{M}_g}{\varepsilon_p}\left(T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right) + \frac{P}{\left(T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right)}\frac{\partial T}{\partial \theta}$$

$$+Z\frac{\dot{L}_z}{L_z}\left[\frac{\partial P}{\partial Z} - \frac{P}{\left(T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right)}\frac{\partial T}{\partial Z}\right]$$

$$\varphi_{gr} = -\frac{K_{gr}}{\mu_g}\frac{P}{\left(T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right)}\frac{\partial P}{\partial R}$$

$$\varphi_{gz} = -\frac{K_{gz}}{\mu_g L_z}\frac{P}{\left(T + \frac{T_\infty}{T_0 - T_\infty}\right)}\frac{\partial P}{\partial Z}$$

(5.2.13)

CI $$P(R,Z,0) = \frac{P_\infty}{P_0} \qquad (5.2.14)$$

CF $$\left.\frac{\partial P}{\partial R}\right|_{R=0} = 0 \qquad \left.\frac{\partial P}{\partial Z}\right|_{Z=0} = 0$$

$$P(1,Z,\theta) = \frac{P_\infty}{P_0}$$

$$\left.\frac{\partial P}{\partial Z}\right|_{Z=1} = 0$$

(5.2.15)

Comportamento viscoelástico

$$\frac{\partial \sigma_T}{\partial \theta} = Ho\langle E\rangle\frac{\partial L_z}{\partial \theta} - Vi\frac{\langle E\rangle}{\langle \mu\rangle}\sigma_T \qquad (5.2.16)$$

$$\langle E\rangle = \frac{1}{N_r}\sum_i E_i \qquad E_i = \frac{1}{\Delta Z_0}\frac{1}{\sum_{k=1}^{N_z}\frac{1}{E_{i,k}}} \tag{5.2.17}$$

$$\langle \mu\rangle = \frac{1}{N_r}\sum_i \mu_i \qquad \mu_i = \frac{1}{\Delta Z_0}\frac{1}{\sum_{k=1}^{N_z}\frac{1}{\mu_{i,k}}} \tag{5.2.18}$$

CI $\sigma_T = 0$

$$L_z(\theta) = 1 \tag{5.2.19}$$

$$\frac{\partial Z_{i,k}}{\partial \theta} = \frac{\Delta Z_0}{2L_z}\left(\frac{\partial \varepsilon_{i,k}}{\partial \theta} + 2\sum_{l=1}^{k-1}\frac{\partial \varepsilon_{i,k}}{\partial \theta}\right) - \frac{Z_{i,k}}{L_z}\frac{\partial L_z}{\partial \theta} \tag{5.2.20}$$

$$\frac{\partial \varepsilon_{i,k}}{\partial \theta} = \frac{1}{Ho\,E_{i,k}}\frac{\partial \sigma_T}{\partial \theta} + \frac{Vi}{E_0}\frac{\sigma_T}{\mu_{i,k}} \tag{5.2.21}$$

CI $Z_{i,k} = \dfrac{K - 0{,}5}{N_z}$

$$\varepsilon_{i,k} = 0 \tag{5.2.22}$$

A massa específica aparente do compósito seco e a porosidade são calculadas usando as seguintes equações:

$$\rho_{ci,k} = \frac{\Delta Z_0}{\Delta Z_{i,k} L_z} \tag{5.2.23}$$

$$\varepsilon_{pi,k} = \frac{1}{\varepsilon_{p0}}\left(1 - \frac{\rho_{i,k}\rho_{c0}}{\rho_s}\right) \tag{5.2.24}$$

sendo $\Delta Z_{i,k} = 2\left(Z_{i,k} - \sum_{l=1}^{k-1}\Delta Z_{i,l}\right)$

As propriedades físicas e de transporte foram calculadas usando as correlações apresentadas no capítulo II. As propriedades viscoelásticas foram calculadas de acordo com as equações apresentadas no capítulo IV. Para estimar as propriedades elásticas locais foi utilizado o modelo micromecânico I (fibra e resina em paralelo) combinado com a expressão derivada para estruturas do tipo "ninho de abelha", já que se concluiu que este modelo conduzia a melhores resultados. A viscosidade foi calculada usando a equação de Arrhenius com os

mesmos parâmetros usados para a fibra (μ_∞=1x10^8 Pa.s; ΔE_μ=3241 J/mol). As equações cinéticas utilizadas para o cálculo da velocidade da reacção serão apresentadas posteriormente.

3. Solução Numérica

Para resolver este problema de simulação (2D, estado não estacionário e condição fronteira móvel) foi utilizada a mesma abordagem que no capítulo II para o modelo de transferência de massa e calor. Portanto, utilizou-se o método das diferenças finitas para discretização das variáveis no espaço e o sistema de EDO's resultante foi resolvido usando um integrador para equações *stiff*, baseado no método de Gear (Hindmarsh, 1983).

As 5 equações de derivadas parciais (três das quais de 2ª ordem) do modelo global são calculadas sequencialmente. Em primeiro lugar, são calculadas as derivadas temporais da tensão de compressão global e da posição vertical (z), seguindo o mesmo algoritmo do modelo mecânico (capítulo IV). De seguida, são calculadas as derivadas temporais da temperatura, da pressão da fase gasosa e da pressão parcial do vapor de água que exigem a discretização espacial.

A discretização espacial seguiu a abordagem dos volumes ou domínios de controlo. Como foi referido no capítulo II, o volume de controlo consiste em anéis concêntricos; a grelha de discretização segue na horizontal a direcção do raio. Portanto, a discretização das variáveis segue duas dimensões, a direcção do raio e a direcção vertical (espessura da placa). Utilizaram-se 10 pontos em cada direcção, igualmente espaçados.

Mesmo desprezando a expansão lateral do colchão, coloca-se o problema de inconsistência das condições fronteira entre volumes adjacentes, que não se deformam igualmente. Contudo, como em cada volume de controlo a diferença entre o raio interno e externo do anel é muito maior do que a sua espessura, a variação desta será desprezável para a discretização na direcção radial.

O sistema resultante foi integrado usando também a biblioteca de funções LSODES. Os parâmetros de entrada da LSODES foram escolhidos de acordo com as instruções do manual, mas neste caso foi necessário apertar o erro e portanto considerou-se um erro relativo de 1x10^{-6} e um erro absoluto de 1x10^{-8}.

Tal como foi descrito no capítulo II, utilizou-se então o esquema de Patankar (1980) para discretizar o lado direito das equações diferenciais de balanço 5.2.4, 5.2.8 e 5.2.13. Nesta abordagem é utilizado um esquema de diferenças finitas centradas implícitas de primeira ordem para os termos de condução/difusão. Para que a discretização se mantenha estável, utilizou-se o

esquema *upwind* para os termos convectivos (equações 2.3.12 e 2.3.20 do capítulo II) que consiste em atribuir às grandezas presentes nestes termos o valor a montante, em relação à direcção do fluxo. Os fluxos são avaliados nas fronteiras dos volumes de controlo. Devido ao facto da fronteira na direcção da espessura ser móvel, os pontos não se localizam no centro dos volumes de controlo como acontecia no caso anterior e portanto a distância entre dois pontos adjacentes não coincide com a espessura do volume de controlo, que anteriormente era constante. As propriedades avaliadas nas fronteiras dos volumes de controlo são calculadas considerando a média aritmética dos pontos adjacentes na direcção do fluxo.

Como exemplo ilustrativo, apresenta-se a equação do balanço energético com as derivadas parciais discretizadas. De acordo com a figura 2.3.3, os pontos da grelha foram designados por $P=(i,k)$, $T=(i,k+1)$, $B=(i,k-1)$, $E=(i+1,k)$, $W=(i-1,k)$, $e=(i+1/2,k)$, $w=(i-1/2,k)$, $t=(i,k+1/2)$ e $b=(i,k-1/2)$, sendo NR e NZ o número total de pontos ao longo da coordenada R e Z, respectivamente.

Balanço energético:

$$\frac{\partial T^P}{\partial \theta} = -\frac{Fo_z}{\rho_c{}^P C_p{}^P}\left[\frac{R_r{}^2}{R}\frac{\varphi_{tx}{}^e - \varphi_{tx}{}^w}{\Delta R} + \frac{1}{L_z}\frac{\varphi_{tz}{}^t - \varphi_{tz}{}^b}{\Delta Z}\right] - \frac{\dot{M}\left(\lambda^P + Q_l{}^P\right)}{\rho_s{}^P C_p{}^P C_{p0}\left(\mathrm{T}_0 - \mathrm{T}_\infty\right)}$$

$$+Z\frac{\dot{L}_z}{L_z}\left(\frac{T^P - T^B}{Z^P - Z^B}\right)$$

$$\varphi_{tz}{}^t = -\frac{k_z{}^t}{L_z}\frac{T^T - T^P}{Z^T - Z^P} + Pe_z\rho_g{}^t C_{pg}{}^t v_{gz}{}^t\left(T^t + \frac{\mathrm{T}_\infty}{\mathrm{T}_0 - \mathrm{T}_\infty}\right)$$

(5.2.25)

Condições Fronteira

Planos centrais:

$$\left.\frac{\partial T}{\partial R}\right|_{1/2,k} = 0 \qquad \varphi_{tr1/2,k} = 0$$

$$\left.\frac{\partial T}{\partial Z}\right|_{i,1/2} = 0 \qquad \varphi_{tzi,1/2} = 0 \qquad (5.2.26)$$

Superfícies exteriores:

$$T_{NR+1,k} = 0 \qquad \left.\frac{\partial T}{\partial R}\right|_{NR+1/2,k} = \frac{0 - T_{NR,k}}{\Delta R}$$

$$T_{i,NZ+1} = 1 \qquad \left.\frac{\partial T}{\partial Z}\right|_{i,NZ+1/2} = \frac{1 - T_{i,NZ}}{\Delta Z_{i,NZ}} \qquad (5.2.27)$$

Devido a problemas numéricos, a derivada da temperatura em ordem a Z que aparece no balanço energético (eq. 5.2.25) foi avaliada por diferenças finitas atrás, enquanto que nas outras equações de balanço em que aparece este termo, foi calculada como a média entre a derivada à direita e à esquerda, o que corresponde a considerar diferenças centradas num ponto fictício da fronteira, ou seja:

$$Z\frac{\dot{L}_z}{L_z}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{T^T - T^P}{Z^T - Z^P} + \frac{T^P - T^B}{Z^P - Z^B}\right)\right] \qquad (5.2.28)$$

Este problema numérico surge no início do ciclo de prensagem e na fronteira entre o colchão e o prato quente. Nestas circunstâncias, o termo acima toma um valor negativo e elevado, uma vez que a velocidade da fronteira $\dot{L}_z$ durante o fecho da prensa é negativa e elevada, ao mesmo tempo que a derivada da temperatura na fronteira toma também um valor elevado, pois o colchão à temperatura ambiente contacta o prato à temperatura de 190 °C.

Foram feitas algumas tentativas para resolver este problema, nomeadamente aumentar o número de pontos da grelha junto à fronteira, utilizar uma aproximação da derivada de 2ª ordem e a introdução de uma resistência interna. Nenhuma destas soluções se revelou eficaz para a resolução deste problema, pelo que se optou por utilizar a fórmula da diferenciação atrás (*backward*). Esta solução corresponde à introdução de alguma dispersão numérica, mas na realidade não se verificam diferenças significativas nos resultados.

A figura 5.3.1 mostra os resultados para uma entrada linear para a qual não se verificou nenhum problema numérico, pois a espessura do colchão não diminuiu abruptamente. Como se pode verificar nesta figura, as diferenças entre as duas soluções (diferenças finitas atrás e centradas) não são significativas, à excepção da evolução da temperatura junto à superfície aquecida.

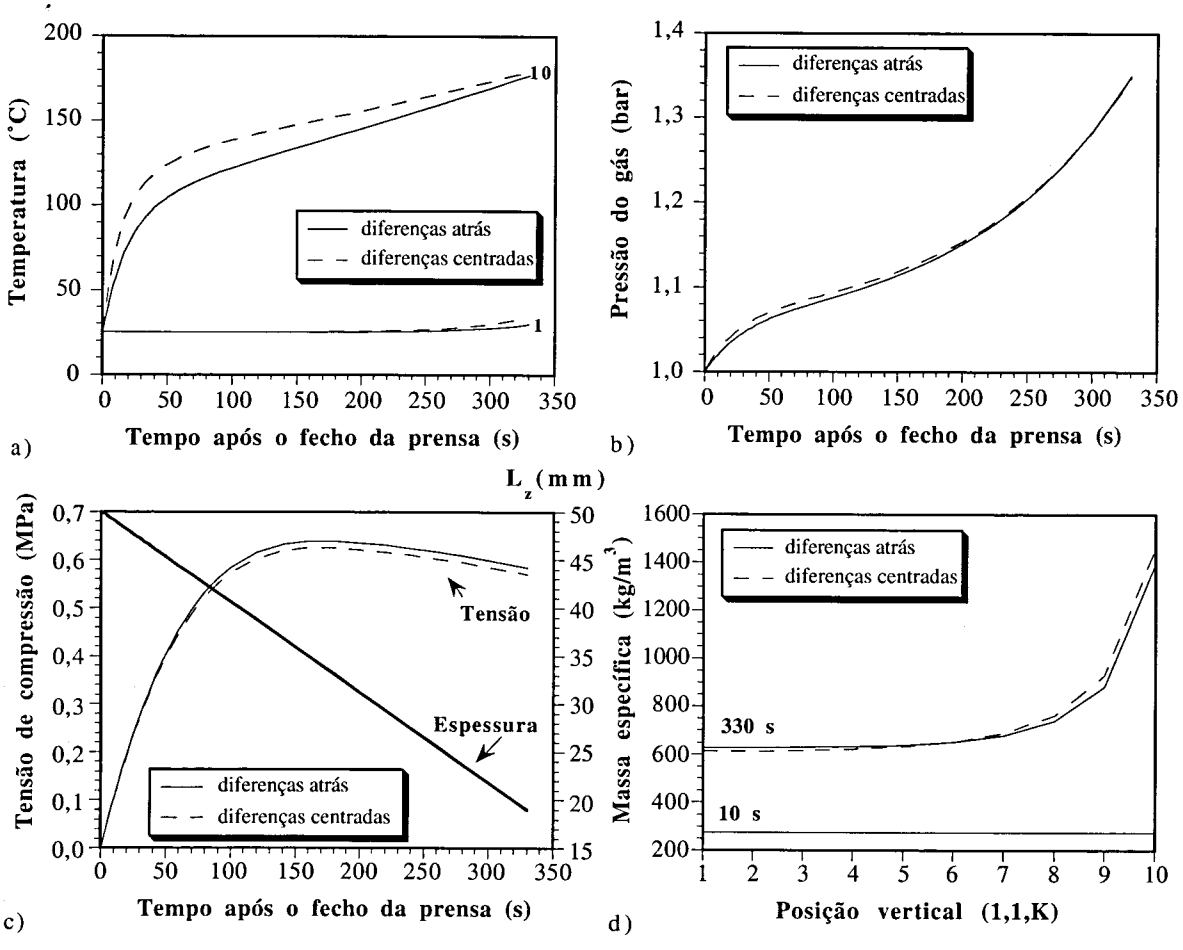


Figura 5.3.1: Comparação dos resultados usando duas fórmulas de diferenças finitas (atrás e centradas) para o cálculo da derivada da temperatura em ordem a Z no balanço energético. Evolução de: a) temperatura, b) pressão do gás, c) tensão de compressão global no plano central da placa cilíndrica em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para duas posições na direcção vertical, 1-adjacente ao plano médio da placa, 10-adjacente à superfície da placa. d) Perfis verticais de massa específica ao longo do eixo dos zz, no plano central da placa, para dois instantes após o fecho da prensa.

4. SIMULAÇÃO DA PRENSAGEM DO MDF USANDO O MODELO GLOBAL

4.1 Resultados considerando as condições típicas de prensagem

O modelo global foi utilizado para prever a evolução temporal, quer das variáveis que dizem respeito à transferência de massa e calor (temperatura, teor de humidade, pressão do gás e humidade relativa), quer das variáveis relativas ao comportamento mecânico (tensão de compressão, módulo de elasticidade e densidade). O desempenho do modelo mecânico foi analisado impondo a mesma função de perturbação na espessura (ou deformação total) já considerada no capítulo IV.

Em primeiro lugar serão apresentados os resultados para as condições típicas da prensagem industrial (tabela 5.4.1), nomeadamente a evolução temporal e os perfis na direcção vertical e horizontal (ao longo do raio da placa cilíndrica). Estes resultados foram obtidos considerando as dimensões da placa cilíndrica III (tabela 5.4.2), que é uma placa circunscrita à placa de secção transversal rectangular com raio igual a metade do comprimento da diagonal. Serão também apresentados alguns resultados de comparação desta com as outras duas placas cilíndricas inscritas na placa de secção transversal rectangular, com raios iguais a metade do comprimento e metade da largura. Posteriormente será apresentado um estudo da influência da imposição duma resistência externa à transferência de massa e calor na direcção horizontal. Será também estudada a influência da reacção de policondensação da resina na transferência de massa e calor. Finalmente apresenta-se uma comparação dos resultados das simulações com resultados experimentais obtidos quer na literatura, quer numa unidade industrial produtora de MDF.

Tabela 5.4.1 Condições operatórias de prensagem e propriedades típicas utilizadas nas simulações.

Tempo total do ciclo de prensagem	$\tau = 330\ \mathrm{s}$
Temperatura dos pratos da prensa	$T_p = 190\ ^{\circ}\mathrm{C}$
Temperatura ambiente	$T_\infty = 25\ ^{\circ}\mathrm{C}$
Pressão ambiente	$P_\infty = 1\ \mathrm{bar}$
Humidade inicial	$\mathcal{H}_i = 11\ \%$
Massa específica final (6% de humidade)	$\rho_s = 750\ \mathrm{kg\,m^{-3}}$
Teor de resina	$y_r = 8{,}5\ \%$

Tabela 5.4.2 Dimensões das placas paralelepipédica e cilíndrica

Placa Rectangular	Placa cilíndrica I	Placa cilíndrica II	Placa cilíndrica III
$L_x = 8{,}44/2$ m $L_y = 2{,}44/2$ m	$L_r = L_x$	$L_r = L_y$	$L_r = \sqrt{L_x^{\,2} + L_y^{\,2}}$
$L_z = 19/2$ mm	$L_z = 19/2$ mm	$L_z = 19/2$ mm	$L_z = 19/2$ mm

Na figura 5.4.1 está representada a evolução da temperatura, teor de humidade, pressão do gás e humidade relativa em função do tempo, no plano central do colchão para várias posições ao longo da espessura. Em cada gráfico as curvas representadas estão numeradas de 1 (posição adjacente ao centro da placa) até 10 (posição adjacente à superfície).

Nesta figura pode observar-se a influência da compressão do colchão sobre a transferência de massa e calor. No caso da temperatura é visível algum atraso no aumento da temperatura do colchão, sobretudo nas camadas mais próximas do centro. Este atraso na subida da temperatura vai afectar o teor de humidade, verificando-se que nas camadas centrais, o teor de humidade no fim do ciclo de prensagem já não é próximo de zero, como se verificava com o modelo bidimensional de transferência de massa e calor. Embora o tempo de fecho da prensa não ultrapasse os 30 s, este atraso é suficiente para afectar o aumento da temperatura no colchão, uma vez que a temperatura no centro é menos influenciada pela temperatura dos pratos e portanto o calor é transferido para o centro principalmente por convecção.

No caso da pressão do gás, a influência da variação de espessura do colchão é mais notória. Devido a uma diminuição de porosidade, verifica-se um aumento mais importante da pressão do gás do que no modelo bidimensional de transferência de massa e calor. Enquanto que no modelo de transferência de massa e calor esse aumento era consequência do aumento da temperatura e produção de vapor, no modelo global a razão principal será a diminuição súbita do espaço ocupado pelo gás, que não é acompanhada pela saída de gás pelos bordos, uma vez que a área dos bordos é muito pequena comparada com as faces do colchão.

A figura 5.4.2 mostra os perfis verticais e horizontais da temperatura e da pressão do gás, para vários tempos decorridos após o fecho da prensa, variando de 10 a 330 s (duração do ciclo de prensagem).

Apesar da variação de espessura do colchão durante o ciclo de prensagem, a forma dos perfis não é muito diferente da obtida no modelo de transferência de massa e calor considerando a espessura constante.

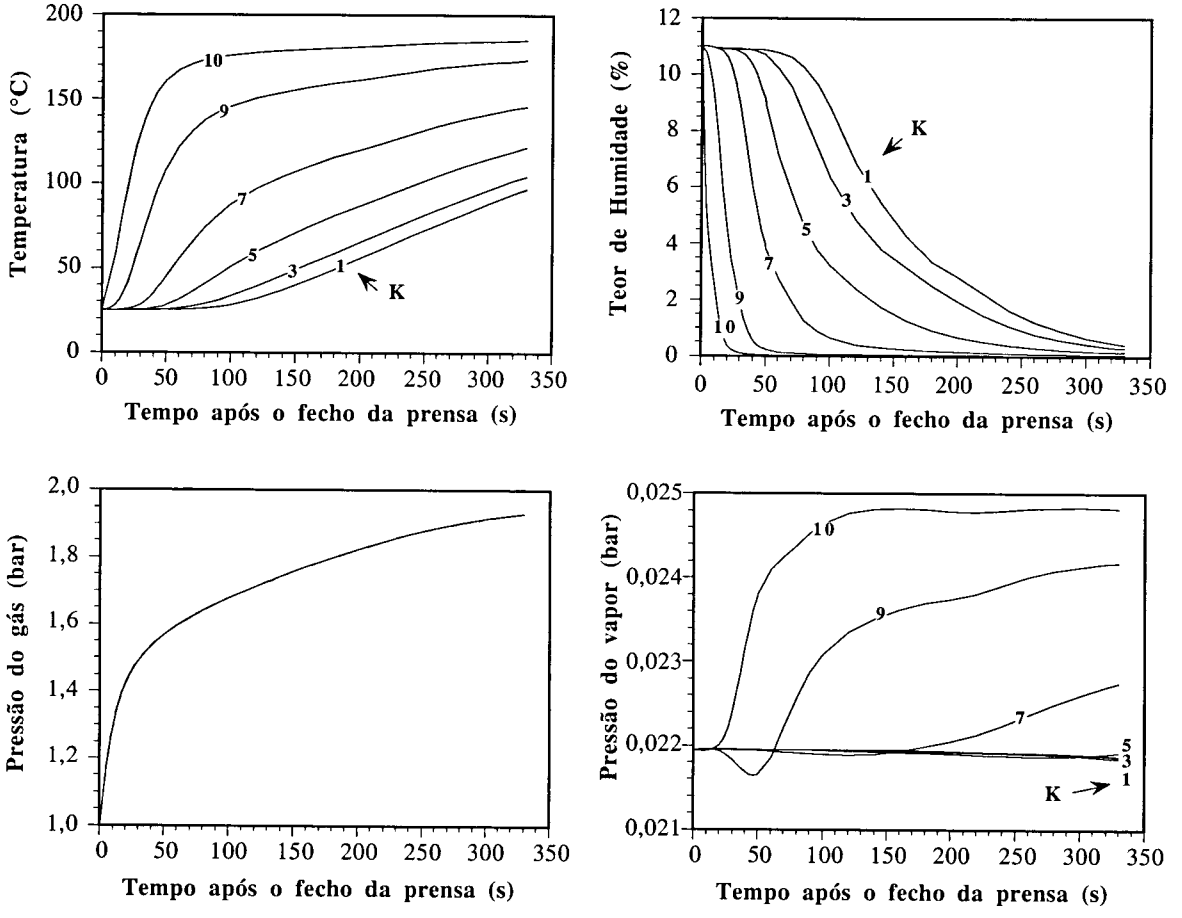


Figura 5.4.1 Evolução da temperatura, teor de humidade, pressão do gás, e pressão parcial do vapor de água, no plano central da placa em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa).

Enquanto que a transferência de calor é mais importante na direcção vertical, uma vez que na direcção horizontal a temperatura é aproximadamente constante, para a transferência de massa verifica-se o oposto, na direcção vertical a pressão do gás é praticamente constante em toda a extensão do plano central da placa. Em termos quantitativos, os resultados são um pouco diferentes principalmente em relação à pressão do gás, cujos níveis são bastante mais elevados. Por outro lado, o facto da pressão do gás subir durante todo o ciclo, vai reflectir-se sobre os perfis, pois no modelo de transferência de massa e calor a pressão subia até a um máximo e depois descia lentamente.

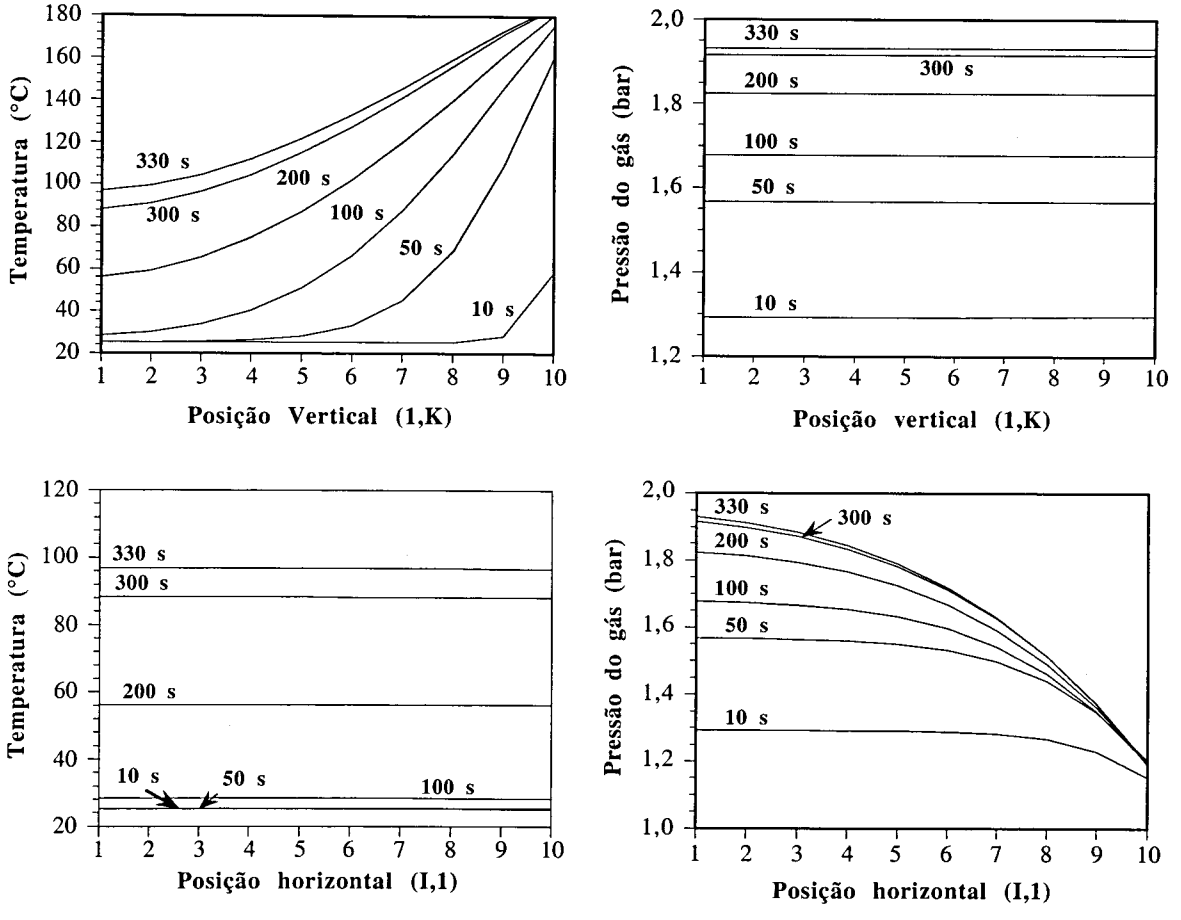


Figura 5.4.2: Perfis horizontais e verticais para a temperatura e pressão do gás, no plano central da placa para vários instantes após o fecho da prensa, variando de 10 a 330 s. As posições ao longo do raio estão numeradas de 1 (adjacente ao plano central) até 10 (adjacente à face lateral da placa). As posições na direcção *z* (espessura) estão numeradas de 1 (adjacente ao plano central) até 10 (adjacente à superfície).

Na figura 5.4.3 estão patentes os resultados obtidos com o modelo global para as variáveis respeitantes ao comportamento mecânico (tensão de compressão, módulo de elasticidade e densidade). No capitulo IV foi feita uma análise da influência de alguns parâmetros como a temperatura dos pratos ou o teor de humidade do colchão. Os resultados obtidos com o modelo global são concordantes com esses resultados. Por outro lado, como foi utilizada a mesma perturbação da espessura e o mesmo modelo micromecânico, a resposta do modelo em tensão de compressão também é semelhante, assim como os perfis de densidade.

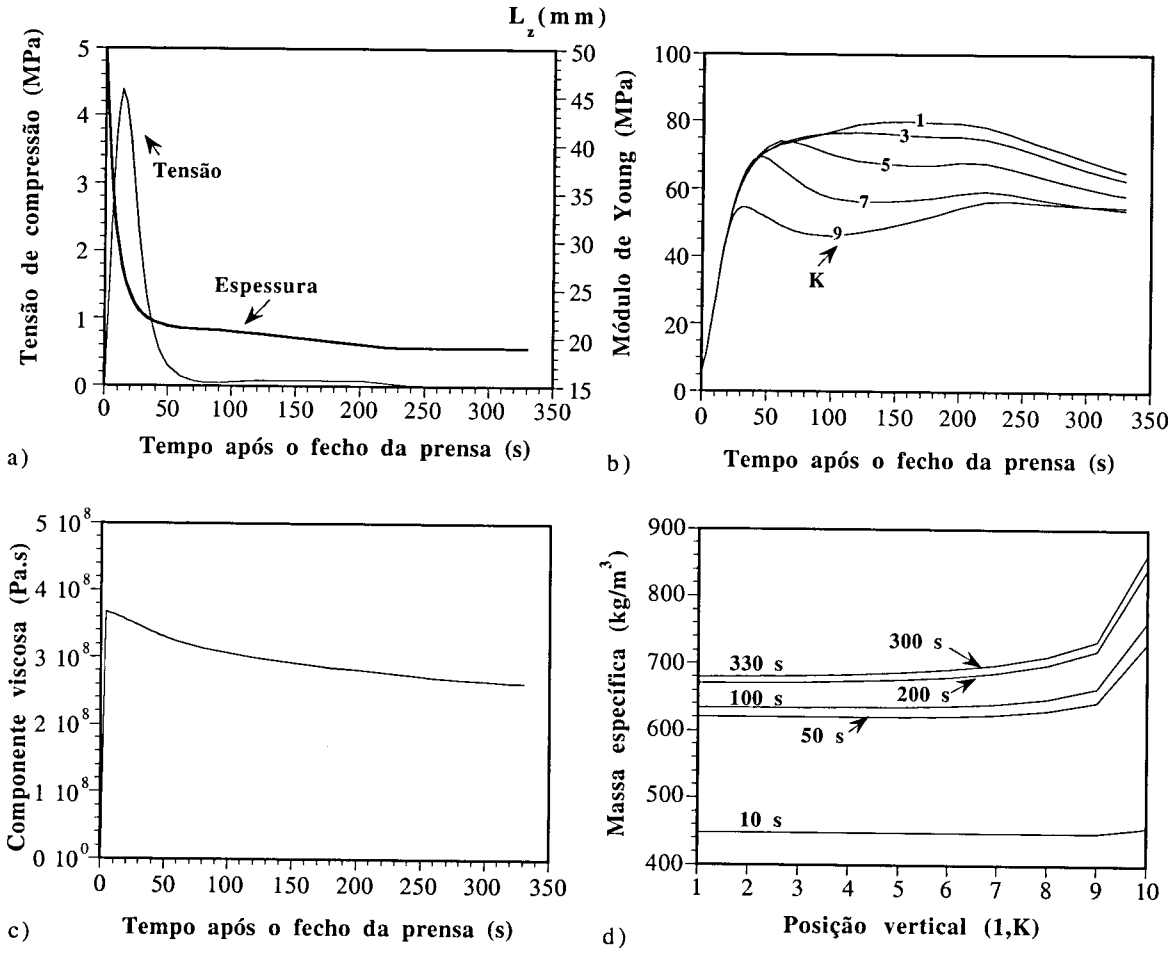


Figura 5.4.3: Evolução de a) tensão de compressão global, b) módulo de elasticidade e c) componente viscosa, no plano central da placa, em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa); d) perfis verticais de massa específica ao longo do eixo dos *zz*, no plano central da placa, para dois instantes após o fecho da prensa.

Como foi observado na secção II.4, os resultados previstos com a placa padrão são sensíveis à variação do raio da placa. Por esta razão, apresentam-se nas figuras 5.4.4, 5.4.5 e 5.4.6 os resultados comparativos para as placas cilíndricas I, II e III (ver tabela 5.4.2).

A variação do raio na gama indicada na tabela 5.4.2 não conduz a variações significativas da temperatura no plano central da placa. Contrariamente, o máximo atingido pela

pressão do gás varia de 1,26 para a placa de menor raio, a 1,93 para a placa de maior raio. Este resultado pode ser atribuído à influência do escoamento do gás através dos bordos e está de acordo com o observado no capítulo II, ou seja que o modelo simplificado não descreve correctamente os acontecimentos nos vértices da placa. Em relação à resposta mecânica do sistema não se verificam diferenças significativas para as três placas estudadas. Para uma previsão mais correcta de todas as variáveis do sistema, o ideal será utilizar o modelo tridimensional considerando o tamanho real da placa que se pretende simular. De qualquer forma o modelo simplificado satisfaz os objectivos deste estudo, tendo a vantagem de exigir menos requisitos computacionais.

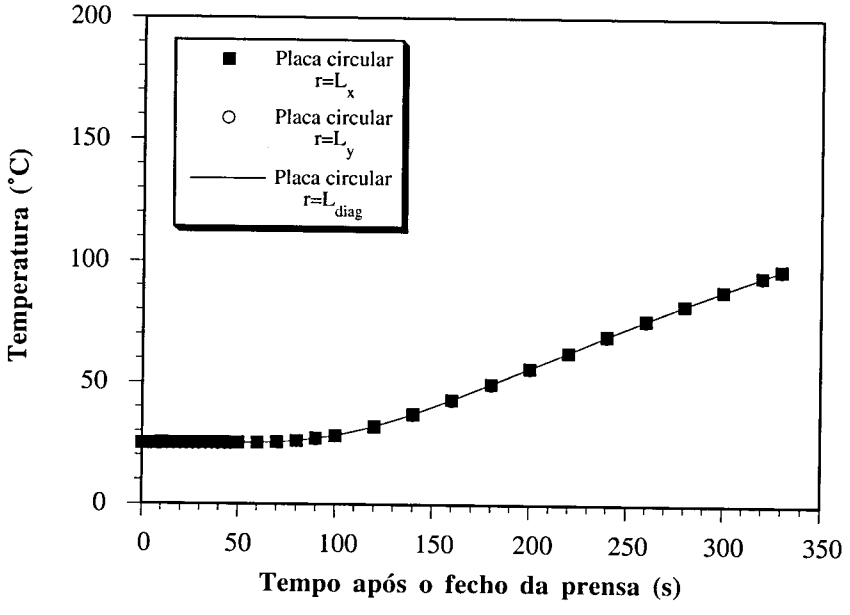


Figura 5.4.4: Comparação da evolução da temperatura em função do tempo decorrido após o fecho da prensa no plano central de placas cilíndricas com três raios diferentes.

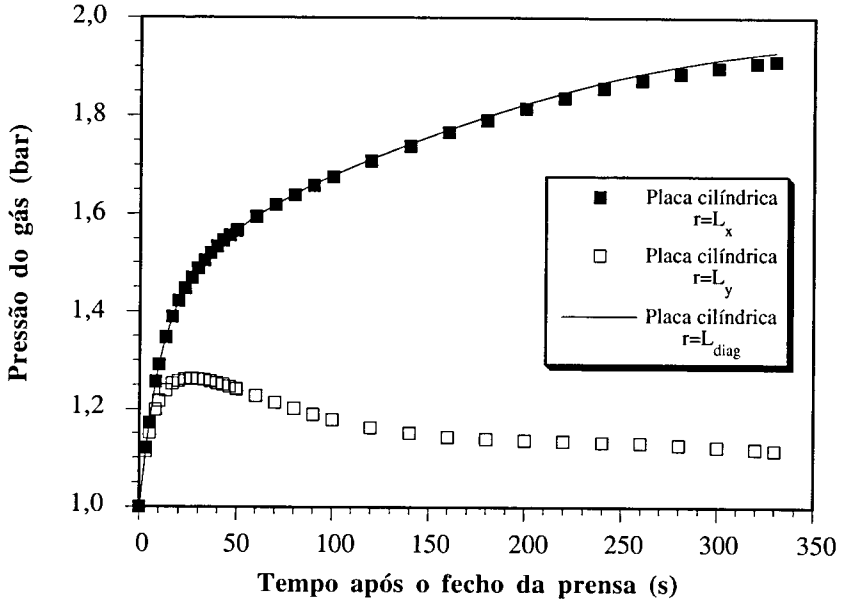


Figura 5.4.5: Comparação da evolução da pressão do gás em função do tempo decorrido após o fecho da prensa no plano central de placas cilíndricas com três raios diferentes.

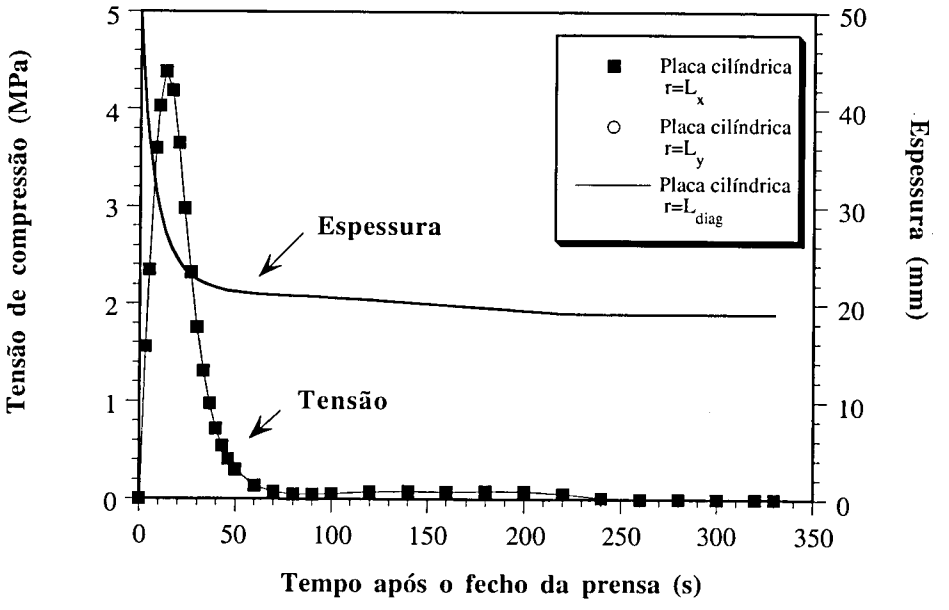


Figura 5.4.6: Comparação da evolução da tensão de compressão global em função do tempo decorrido após o fecho da prensa para placas cilíndricas com três raios diferentes.

4.2 Efeito de uma resistência externa à transferência de massa e calor

O efeito de uma resistência externa à transferência de massa e calor nos bordos do colchão foi considerado nas simulações através das equações 5.2.7 e 5.2.8. Para cumprir este objectivo era necessário conhecer duas propriedades de transporte: o coeficiente de transferência de calor convectivo (h) e o coeficiente de transferência de massa do vapor de água (k_c) para o MDF.

Uma vez que não se encontraram na literatura correlações para o cálculo destas propriedades para o caso do MDF, optou-se por fazer uma pesquisa dos valores típicos utilizados para a modelização da secagem de madeira ou da prensagem de aglomerados de partículas. No caso da prensagem de aglomerados de partículas, Kamke e Wolcott (1991) utilizaram a equação empírica de Toei *et al.* (1967) para estimar o coeficiente de transferência de calor. Esta equação foi obtida a partir de dados experimentais recolhidos num leito fixo de argila e serrim, através do qual fizeram passar uma corrente de vapor. Obtiveram um valor de h=10 W/m^2K. No caso da secagem da madeira, os valores considerados são da mesma ordem de grandeza, tendo Ben Nasrallah e Perré (1988) considerado 23 W/m^2K. Na modelização da secagem de pinho a 125 °C, Stanish *et al.* (1986) consideraram, para o coeficiente de transferência de calor externo, 87 e 29 W/m^2K para velocidades do ar de 13 e 2 m/s, respectivamente. No caso presente optou-se por comparar os resultados das simulações para h=10 e 100 W/m^2K.

O coeficiente de transferência de massa do vapor de água pode ser calculado a partir do coeficiente de transferência de calor utilizando a analogia de Chilton e Colburn (1934). Tomando os valores das propriedades físicas e de transporte nas condições fronteira, sendo a massa específica igual à da placa final, obtém-se $k_c=5{,}0\times10^{-6}$ e $5{,}0\times10^{-5}$ m/s, respectivamente para h=10 e 100 W/m^2K. Considerando o valor da massa específica do colchão no início da prensagem, obtém-se $k_c=2{,}3\times10^{-5}$ e $2{,}3\times10^{-4}$ m/s, respectivamente para h=10 e 100 W/m^2K. Recorrendo à literatura de secagem de madeiras, Pang (1997) obteve $k_c=5{,}45\times10^{-6}$ m/s para a secagem de resinosas com vapor sobreaquecido à temperatura de 140 °C e à velocidade de 7 m/s. Ben Nasrallah e Perré (1988) tomaram um valor de $k_c=0{,}02$ m/s para a secagem de madeira a 80 °C. Uma vez que o valor obtido por Pang (1997) é da mesma ordem de grandeza dos valores calculados usando a analogia de Chilton e Colburn, optou-se por analisar a influência do coeficiente de transferência de massa considerando $k_c=5{,}45\times10^{-6}$ e $5{,}45\times10^{-3}$ m/s.

Na figura 5.4.7 podem ser observados os resultados obtidos nas simulações para os perfis horizontais de temperatura, pressão do gás, teor de humidade e pressão parcial do vapor, comparando três situações.

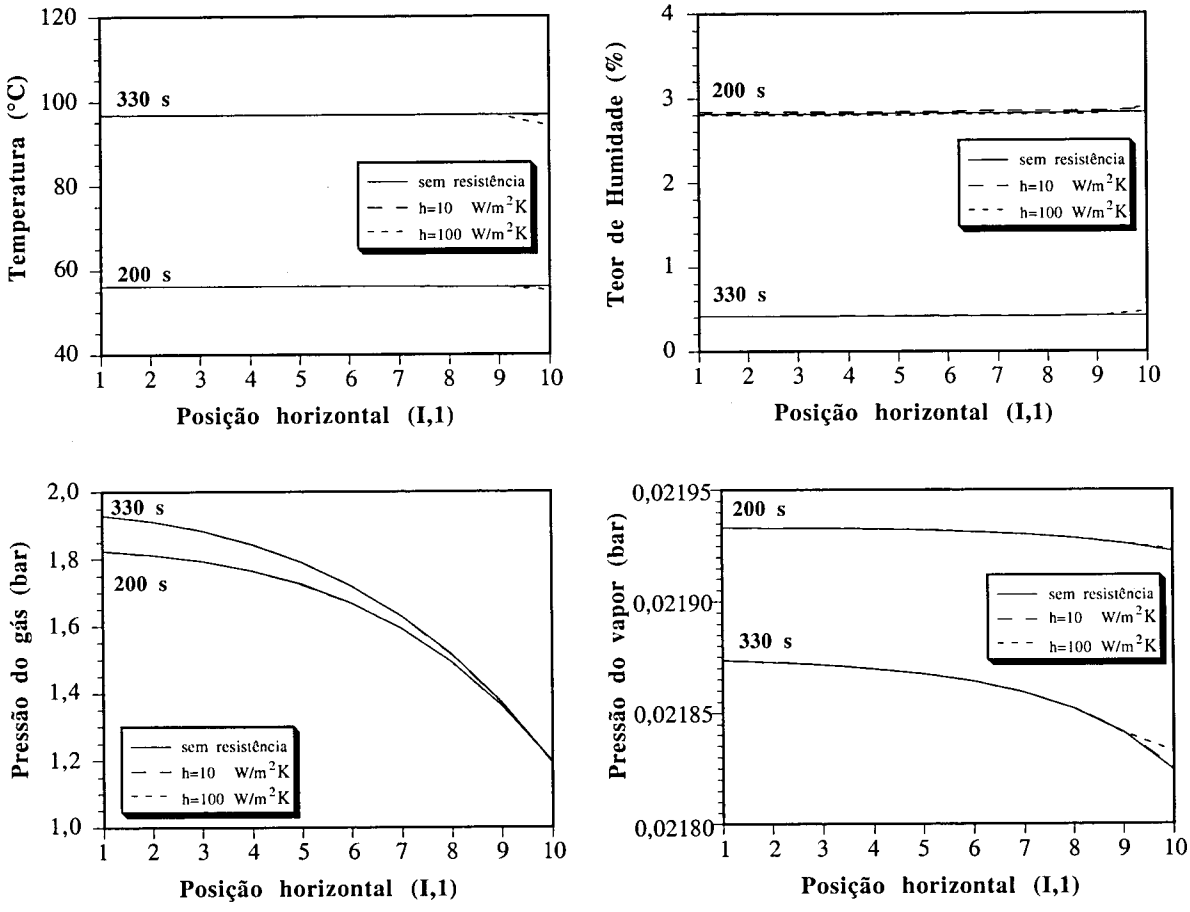


Figura 5.4.7: Perfis horizontais de temperatura, teor de humidade, pressão do gás e pressão parcial do vapor e teor de humidade ao longo do raio, no plano central da placa para dois instantes após o fecho da prensa, 200 e 330 s, considerando três coeficientes de transferência de calor externos (k_c=5,45x10^{-6}).

Numa situação não se considera resistência externa à transferência de calor ou de massa nos bordos do colchão e nas outras duas situações, o coeficiente de transferência de calor externo toma os valores h=10 e 100 W/m^{2}K, fixando k_c=5,45x10^{-6} m/s. Como se pode observar nesta figura, somente no caso dos perfis de temperatura e da pressão parcial do vapor de água, os resultados apresentam diferenças significativas nos pontos mais próximos dos bordos do colchão para a situação em que h=100 W/m^{2}K.

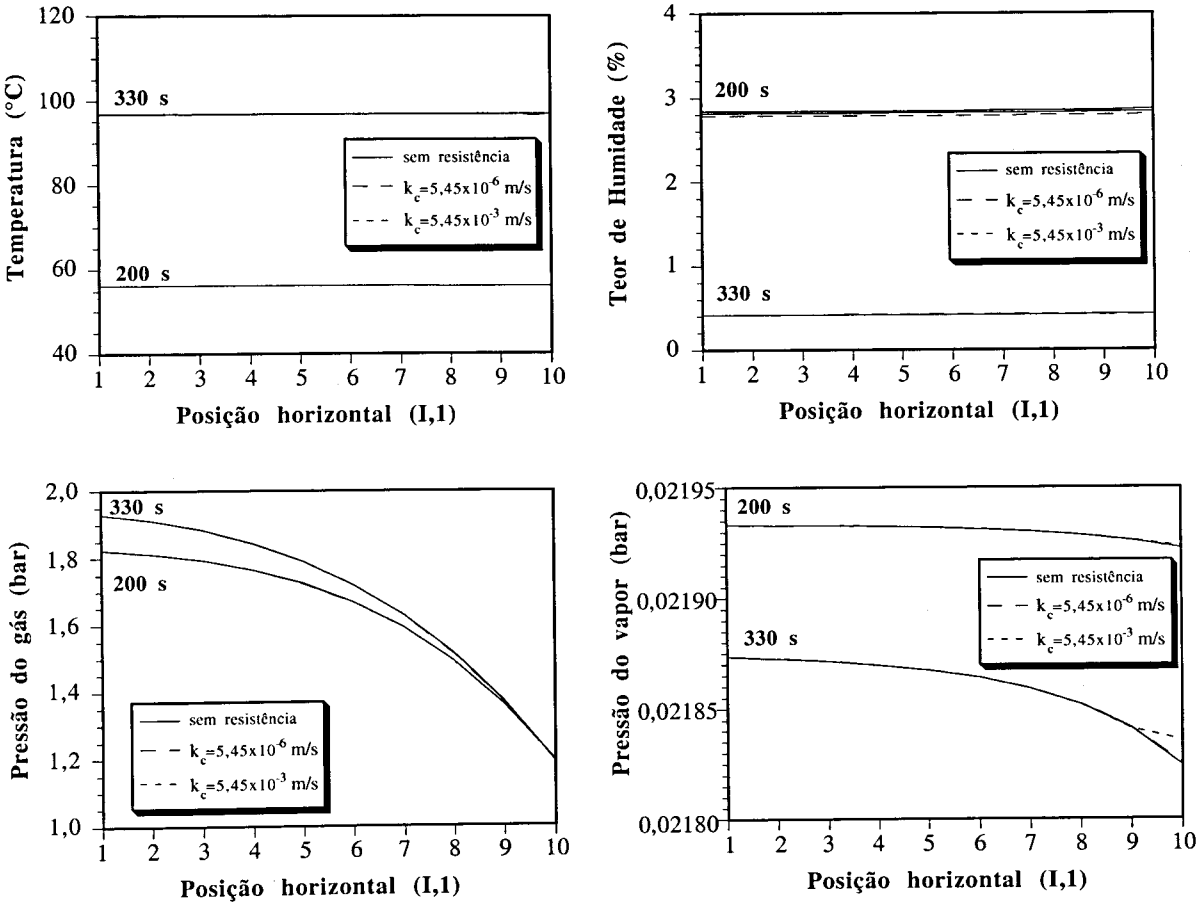


Figura 5.4.8: Perfis horizontais de temperatura, teor de humidade, pressão do gás e pressão parcial do vapor e teor de humidade ao longo do raio, no plano central da placa para dois instantes após o fecho da prensa, 200 e 330 s, considerando três coeficientes de transferência de massa externos (h=10 W/m^{2}K).

O efeito da resistência externa à transferência de massa pode ser observado na figura 5.4.8 em que são apresentados os perfis horizontais de temperatura, pressão do gás, teor de humidade e pressão parcial do vapor. Compararam-se também três situações: uma situação em que não se considera resistência externa à transferência de calor ou de massa nos bordos do colchão e duas situações em que o coeficiente de transferência de massa externo toma os valores k_c=5,45x10^{-6} e 5,45x10^{-3} m/s, fixando h=10 W/m^{2}K.

A influência da resistência externa à transferência de massa só é visível para os perfis de pressão parcial do vapor na direcção do raio, nos pontos próximos da periferia do colchão e

apenas para o valor mais elevado do coeficiente de transferência de massa externo. Estes resultados, que demonstraram uma influência insignificante da resistência externa à transferência de massa e calor para a gama de valores estudados, permitem concluir que na prensagem a quente do MDF, predomina o controlo interno da transferência de massa e calor.

4.3 Efeito da reacção de policondensação da resina

A reacção de cura da resina também foi considerada no modelo global, tendo sido contabilizada, quer nas equações do comportamento mecânico, uma vez que vai influenciar as propriedades mecânicas do compósito, quer nos balanços de transferência de massa e calor, dado que a reacção é exotérmica e produz água. A influência da presença da resina no comportamento mecânico do colchão já foi analisada no capítulo IV e portanto a análise do efeito da reacção de cura da resina vai restringir-se à transferência de massa e calor. Esta análise foi realizada com base nos dados disponíveis para a cinética de cura da resina.

No capítulo III, tentou-se obter uma cinética para a reacção de cura da resina UF usando a espectroscopia Raman. A partir da evolução das áreas das bandas atribuídas ao grupo metileno (normalizadas pela área da banda atribuída ao grupo carbonilo) verificou-se que essa evolução era consistente com uma cinética de primeira ordem, tendo-se determinado os respectivos parâmetros cinéticos. Embora a reticulação da resina usada se faça sobretudo pela formação de pontes de metileno, existem outras reacções como a formação de ciclos ou a formação de pontes éter-metileno que também intervêm na cura da resina. No entanto, se considerarmos a cinética de formação de pontes de metileno como representativa da cinética de policondensação da resina, esta estimativa não deverá estar muito afastada da realidade. Assim, considerando a equação 3.4.1 pode escrever-se:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{B}{C_0}\right) = \frac{1}{2}\frac{A_0}{C_0}\, k \exp\left(-k\, t\right) \tag{5.4.1}$$

Portanto, a velocidade da reacção de policondensação em mol/kg de resina.s^{-1} é dada por:

$$(-r) = \frac{1}{2} k\, A_0 \exp\left(-k\, t\right) \tag{5.4.2}$$

em que a constante de velocidade é calculada usando a equação de Arrhenius (equação 3.4.3) com os seguintes parâmetros (ver fig. 3.4.35): k_0=exp(8,3654)/60 s^{-1}; E_{act}= 33 kJ/mol.

A produção de água na reacção de policondensação foi calculada tendo em conta que por cada ligação metileno formada se liberta uma molécula de água. Portanto a produção de água em kg de água/kg de resina.s pode ser calculada através da expressão:

$$\frac{d[\text{-}H_2O]}{dt} = \frac{dB}{dt} = \frac{1}{2} A_0 k \exp(-k t) MM_w \quad (5.4.3)$$

Usando os dados obtidos na análise RMN (pág. 249), calcula-se A_0=7,9 mol/kg. Por Raman obtém-se A_0 entre 13,0 e 11,8 mol/kg.

Em alternativa foram utilizados os parâmetros cinéticos determinados por Tsou (1990) que foram obtidos usando DSC, considerando uma cinética de primeira ordem para a reacção de reticulação da resina UF. Os parâmetros obtidos por Tsou (1990) para a cura da resina UF, usando 1,5 % de NH_4Cl como endurecedor foram: k_o= 4,45x10^{11} min^{-1}; E_{act}= 80,54 kJ/mol. Para estimar a produção de água durante a cura da resina usando estes parâmetros, é necessário conhecer a massa de água formada por unidade de massa de resina inicial. De forma aproximada, podemos considerar a reacção 5 da figura 3.2.2, em que duas moles de metilolureia reagem para dar uma mole de água. Com base na estequiometria da reacção, a produção aproximada de água em kg de água/kg de resina.s poderá ser obtida por:

$$\frac{d[\text{-}H_2O]}{dt} = (-r)\frac{18}{120} \quad (5.4.4)$$

Para calcular o calor produzido na reacção de cura da resina é necessário conhecer-se a entalpia de policondensação (ΔH_r) da resina ureia-formaldeído. Recorreu-se à literatura tendo-se considerado o valor obtido por Yin (1994) usando DSC, para uma resina UF com 1,5 % (m/m) de endurecedor (NH_4Cl) (ΔH_r=84,13 J/g de resina). Nas experiências de DSC, Yin (1994) utilizou uma célula fechada pelo que os resultados têm em conta a influência da presença da água na reacção de cura. Como já foi referido no capítulo III, o facto de outros autores, nomeadamente Tsou (1990) terem realizado as experiência em célula aberta poderá explicar os valores mais elevados de energia de activação, que poderão estar a contabilizar a evaporação da água presente na resina inicial.

Compararam-se os resultados das simulações usando os parâmetros cinéticos obtidos usando a espectroscopia Raman e usando os dados da literatura. Na figura 5.4.9 pode observar-se a variação da temperatura, pressão do gás, teor de humidade e pressão parcial do vapor em função do tempo decorrido após o fecho da prensa para três situações: uma situação em que não se considera a reacção de cura da resina e duas situações em que se consideram os parâmetros cinéticos obtidos neste trabalho e por Tsou (1990).

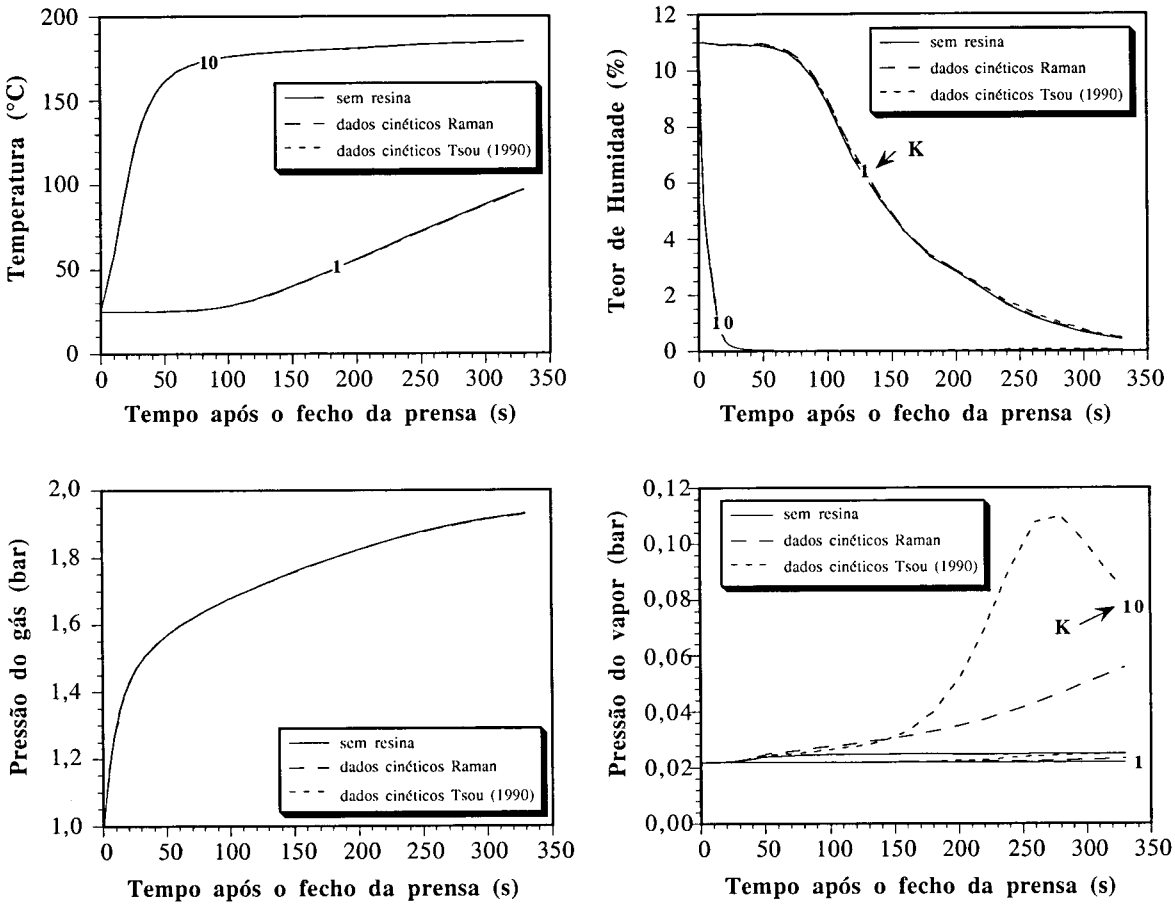


Figura 5.4.9 Evolução da temperatura, pressão do gás, teor de humidade e pressão parcial do vapor de água, no plano central da placa em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para várias posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa), considerando a influência da resina: dados cinéticos obtidos por espectroscopia Raman e na literatura (Tsou, 1990).

Apesar da energia de activação obtida por Tsou (1990) ser bastante mais elevada, só se observam diferenças significativas para a pressão parcial do vapor, que mesmo assim não são suficientes para provocar diferenças na pressão total da fase gasosa.

4.4 Validação do modelo

Nos capítulos II e IV mostrou-se que a eficiência de previsão de qualquer modelo para a prensagem do MDF está limitada pela existência de dados sobre as propriedades físicas e mecânicas do colchão. Portanto, a validação e melhoramento do modelo global exigirá a realização de um programa experimental de ensaios numa prensa piloto. Na ausência desses dados, a comparação com alguns resultados de prensagens industriais será feita numa base qualitativa e não tanto quantitativa, já que a validade dos resultados das simulações depende bastante da validade dos parâmetros do modelo.

Em primeiro lugar recorreu-se a informação existente na literatura sobre a variação de algumas variáveis importantes como a temperatura ou a pressão da fase gasosa durante a prensagem à escala industrial. Esses resultados foram obtidos por Humphrey e Bolton (1989). e referem-se à prensagem de aglomerados de partículas de três camadas. Como já foi referido anteriormente o trabalho efectuado neste campo é relativamente escasso, principalmente à escala industrial, uma vez que é mais difícil e dispendioso obter informação sobre a variação da temperatura e pressão do gás no interior de placas industriais. À escala laboratorial existe mais informação publicada, embora se restrinja também à prensagem de aglomerados de partículas.

A comparação de resultados só pode ser realizada em termos qualitativos, uma vez que algumas condições operatórias chave do processo não são referidas. Por exemplo, o programa de pressões ou espessuras do ciclo de prensagem condiciona necessariamente a temperatura e sobretudo a pressão do gás no interior do colchão. Por outro lado, a estrutura de um aglomerado de partículas é bastante diferente de um aglomerado de fibras, não só devido à forma, como à distribuição dos elementos constituintes, pelo que os modelos macromecânicos e micromecânicos considerados poderão não se adaptar. Tendo em conta também que o comportamento mecânico tem influência sobre a transferência de massa e calor, a comparação de resultados será meramente indicativa do desempenho do modelo. Assim, comparando os resultados da literatura (Humphrey e Bolton, 1989) com os previstos pelo modelo, nas condições operatórias referidas pelos autores, verificou-se que a velocidade de aumento da temperatura no centro era maior na placa industrial do que na placa teórica, embora aparentemente as duas curvas evoluam tendencialmente para um valor próximo de temperatura no final do ciclo de prensagem. Em relação à pressão do gás, os resultados industriais mostram um aumento da pressão do gás mais lento, atingindo-se valores mais elevados.

Pelas razões apontadas, optou-se por apresentar os resultados previstos pelo modelo global com os resultados experimentais obtidos numa prensa industrial de MDF,

disponibilizados pela empresa SIAF. Estes resultados dizem respeito ao fabrico de placas com espessura final de 19 mm, sendo a espessura da placa no final do ciclo de prensagem de cerca de 21 mm. Ao contrário dos resultados industriais anteriores, esta comparação poderá atestar de forma mais eficiente, a validade do modelo global, uma vez que se utilizou aproximadamente o mesmo ciclo de prensagem.

As condições operatórias consideradas são as condições típicas presentes na tabela 5.4.1, excepto a temperatura dos pratos que é ligeiramente mais elevada (195 °C) e a temperatura ambiente foi considerada igual a 21 °C.

Na figura 5.4.10 apresenta-se a comparação entre o programa de espessuras imposto nas simulações e a evolução da posição do prato superior da prensa industrial. Nas simulações, a espessura no início do ciclo de prensagem corresponde ao momento em que o prato superior encosta ao colchão.

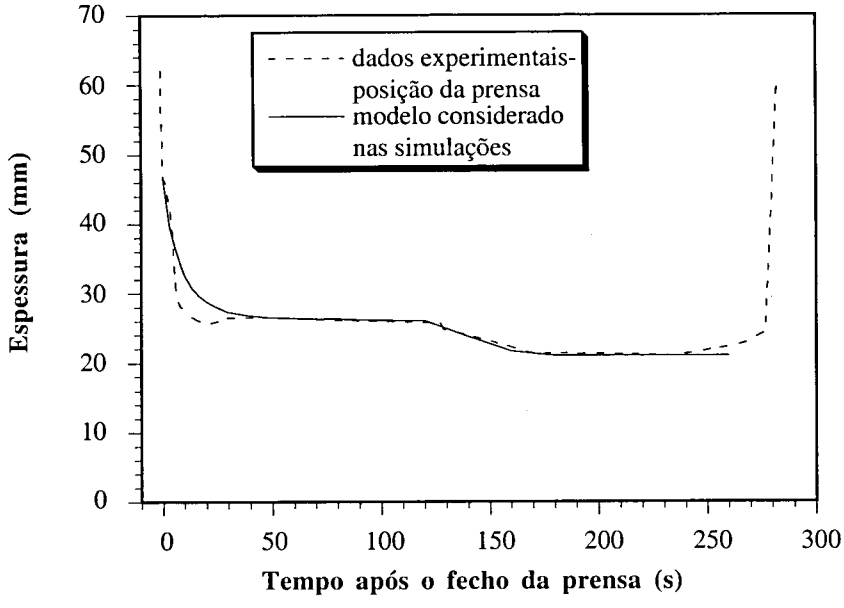


Figura 5.4.10: Comparação entre o programa de espessuras imposto nas simulações e a evolução da posição do prato superior da prensa industrial.

A figura 5.4.11 mostra a evolução temporal da temperatura no plano central da placa industrial e os resultados das simulações. Os resultados experimentais foram obtidos por um termopar colocado aproximadamente no centro do colchão.

Como se pode observar na figura 5.4.11, os resultados teóricos e experimentais são bastante diferentes em magnitude. Vários factores podem estar na origem desta discrepância,

nomeadamente o valor de algumas propriedades físicas, que foram calculadas a partir de correlações obtidas para madeira maciça ou aglomerados de partículas. É o caso da condutividade térmica, que foi estimada usando uma correlação empírica para aglomerados de partículas (ver secção 2.2). Fez-se uma análise de sensibilidade e verificou-se que multiplicando a condutividade térmica por um factor de 2,3 os resultados são bastante próximos. Este factor conduz a valores de condutividade dentro da gama de valores típicos para a madeira e derivados, que se apresentam na tabela 5.4.3. É de salientar que esta propriedade é afectada não só pela estrutura inicial da placa, mas também pelas variáveis locais como a densidade, a humidade e a temperatura e portanto os factores de correcção para estas variáveis que foram determinados usando dados, quer de aglomerados de partículas, quer de madeira maciça, poderão não ser os mais adequados para o MDF. Por outro lado, a existência de caminhos preferenciais origina resistências diferentes à transferência de calor. Observando a tabela 5.4.3, pode-se concluir que considerando os diferentes caminhos possíveis ou seja o ar, a água e a parede celular, os valores de condutividade térmica são bastante diferentes, pelo que o factor referido não será desapropriado, embora o ideal fosse a obtenção experimental de uma correlação para o cálculo da condutividade do MDF.

Tabela 5.4.3 Condutividades térmicas de madeira e derivados (Siau,1984)

	k (W/mK)
Madeira (perpendicular ao veio) ρ=700 kg/m^3 $\mathcal{H}$=12 %	0,177
Madeira (paralelo ao veio) ρ=700 kg/m^3 $\mathcal{H}$=12 %	0,443
Contraplacado ρ=500 kg/m^3	0,115
Aglomerado de partículas ρ=600 kg/m^3	0,134
Aglomerado de fibras *hardboard* ρ=1000 kg/m^3	0,170
Parede celular na direcção perpendicular ao veio	0,439
Parede celular na direcção paralela ao veio	0,877
Água	0,691
Ar	0,024

Comparando os resultados experimentais com os resultados da simulação em que se usou o valor da condutividade corrigida, verifica-se que embora os resultados sejam bastante próximos, a partir dos 150 s, o aumento da temperatura é ligeiramente superior na placa industrial situando-se entre as posições 1 e 3 na direcção da espessura. O facto da colocação do

termopar no interior da placa ser pouco rigorosa, também poderá afectar os resultados. De qualquer forma, após essa subida a temperatura vai estabilizar num valor próximo do previsto pelo modelo, embora só se apresentem os resultados da simulação até ao momento de abertura da prensa.

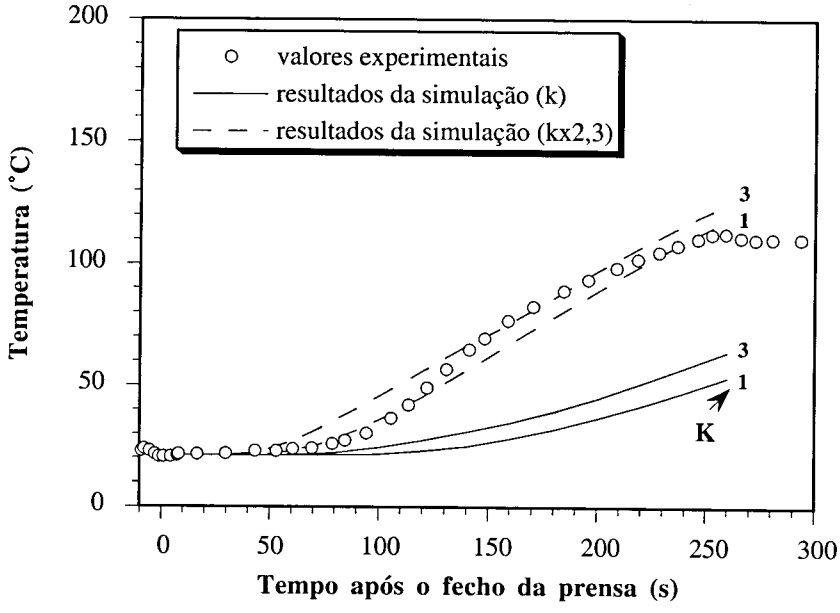


Figura 5.4.11: Comparação dos resultados observados numa placa industrial de MDF (SIAF) de 21 mm de espessura com os previstos pelo modelo para a variação da temperatura em função do tempo, no plano central da placa, para duas posições na direcção vertical, numeradas de 1 (adjacente ao plano médio da placa) até 10 (adjacente à superfície da placa), considerando duas condutividades térmicas.

A pressão total da fase gasosa, que é uma variável importante para o controlo da operação de prensagem, não foi analisada, uma vez que na indústria não é feita a sua medição. Em contrapartida, os dados disponíveis referentes ao ciclo de prensagem foram comparados com os previstos pelo modelo. Assim, na figura 5.4.12 representa-se a evolução da pressão de prensagem durante o ciclo de prensagem e compara-se com a resposta do modelo em tensão de compressão. Os valores representados encontram-se normalizados, uma vez que não é conhecida a pressão efectiva a que o colchão é submetido, dispondo-se apenas da pressão do sistema hidráulico em cada pistão da prensa. Os dados experimentais correspondem ao valor médio da pressão em quatro pistões da prensa.

De qualquer forma, esta figura permite uma análise qualitativa da resposta do sistema a uma perturbação na espessura. Verifica-se que a forma da resposta do modelo é semelhante à real, embora a descida da pressão após o fecho da prensa (pressão máxima atingida) seja mais

pronunciada no modelo, o que poderá significar que a relaxação do sistema real seja inferior ao previsto. Este problema poderá ser ultrapassado tomando um valor superior para a componente viscosa. Analisando a influência da condutividade, verifica-se que esta é pouco importante para a resposta do modelo.

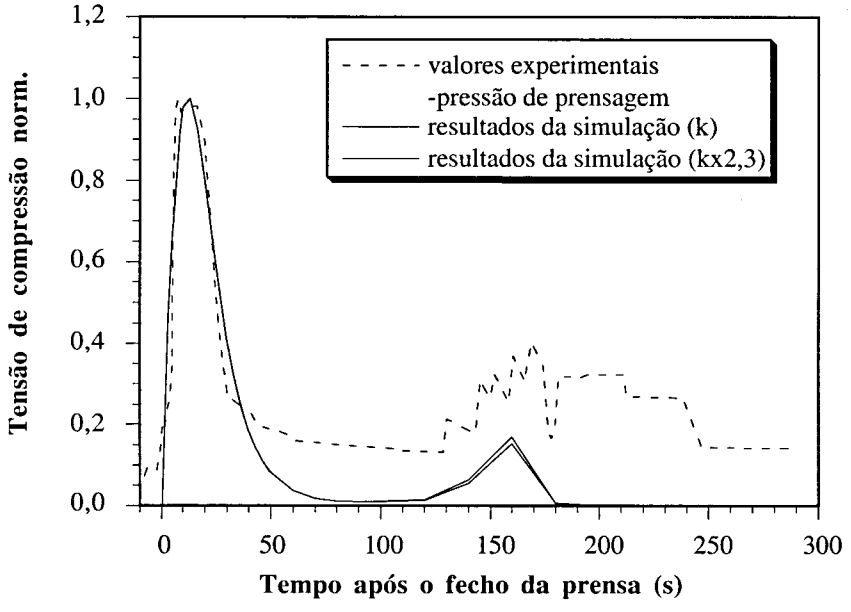


Figura 5.4.12: Comparação entre a evolução da pressão de prensagem industrial (SIAF), para uma placa de 21 mm de espessura e a evolução da tensão de compressão prevista pelo modelo durante o ciclo de prensagem, considerando duas condutividades térmicas diferentes.

Finalmente, foi estudado o desempenho do modelo na previsão das propriedades físico-mecânicas do produto final. O modelo permite uma previsão do módulo de elasticidade global e do perfil vertical de massa específica da placa de MDF.

Na figura 5.4.13 pode observar-se o perfil de densidades de uma placa de MDF à saída da prensa e o perfil de densidades previsto pelo modelo no fim do ciclo de prensagem. Os pontos experimentais foram retirados de um perfil de densidades, medido num densitómetro, que tinha um aspecto semelhante ao da figura 4.3.1, apesar desta corresponder a uma placa de 28 mm. Observando a figura 5.4.13, pode concluir-se que os valores previstos, estão em concordância com os experimentais, em termos qualitativos, mas também quantitativos no caso dos resultados obtidos considerando um valor corrigido para a condutividade térmica. Esta propriedade tem uma influência notória na densidade das camadas próximas da superfície. Como já foi referido, esta densificação resulta quer da plastificação das fibras em condições de

temperatura ou humidade elevadas, quer devido à compressão exercida pelas camadas centrais nos instante finais do ciclo de prensagem, devido à secagem dessas camadas.

É importante referir também que a posição mais afastada do plano central não corresponde à espessura do colchão, uma vez que na grelha de discretização (ver fig. 4.2.3), o ponto mais afastado do centro é o décimo ponto, que se encontra à uma distância do centro de 9,9750 mm. Este facto não é importante, se se tiver em conta que a placa vai passar por uma operação de lixagem, sendo a sua espessura final de 19 mm. Por outro lado, existe outro aspecto que certamente afecta os resultados, que é o *spring-back* que ocorre à saída da prensa e que se manifesta por variações dimensionais na direcção da espessura.

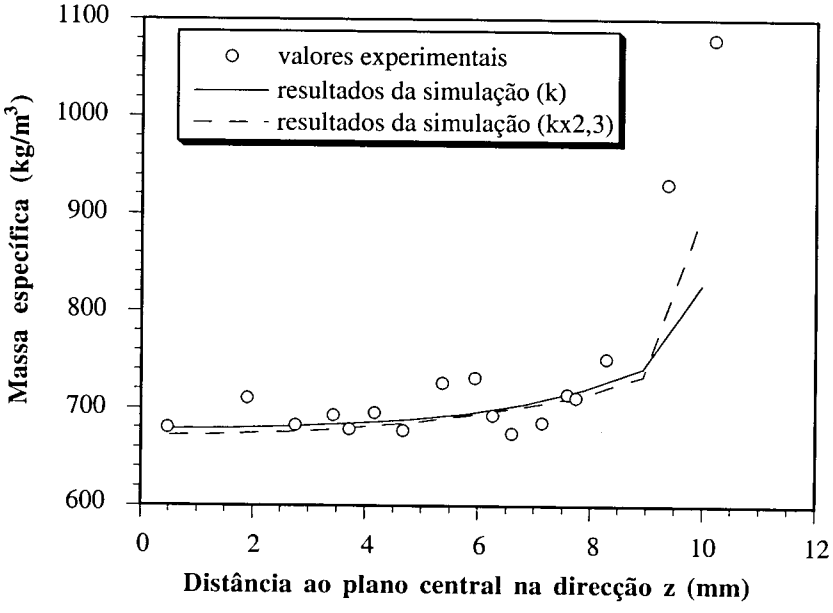


Figura 5.4.13: Comparação do perfil vertical de massa específica (ao longo do eixo dos zz), no fim do ciclo de prensagem duma placa industrial com os perfis previstos pelo modelo, considerando duas condutividades térmicas.

Como é sabido, o desempenho mecânico do produto final é muito importante para a sua utilização e portanto, no controlo de qualidade do MDF são medidas algumas propriedades mecânicas, como por exemplo o módulo de elasticidade à flexão ou a resistência interna.

A comparação directa destas propriedades mecânicas com as que podem ser calculadas pelo modelo não é possível. Por esta razão, foi necessário determinar-se o módulo de elasticidade em compressão do MDF. Para tal foram realizados ensaios com provetes de MDF com dimensões aproximadas de 50x50x16 mm. Os ensaios foram realizados numa máquina de

ensaios universal, de marca Servosis com uma célula de carga de 50 kN. Obteve-se um valor médio de 59,7 MPa para o módulo de elasticidade em compressão do MDF.

A figura 5.4.14 apresenta a evolução do módulo de elasticidade global em função do tempo decorrido após o fecho da prensa, para duas condutividades diferentes da placa. Como se pode observar nesta figura, o valor do módulo de elasticidade à compressão determinado experimentalmente é próximo dos valores previstos pelo modelo no fim do ciclo de prensagem. O valor mais próximo corresponde à simulação realizada considerando uma condutividade térmica mais elevada. Além disso, este valor é inferior ao valor experimental, o que seria de esperar, uma vez que o MDF só atinge a sua resistência final ao fim de algum tempo de estabilização.

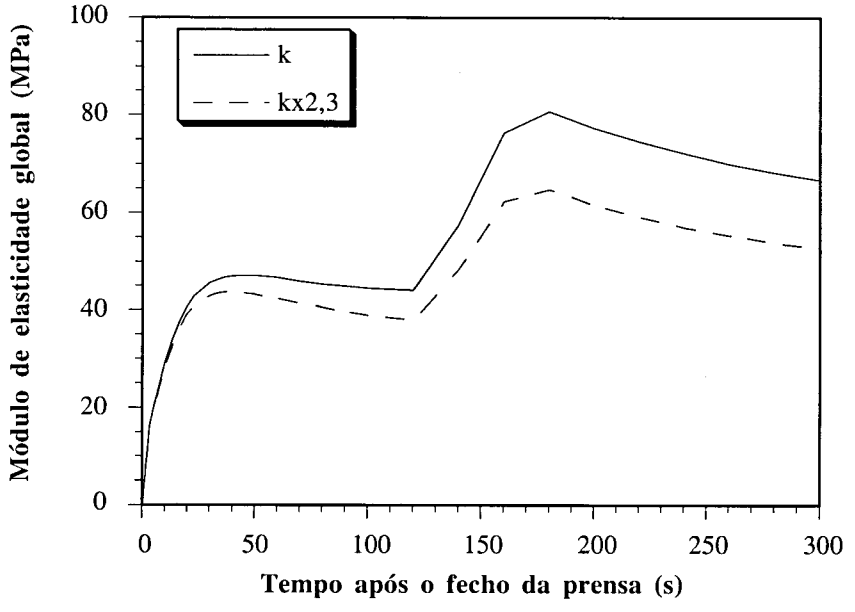


Figura 5.4.14: Evolução do módulo de elasticidade global em função do tempo decorrido após o fecho da prensa para duas condutividades diferentes da placa.

5. CONCLUSÕES

Nos capítulos anteriores foram apresentados modelos teóricos para a prensagem do MDF, mas tratando cada um dos fenómenos envolvidos separadamente. Desenvolveu-se então um modelo global que integra as diversas vertentes da operação de prensagem: a transferência de massa e calor, a reacção química e o comportamento mecânico. O modelo global apresentado é bidimensional, o que permite obter uma resposta em tempo real. Como foi demonstrado no capítulo II a redução do modelo de transferência de massa e calor de tridimensional para bidimensional não reduz de forma significativa a capacidade de previsão do modelo. Portanto, considerou-se que o colchão tem forma cilíndrica e que se deforma apenas na direcção da espessura.

O desempenho do modelo global foi analisado para as condições típicas de prensagem industrial do MDF e os parâmetros (propriedades físicas, de transporte e mecânicas) foram calculados com as leis teóricas e experimentais já usadas no modelo de transferência de massa e calor e nos modelos mecânicos. O modelo foi utilizado para prever a evolução temporal, quer das variáveis que dizem respeito à transferência de massa e calor (temperatura, teor de humidade, pressão do gás e pressão parcial do vapor de água), quer das variáveis que dizem respeito ao comportamento mecânico (tensão de compressão, módulo de elasticidade e densidade). Uma vez que os resultados previstos são sensíveis ao raio da placa, compararam-se os resultados de colchões cilíndricos com três raios diferentes, um circunscrito e os outros dois inscritos na placa paralelepipédica de dimensões padrão.

Os resultados apresentados contribuíram para uma melhor compreensão da interacção entre os vários fenómenos envolvidos. Em termos gerais, e comparando com os resultados obtidos anteriormente, a influência da compressão sobre a transferência de massa e calor traduziu-se num atraso da subida da temperatura nas camadas centrais do colchão, num aumento mais importante da pressão total da fase gasosa e num aumento do teor de humidade nos instantes finais do ciclo de prensagem. Por outro lado, esta influência também se reflectiu nos perfis verticais destas variáveis.

Estudou-se o efeito da inclusão de uma resistência externa à transferência de massa e calor nos bordos do colchão. Para as gamas estudadas dos coeficientes externos de transferência de calor e de massa (vapor de água), apenas se observaram diferenças, mas pouco significativas, nos perfis horizontais de temperatura e de pressão parcial do vapor junto aos bordos do colchão. Estes resultados permitiram concluir que na prensagem a quente do MDF o controlo da transferência de massa e calor é interno.

A influência da reacção de cura da resina foi também analisada, mas apenas para a transferência de massa e calor, uma vez que esta análise já tinha sido realizada para o comportamento reológico do colchão. A partir dos parâmetros cinéticos determinados experimentalmente usando a espectroscopia Raman e de valores da literatura, estimou-se de forma aproximada, a quantidade de energia libertada e de água produzida nas reacções de policondensação da resina. A comparação entre os resultados destas simulações e os obtidos excluindo a resina dos balanços energético e mássico permitiu concluir que, em termos globais, a contribuição da resina para a transferência de massa e calor é pouco importante, uma vez que só se verificaram diferenças significativas na pressão parcial do vapor de água.

Finalmente foi feita uma tentativa de validar o modelo, comparando os resultados previstos com os dados experimentais recolhidos quer na literatura, referentes à prensagem industrial de aglomerados de partículas, quer numa unidade industrial (SIAF), referentes à prensagem convencional de MDF. No caso dos dados da literatura foi feita apenas uma análise qualitativa dos resultados, uma vez que algumas condições do ciclo de prensagem eram desconhecidas, nomeadamente a mais importante que é a perturbação imposta pela prensa, e além disso a estrutura do aglomerado é bastante diferente.

Em relação aos dados recolhidos numa unidade industrial, a informação disponível permitiu analisar a evolução duas variáveis dependentes: temperatura e a tensão de compressão do colchão e duas propriedades mecânicas. Confrontando os resultados previstos com os dados experimentais da prensagem do MDF, conclui-se que o modelo representa bastante bem a variação da temperatura no plano central do colchão, durante o ciclo de prensagem na condição de se considerar um valor superior de condutividade térmica. À partida, esta correcção faz sentido uma vez que esta propriedade foi calculada com base numa correlação da literatura obtida para aglomerados de partículas. A resposta do sistema em tensão de compressão acompanha o comportamento da pressão exercida pela prensa industrial, embora a relaxação no sistema real seja inferior à prevista, o que significa que a componente viscosa prevista pelo modelo peca por defeito. Em relação às propriedades físico-mecânicas, o modelo consegue prever de forma aceitável o perfil vertical de densidades final do MDF, assim como o módulo de elasticidade à compressão deste material. Contudo, a validação e o melhoramento do modelo global exige a realização de um programa experimental numa prensa piloto, o que permitiria refinar os parâmetros do modelo.

NOMENCLATURA

C_p Calor específico do aglomerado, J $kg^{-1}K^{-1}$

C_p Calor específico adimensional do aglomerado

C_{pg} Calor específico do gás, J $kg^{-1}K^{-1}$

C_{pg} Calor específico adimensional do gás

D_a Difusividade do vapor de água no ar, $m^2\ s^{-1}$

D_v Difusividade do vapor de água no ar contido nos lumens celulares, $m^2\ s^{-1}$

D_v Difusividade adimensional do vapor de água

E Módulo de elasticidade (MPa)

E Módulo de elasticidade adimensional

$\langle E \rangle$ Módulo de elasticidade global (MPa)

Fo Número de Fourier

Fo_m Número de Fourier mássico

h Coeficiente de transferência de calor convectivo, W $m^{-2}K^{-1}$

h Coeficiente de transferência de calor convectivo adimensional

$\mathcal{H}$ Teor de humidade do aglomerado (massa de água /massa de aglomerado seco)

$\mathcal{H}_i$ Teor de humidade inicial da placa (massa de água /massa de aglomerado seco)

HR Humidade relativa

ΔH_r Entalpia de policondensação da resina (J/kg)

k Condutividade térmica, W $m^{-1}K^{-1}$

k Condutividade térmica adimensional

k_c Coeficiente de transferência de massa para o vapor de água, m s^{-1}

k_c Coeficiente de transferência de massa para o vapor de água adimensional

K_g Permeabilidade do gás, m^2

K_g Permeabilidade adimensional do gás

L_r Semi-comprimento da placa, m

L_z Raio da placa, m

$\dot{m}$ Massa evaporada por unidade de tempo e volume, kg $s^{-1}m^{-3}$

MM_a Massa molecular do ar, kg $kgmol^{-1}$

MM_w Massa molecular da água, kg $kgmol^{-1}$

N_z Número total de pontos ao longo da coordendada z

Nu Número de Nusselt

N_p Permeabilidade relativa

P Pressão total do gás, N m^{-2}

P Pressão total adimensional do gás

P_∞ Pressão ambiente, N m^{-2}

P_p Pressão exercida pela prensa, N m^{-2}

Pe Número de Peclet energético

Pe_m Número de Peclet mássico

P_0 Pressão máxima do gás, N m^{-2}

P_{sat} Pressão de saturação, N m^{-2}

P_v Pressão parcial do vapor de água, N m^{-2}

P_v Pressão parcial adimensional do vapor de água

Q_l Calor de dessorção, J kg^{-1}

$(-r)$ Velocidade da reacção de policondensação da resina, mol.(mol C=O)$^{-1}$.s^{-1}

$\Re$ Constante universal dos gases ideais (8.314 kJ $kgmol^{-1}K^{-1}$)

R Coordenada radial adimensional

Sh Número de Sherwood

t Tempo após o fecho da prensa, s

T Temperatura, K

T Temperatura adimensional

T_p Temperatura dos pratos, K

T_∞ Temperatura ambiente, K

v_g Velocidade superfícial do gás, m s^{-1}

v_g Velocidade superfícial adimensional do gás

Vi número adimensional viscoelástico

y_r Teor de resina (massa de resina /massa de fibra seca), %

z Variável espacial (distância ao longo da coordenada z)

Z Variável espacial adimensional

Letras Gregas

ε Deformação

ε_p Porosidade do aglomerado (m^3 poros do aglomerado/m^3 aglomerado seco)

λ Calor de vaporização da água, J kg^{-1}

μ Componente viscosa, Pa.s

μ Componente viscosa adimensional

$\langle\mu\rangle$ Componente viscosa global, Pa.s

μ_g Viscosidade do gás, N s m^{-2}

ρ Massa específica, kg m^{-3}

ρ_c Massa específica do aglomerado seco, kg m^{-3}

σ Tensão (Mpa)

φ_t Fluxo térmico, J m^{-2} s^{-1}

φ_g Fluxo mássico de gás (ar+vapor de água), kg m^{-2} s^{-1}

φ_v Fluxo mássico de vapor de água, kg m^{-2} s^{-1}

τ Tempo total do ciclo de prensagem, s

θ Variável tempo adimensionalizada

Índices

a ar

c compósito

g gás

0 referência

r resina

s sólido

v vapor

w água

z Coordenada horizontal na direcção da espessura da placa (medida a partir do centro da placa)

r Coordenada radial (medida a partir do centro da placa)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ben Nasrallah, S., P. Perré, "Detailed study of a model of heat and mass transfer during convective drying of porous media", *International J. of Heat and Mass Tranfer*, **31**(5), 957-967 (1988)

Chilton, T.H., A.P. Colburn, *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 1183 (1934)

Hindmarsh, A.C., "ODEPACK, a systematized collection of ODE solvers in scientific computing", R.S. Stepleman *et al.* (eds.), North Holland, 55-64 (1983)

Humphrey, P., Bolton, A., "The hot pressing of dry formed wood-based composites-Part V: The effect of board size: comparability of laboratory and industrial pressing", *Holzforshung*, **43**(6), 401-405 (1989)

Kamke, F. A., M. P. Wolcott, "Fundamentals of flakeboard manufacture: wood-moisture relationships", *Wood Sci. and Technol.*, **25**(1), 57 (1991)

Landau, H.G., Lewis, R.W., "Heat conduction in a melting solid", *Q. Appl. Math*, **8**, 81-94 (1950)

Pang, S., A.N. Haslett, "The application of mathematical models to the commercial high-temperature drying of softwood lumber", *Drying Technology,* **13**(8&9), 1635-1674 (1995)

Patankar, S.V., "Numerical Heat Transfer and Fluid Flow", Hemisphere, New York (1980)

Stanish, M. A., G. S. Schajer, F. Kayihan, "A mathematical model of drying for hygroscopic porous media", *AIChE J.*, **32**(8), 1301(1986)

Toei, R., M. Okazaki, M. Kimura, H. Ueda, "Heat transfer coefficients on the super-heated steam drying of porous solids", *Kogaku Kogaku*, **5**, 139-141 (1967)

Tsou, C.T., "Étude de la cinétique de réticulation et d'hydrolyse des adhésifs urée-formol", Thèse de Doctorat, Université de Nancy I (1990)

Yin, S., "Caracterization par analyses thermiques de la polycondensation d'adhesives aminoplastes et du durcissement de composites modeles bois-adhesif", Thèse Docteur, Université de Nancy I (1994)

CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO

Com o objectivo de simular a operação de prensagem do MDF (aglomerado de fibras de média densidade) em prensa descontínua, foram desenvolvidos modelos teóricos para as diversas vertentes desta operação: a transferência de calor e massa, a reacção de cura da resina e o comportamento mecânico. Em primeiro lugar, os fenómenos foram tratados separadamente e finalmente, a integração de toda a informação (teórica e experimental) permitiu desenvolver um modelo global.

Numa primeira abordagem foi considerada apenas a transferência simultânea de calor e de massa. Os modelos desenvolvidos incluem a transferência de calor dos pratos aquecidos da prensa para a camada central do colchão de fibras por condução e convecção, a transferência de massa por convecção e a mudança de fase da água, da fase sólida (água adsorvida) para a fase de vapor. O problema de simulação em estado não estacionário resultante foi resolvido numericamente usando um método de diferenças finitas. Esta resolução foi dificultada pelo facto das propriedades das fibras de madeira, da água e do sistema madeira-água numa dada posição serem dependentes da temperatura, do teor de humidade do aglomerado e da pressão parcial do vapor de água. A geometria do painel também dificultou a resolução do problema, pelo que a estratégia adoptada foi começar por desenvolver um modelo unidimensional, mais simples, partindo-se depois para um modelo a três dimensões (3D) mais próximo da realidade. O modelo 3D foi usado para prever a evolução temporal e os perfis das variáveis do sistema. Os resultados obtidos estão qualitativamente de acordo com os resultados previstos por outros modelos e dados experimentais da literatura. Contudo, para diminuir a complexidade do modelo 3D e permitir obter respostas em tempo real, desenvolveu-se posteriormente um modelo 2D, assumindo geometria cilíndrica. Os resultados de ambos os modelos foram comparados, obtendo-se uma boa concordância entre eles, excepto para os vértices da placa.

Com o objectivo de se desenvolver um modelo cinético simplificado para a reacção de cura da resina ureia-formaldeído (UF), foi realizado um estudo experimental dessa reacção, do ponto de vista qualitativo e quantitativo. Em primeiro lugar foi efectuada uma pesquisa no sentido de se encontrar um sistema que actuasse como plastificante, o que permitiria a determinação quantitativa das espécies reactivas na resina curada por RMN de ^{13}C. Como os testes realizados não foram bem sucedidos, optou-se por utilizar a espectroscopia Raman, tendo por base os espectros de compostos modelo da resina UF, previamente sintetizados. Esta técnica revelou-se bastante interessante para o estudo da cura da resina UF, tendo permitido a obtenção de parâmetros cinéticos, considerando uma cinética de primeira ordem quanto aos grupos metileno. Foi também realizado um estudo da resina UF usando a RMN de ^{1}H e de ^{13}C.

Usando estas técnicas conseguiu-se identificar e quantificar as estruturas dos oligómeros e, no caso da RMN de ^{13}C, conseguiu-se também determinar quantitativamente alguns grupos característicos na resina UF inicial. Embora o estudo empreendido tenha permitido algum avanço nesta área, ainda subsistem algumas lacunas, nomeadamente em relação à avaliação da reversibilidade das reacções e à ocorrência de reacções intramoleculares conduzindo à formação de compostos e grupos cíclicos, que têm uma importância fundamental para a previsão das propriedades elásticas da resina. Portanto, o estabelecimento de uma cinética mais completa, que tivesse em conta estes fenómenos, é um assunto que carece de um estudo mais aprofundado. Uma sugestão de trabalho futuro seria a caracterização de resinas com diferentes razões F/U, usando a espectroscopia Raman e complementando com outras técnicas, como a RMN do estado sólido.

A partir do modelo de transferência de massa e calor desenvolvido, foram construídos dois modelos macromecânicos, um assumindo comportamento elástico e o outro assumindo comportamento viscoelástico. Estes modelos dinâmicos foram usados para prever a evolução da tensão de compressão, deformação, módulo de elasticidade e densidade em função do tempo, numa dada posição do colchão, assim como os perfis de densidade para vários instantes após o fecho da prensa. O modelo elástico aplica-se apenas ao início do ciclo de prensagem e serviu para testar a aplicabilidade dos diversos modelos micromecânicos para estimar as propriedades mecânicas locais. Devido à estrutura do MDF, bastante diferente da maioria dos compósitos tradicionais, a abordagem clássica da "lei das misturas" só dá resultados correctos considerando os três elementos (resina+fibra+gás) em paralelo (modelo I). Testou-se também a aplicabilidade das teorias dos sólidos celulares na representação da curva tensão-deformação, tendo-se concluído que o modelo I, combinado com a expressão derivada para as estruturas celulares do tipo "ninhos de abelha", consegue prever de forma adequada a influência da densidade da estrutura porosa durante a compressão. O modelo viscoelástico permite uma boa representação da consolidação do colchão durante todo o ciclo de prensagem, tendo a componente viscosa uma influência marcante na resposta do sistema. Estes resultados foram úteis para descobrir a origem das tensões no colchão e os factores controlantes da operação de prensagem. No entanto, tendo em conta que o trabalho existente para este tipo de compósito é escasso, só um programa experimental para avaliar as propriedades viscoelásticas de colchões de fibras nas condições observadas durante a prensagem, permitiria esclarecer alguns aspectos do comportamento reológico do MDF, nomeadamente a influência da estrutura do adesivo e da sua reologia.

Finalmente, desenvolveu-se um modelo global que integra as diversas vertentes da operação de prensagem. A complexidade deste modelo reside principalmente na interacção entre

os vários fenómenos envolvidos e no facto das propriedades serem dependentes do tempo e da posição na placa. O desempenho do modelo foi analisado para as condições típicas de prensagem industrial do MDF e os parâmetros (propriedades físicas, de transporte e mecânicas) foram calculados com as leis teóricas e experimentais já usadas no modelo de transferência de massa e calor e nos modelos mecânicos. A comparação dos resultados do modelo com alguns dados experimentais, que foi possível obter numa unidade industrial, permitiu concluir que o modelo consegue prever qualitativamente o comportamento de duas variáveis chave para o controlo do ciclo de prensagem (temperatura e pressão de prensagem), mas também algumas propriedades físico-mecânicas do produto final (perfil de densidades e módulo de elasticidade à compressão). Uma vez que as propriedades físicas e de transporte foram calculadas com base em correlações da literatura obtidas para madeira ou aglomerados de partículas, realizou-se uma análise de sensibilidade que permitiu concluir que, aumentando a condutividade, o modelo também consegue prever de forma quantitativa o comportamento da temperatura e as propriedades referidas do produto final.

A validação e o melhoramento do modelo global exigirá a realização de um programa experimental de ensaios numa prensa piloto, permitindo refinar os parâmetros do modelo. Posteriormente, através de todo o conhecimento e experiência adquiridos, será possível a optimização e controlo da operação para cumprir objectivos tais como: minimização do consumo de energia, aumento da qualidade do produto e da flexibilidade do processo. A extensão dos modelos a outro tipo de prensas também seria importante, nomeadamente a prensas contínuas, por injecção de vapor, por aquecimento a alta-frequência ou micro-ondas.

BIBLIOTECA F.E. PORTO

APÊNDICE

Isotérmica de adsorção: interpolação usando *splines*

Neste apêndice apresenta-se o procedimento utilizado para interpolação das isotérmicas de adsorção de humidade na madeira, obtidas na literatura utilizando *splines*.

As *splines* consistem em polinómios de ordem n que se juntam nos pontos de quebra com n-1 derivadas contínuas (Rice, 1983). As *splines* cúbicas são as mais usadas e utilizam polinómios cúbicos para ajustar pares de pontos de forma a assegurar a continuidade da primeira e da segunda derivadas, nos pontos que se pretendem ajustar, que se designam por nós. Considerando os pontos com as seguintes coordenadas (x_1, y_1), (x_2, y_2),..., (x_n, y_n), a forma geral do polinómio cúbico que passa entre os pontos (x_i, y_i) e (x_{i+1}, y_{i+1}) (para o intervalo i) pode ser escrito:

$$y(x) = a_i(x - x_i)^3 + b_i(x - x_i)^2 + c_i(x - x_i) + d_i \qquad \text{(A.1)}$$

Para cada intervalo é necessário calcular um conjunto de coeficientes a_i , b_i , c_i e d_i . Como o polinómio cúbico usado para cada intervalo está relacionado com os polinómios dos intervalos vizinhos, os coeficientes para cada intervalo não podem ser calculados independentemente. Portanto para se determinar todos os coeficientes da *spline* para os n intervalos, é necessário resolver um sistema de equações lineares. Isto é feito de forma eficiente a partir da segunda derivada. Neste método, são feitas ainda algumas hipóteses, nomeadamente Minkowycz, 1988):

-As segundas derivadas nos extremos são nulas, o que significa que os polinómios se aproximam da linearidade nas extremidades;

-As segundas derivadas em intervalos consecutivos são iguais, o que significa que as *splines* nas duas extremidades são parábolas.

A matriz do sistema de equações resultante é tridiagonal e pode ser resolvida por um algoritmo adequado, por exemplo eliminação de Gauss. Uma vez determinadas as segundas derivadas de todos os i intervalos, podem ser obtidos os coeficientes a_i , b_i , c_i e d_i de cada intervalo. Quando é necessário uma interpolação é aplicada a equação (A.1) ao intervalo pretendido.

No caso presente são utilizadas funções B-*splines*, que não são mais que uma representação de *splines*. Estas funções têm várias definições matemáticas, que podem ser obtidas na literatura (De Boor, 1978; Rice, 1985). Considerando a sequência de nós t_i e considerando a função potência truncada:

$$T(x,t) = (t-x)_+^{k-1} = \begin{cases} (t-x)^{k-1} & se\ t \geq x \\ 0 & se\ t \leq x \end{cases} \qquad (A.2)$$

então a B-*spline* i de grau k e nós t pode ser definida por:

$$B_{i,k,t}(x) = (t_{i+k} - t_i)T[x;t_i,K\ ,t_{i+k}] \qquad (A.3)$$

A B-spline possui as seguintes propriedades:
-$B_i(x)$ é igual a zero fora do intervalo $[t_i, t_{i+k}]$
-$B_i(x) > 0$ dentro do intervalo $[t_i, t_{i+k}]$;
$-\sum_i B_i(x) = \sum_{i=r+1-k}^{s-1} B_i(x) = 1$ para qualquer x pertencente ao intervalo $[t_r, t_s]$.

Estas propriedades significam que uma sequência de B-*splines* (B_i) consiste em funções não negativas cuja soma é menor ou igual a 1. Para os nós $t_1,...,t_n$ define-se $B_i(x)$ como as B-*splines* com os nós $t_{i-k+1},...,t_i$ (são adicionados k nós artificiais à esquerda de t_1 e à direita de t_n). Portanto qualquer spline $s(x)$ de grau k com nós t_i pode ser escrita como:

$$s(x) = \sum_{i=1}^{n+k-1} \alpha_i\, B_i(x) \qquad (A.4)$$

Esta representação é compacta (o número de coeficientes a determinar será exactamente $k+n-1$) e numéricamente estável.

No caso presente, uma vez que o teor de humidade de equilíbrio depende da temperatura e da humidade relativa, estamos perante uma função multivariável. Portanto o cálculo da função em qualquer ponto terá de ser realizado por interpolação a duas dimensões. Utilizou-se então um esquema que envolve o produto de tensores (De Boor, 1978). A spline do produto de tensores é obtida por:

$$B_{ij}(x,y) = B_{i,n,s}(x)\,.\,B_{j,k,t}(y) \qquad (A.5)$$

Para o efeito construi-se uma função XISOTERM que permite o cálculo da humidade de equilíbrio para uma dada humidade relativa e para uma dada temperatura e a função YISOTERM que permite o cálculo da derivada da humidade em ordem à humidade relativa, para uma dada temperatura. Estas funções chamam rotinas (apresentadas na tabela A.2), obtidas na literatura (De Boor, 1978) que vão permitir a interpolação multivariável a partir dos dados de Kauman (1956).

Tabela A.1: Dados de equílibrio da água na madeira obtidos a partir de Kauman (1956)

	TEMPERATURA (°C)								
HR(%)	18,3	21,1	26,7	37,8	48,9	60,0	71,1	82,2	93,4
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	3,3	3,2	3,1	3,0	2,7	2,4	2,1	1,8	1,5
20	4,4	4,3	4,2	4,1	3,7	3,4	3,1	2,6	2,3
30	5,6	5,5	5,4	5,3	4,9	4,5	4,1	3,6	3,3
40	7,2	7,1	7,0	6,7	6,2	5,7	5,2	4,6	4,3
50	9,2	9,1	8,9	8,6	8,0	7,4	6,6	6,0	5,4
60	11,1	11,0	10,9	10,5	9,8	9,1	8,3	7,5	6,7
70	13,8	13,6	13,3	12,7	11,8	11,1	10,3	9,5	8,6
80	17,5	17,3	16,9	16,0	15,2	14,3	13,3	12,3	11,2
90	22,6	22,3	21,8	20,8	19,8	18,7	17,4	16,2	14,8
100	29,1	28,8	28,2	27,0	25,7	24,4	23,1	21,8	20,0

	TEMPERATURA(°C)									
HR(%)	100,0	115,6	126,7	137,8	148,9	160,0	171,1	182,2	193,3	204,4
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	1,4	1,2	1,1	1,0	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,5
20	2,2	1,9	1,7	1,5	1,4	1,3	1,2	1,0	0,9	0,8
30	3,1	2,7	2,4	2,1	2,0	1,8	1,6	1,4	1,2	1,1
40	3,9	3,5	3,1	2,7	2,5	2,2	1,9	1,6	1,4	1,3
50	5,0	4,4	3,8	3,4	3,0	2,6	2,3	1,9	1,7	1,5
60	6,2	5,3	4,6	4,1	3,5	3,2	2,7	2,3	2,0	1,8
70	7,9	6,5	5,6	4,8	4,1	3,7	3,2	2,7	2,4	2,3
80	10,2	8,3	7,0	5,8	4,8	4,2	3,8	3,3	2,9	2,7
90	13,6	11,4	9,5	7,7	6,2	5,3	4,5	3,9	3,5	3,3
100	18,8	16,2	13,9	11,2	8,6	6,7	5,5	4,8	4,2	3,9

As funções XISOTERM e YSOTERM chamam a função SIVALUE, que permite a procura rápida entre os pontos disponíveis do ponto onde se pretende avaliar a função, por chamada da subrotina INTERV. Construiu-se então a subrotina SISPLIN que faz a leitura da tabela de pontos disponíveis (NX= 11, NY=19) e que chama a rotina SPLI2D que vai permitir o cálculo das B-*splines* de ordem (3,4).

Tabela A.2: Rotinas em linguagem FORTRAN, obtidas na literatura (De Boor, 1978) para interpolação por B-*splines*.

SUBROTINA	FUNÇÃO
INTERV	Localiza um ponto no interior de uma sequência crescente de pontos
SPLI2D	Determina os coeficientes B-spline da spline de ordem K com os nós T(I) para funções multivariável.
BSPLVB	Determina o valor de todas as possiveis B-*splines*, diferentes de zero em X e de ordem N, com a sequência de nós T.
BANFAC	Desenvolve a LU-factorização (sem pivotagem) da matriz dos coeficientes α por eliminação Gaussiana.
BANSLV	Rotina complementar da BANFAC que devolve a solução do sistema linear, conhecida a LU-factorização.
BVALUE	Calcula a derivada de ordem j em qualquer ponto da spline.

Referências Bibliográficas

De Boor, C., "A practical guide to splines", Springer Verlag, New York (1978)

Kauman, W.G., "Equilibrium moisture content relations and drying control in superheated steam drying", *Forest Prod. J.*, **6**(9), 328 (1956)

Rice, J.R., "Numerical Methods, Software, and Analysis", Mc Graw Hill Book Company, Singapore (1985)

Minkowycz, W.J., E.M. Sparrow, G.E. Scheider, R.H. Pletcher, "Handbook of Numerical Heat Transfer", John Wiley & Sons, Inc., New York (1988)

Rotinas para interpolação das isotérmicas de adsorção usando B-*splines*

```
C*********************************************************************
C
      FUNCTION XISOTERM(U,HR,TX,TY,BCOEF,WORK2)
C
C **********************************************************************
C
C       Isotermica de adsorcao
C       Splines cubicas
C
C **********************************************************************
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      COMMON/LUISAXCONS/TA,TP,ROS,E,PMAX,PMIN,TPFIN,YE,YC,YW,TAU,PVA
      COMMON/LUXSPL/NX,KX,NY,KY
      DIMENSION TX(NX+KX),TY(NY+KY),BCOEF(NX,NY),WORK2(NX)
C
      UB=(TP-TA)*U+TA-273.15
      HRB=HR*100.
C
      NDY=0.
      NDX=0.
      XISOTERM=.01*SIVALUE(NX,KX,NY,KY,TX,TY,
     *             BCOEF,WORK2,HRB,UB,NDX,NDY)
      RETURN
      END
C
C*********************************************************************
C
      FUNCTION YISOTERM(U,HR,TX,TY,BCOEF,WORK2)
C
C*********************************************************************
C
C       Derivada da Isotermica de adsorcao
C       Splines cubicas
C
C **********************************************************************
C
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      COMMON/LUISAXCONS/TA,TP,ROS,E,PMAX,PMIN,TPFIN,YE,YC,YW,TAU,PVA
      COMMON/LUXSPL/NX,KX,NY,KY
      DIMENSION TX(NX+KX),TY(NY+KY),BCOEF(NX,NY),WORK2(NX)
C
      UB=(TP-TA)*U+TA-273.15
      HRB=HR*100.
C
      NDY=0.
      NDX=1.
      YISOTERM=SIVALUE(NX,KX,NY,KY,TX,TY,
     *             BCOEF,WORK2,HRB,UB,NDX,NDY)
      RETURN
      END
C
C----------ROTINAS SPLINES-----------------------------------------
C
      FUNCTION SIVALUE(NX,KX,NY,KY,TX,TY,BCOEF,WORK2,X,Y,NDX,NDY)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      DIMENSION TX(NX+KX),TY(NY+KY)
      DIMENSION WORK2(NX),BCOEF(NX,NY)
```

```
      CALL INTERV(TY,NY,Y,LEFTY,MFLAG)
      DO 641 JJ=1,KY
  641      WORK2(JJ)=BVALUE(TX,BCOEF(1,LEFTY-KY+JJ),NX,KX,X,NDX)
      SIVALUE=BVALUE(TY(LEFTY-KY+1),WORK2,KY,KY,Y,NDY)

      RETURN
      END

      SUBROUTINE SISPLIN(NX,KX,NY,KY,TAUX,TAUY,
     *                   WORK1,WORK2,BCOEF,TX,TY)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      INTEGER I,IFLAG,J,JJ,LEFTY,MFLAG
      DIMENSION TAUX(NX),TAUY(NY),TX(NX+KX),TY(NY+KY)
      DIMENSION WORK1(NX,NY),WORK2(NX),WORK3(200),BCOEF(NX,NY)
      DIMENSION G(20,20)
C
      READ  (9,*) (TAUY(J),J=1,NY)
      DO  1 I=1,NX
         READ (9,*) TAUX(I),(G(I,J),J=1,NY)
    1   CONTINUE
C
      CLOSE (9)
C
      DO 11 I=1,KX
            TX(I)=TAUX(1)
   11           TX(NX+I)=TAUX(NX)
      DO 12 I=KX+1,NX
   12           TX(I)=(TAUX(I-KX+1)+TAUX(I-KX+2))/2.
C
      DO 21 I=1,KY
            TY(I)=TAUY(1)
   21           TY(NY+I)=TAUY(NY)
      DO 22 I=KY+1,NY
   22           TY(I)=TAUY(I-KY+2)
C
C---GENERATE AND PRINT OUT FUNCTION  VALUE
C
C
  620   FORMAT('GIVEN DATA',//,6F12.1)
      DO 32 I=1,NX
            DO 31 J=1,NY
   31                 BCOEF(I,J)=G(I,J)
   32   CONTINUE
  632   FORMAT(F5.1,6E12.5)
C
C--- CONSTRUCT B-COEFFICIENTS OF INTERPOLANT
C
      CALL SPLI2D(TAUX,BCOEF,TX,NX,KX,NY,WORK2,WORK3,WORK1,IFLAG)
      CALL SPLI2D(TAUY,WORK1,TY,NY,KY,NX,WORK2,WORK3,BCOEF,IFLAG)
C
C--- EVALUATE INTERPOLATION ERROR AT MESH POINTS AND PRINT OUT
C
C
C        WRITE(*,620)(TAUY(I),I=1,NY,4)
C  640   FORMAT(//,'INTERPOLATION ERROR',//,6F12.1)
C        DO 45 J=1,NY
C               CALL INTERV(TY,NY,TAUY(J),LEFTY,MFLAG)
C               DO 45 I=1,NX
C                     DO 41 JJ=1,KY
C   41         WORK2(JJ)=BVALUE(TX,BCOEF(1,LEFTY-KY+JJ),NX,KX,TAUX(I),0)
```

```
C   45              WORK1(I,J)=-G(I,J)
C     *              +BVALUE(TY(LEFTY-KY+1),WORK2,NY,KY,TAUY(J),0)
C        DO 46 I=1,NX
C   46           WRITE(*,632) TAUX(I),(WORK1(I,J),J=1,NY,4)
      RETURN
      END
C
C*********************************************************************
C
      SUBROUTINE SPLI2D(TAU,GTAU,T,N,K,M,WORK,Q,BCOEF,IFLAG)
C
C*********************************************************************
C
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      INTEGER IFLAG,K,M,N,I,ILP1MX,J,JJ,KM1,KPKM2,LEFT,LENQ,NP1
      DIMENSION BCOEF(M,N),GTAU(N,M),Q(1),T(N+K),TAU(N),WORK(N)
C       DIMENSION Q(2*K-1,N),T(N+K)
      NP1=N+1
      KM1=K-1
      KPKM2=2*KM1
      LEFT=K
C ZERO OUT ALL ENTRIES OF Q
      LENQ=N*(K+KM1)
      DO 5 I=1,LENQ
    5           Q(I)=0.
C --- LOOP OVER I TO CONSTRUCT THE N INTERPOLATION EQUATION
      DO 30 I=1,N
            TAUI=TAU(I)
            ILP1MX=MIN0(I+K,NP1)
            LEFT=MAX0(LEFT,I)
            IF (TAUI.LT.T(LEFT))    GOTO 998
   15           IF (TAUI.LT.T(LEFT+1)) GOTO 16
            LEFT=LEFT+1
            IF (LEFT.LT.ILP1MX)     GOTO 15
            LEFT=LEFT-1
            IF (TAUI.GT.T(LEFT+1)) GOTO 998
   16           CALL BSPLVB(T,K,1,TAUI,LEFT,WORK)
            JJ=I-LEFT+1+(LEFT-K)*(K+KM1)
            DO 30 J=1,K
                 JJ=JJ+KPKM2
   30               Q(JJ)=WORK(J)
C---OBTAIN THE FACTORIZATION OF A, STORED AGAIN IN K
C
      CALL BANFAC (Q,K+KM1,N,KM1,KM1,IFLAG)
      GOTO (40,999), IFLAG
C
C--SOLVE A*BCOEF=GTAU BY BACKSUBSTITUTION
   40   DO 50 J=1,M
            DO 41 I=1,N
   41               WORK(I)=GTAU(I,J)
            CALL BANSLV(Q,K+KM1,N,KM1,KM1,WORK)
            DO 50 I=1,N
   50               BCOEF(J,I)=WORK(I)
      RETURN
  998   IFLAG=2
  999   PRINT 699
  699   FORMAT('LINEAR SYSTEM IN SPLINT NOT INVERTIBLE')
      RETURN
      END
```

```
C**********************************************************************
C
      SUBROUTINE BSPLVB(T,JHIGH,INDEX,X,LEFT,BIATX)
C
C**********************************************************************
C---CALCULATES THE VALUE OF ALL POSSIBLY NONZERO B-SPLINES AT X
C
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      PARAMETER (JMAX=20)
      INTEGER INDEX,JHIGH,LEFT,I,J,JP1
      DIMENSION BIATX(JHIGH),DELTAL(JMAX),DELTAR(JMAX)
      DIMENSION T(1)
      DATA J/1/
      GOTO (10,20),INDEX
   10   J=1
      BIATX(1)=1.
      IF (J.GE.JHIGH) GOTO 99
   20   JP1=J+1
      DELTAR(J)=T(LEFT+J)-X
      DELTAL(J)=X-T(LEFT+1-J)
      SAVED=0.
      DO 26 I=1,J
            TERM=BIATX(I)/(DELTAR(I)+DELTAL(JP1-I))
            BIATX(I)=SAVED+DELTAR(I)*TERM
   26           SAVED=DELTAL(JP1-I)*TERM
      BIATX(JP1)=SAVED
      J=JP1
      IF (J.LT.JHIGH) GO TO 20
   99   RETURN
      END
C
C**********************************************************************
C
      SUBROUTINE BANFAC(W,NROWW,NROW,NBANDL,NBANDU,IFLAG)
C
C**********************************************************************
C---RETURNS IN W THE LU-FACTORIZATION (WITHOUT PIVOTING) OF THE BANDED
C---MATRIX A OF ORDER NROW WITH (NBANDL+1+NBANDU) BANDS OR DIAGONALS
C---IN THE WORK ARRAY W
C
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      INTEGER IFLAG,NBANDL,NBANDU,NROW,NROWW,I,IPK,J,JMAX,K,KMAX
      INTEGER MIDDLE,MIDMK,NROWM1
      DIMENSION W(NROWW,NROW)
C
      IFLAG=1
      MIDDLE=NBANDU+1
      NROWM1=NROW-1
      IF (NROWM1)  999,900,1
    1   IF (NBANDL.GT.0) GO TO 10
      DO 5 I=1,NROWM1
            IF(W(MIDDLE,I).EQ.0) GOTO 999
    5   CONTINUE
      GOTO 900
   10   IF (NBANDU.GT.0) GOTO 20
      DO 15 I=1,NROWM1
            PIVOT=W(MIDDLE,I)
            IF (PIVOT.EQ.0) GOTO 999
            JMAX=MIN0(NBANDL,NROW-I)
            DO 15 J=1,JMAX
```

```
   15                    W(MIDDLE+J,I)=W(MIDDLE+J,I)/PIVOT
      GOTO 900
   20   DO 50 I=1,NROWM1
      PIVOT=W(MIDDLE,I)
      IF (PIVOT.EQ.0.)   GOTO 999
      JMAX=MIN0(NBANDL,NROW-I)
      DO 32 J=1,JMAX
   32          W(MIDDLE+J,I)=W(MIDDLE+J,I)/PIVOT
      KMAX=MIN0(NBANDU,NROW-I)
      DO 40 K=1,KMAX
            IPK=I+K
            MIDMK=MIDDLE-K
            FACTOR=W(MIDMK,IPK)
            DO 40 J=1,JMAX
   40             W(MIDMK+J,IPK)=W(MIDMK+J,IPK)-W(MIDDLE+J,I)*FACTOR
   50   CONTINUE
C
  900   IF (W(MIDDLE,NROW).NE.0.) RETURN
  999   IFLAG=2
      RETURN
      END
C
C*********************************************************************
C
      SUBROUTINE BANSLV(W,NROWW,NROW,NBANDL,NBANDU,B)
C
C*********************************************************************
C---COMPANION ROUTINE TO BANFAC.IT'S RETURN THE SOLUTION X OF THE
C---LINEAR SYSTEM A*X=B IN PLACE OF B, GIVEN THE LU-FACTORIZATION
C---FOR A IN THE WORKARRAY
C
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      INTEGER NBANDL,NBANDU,NROW,NROWW,I,J,JMAX,MIDDLE,NROWM1
      DIMENSION W(NROWW,NROW),B(NROW)
      MIDDLE=NBANDU+1
      IF (NROW.EQ.1) GOTO 49
      NROWM1=NROW-1
      IF (NBANDL.EQ.0) GOTO 30
      DO 21 I=1,NROWM1
            JMAX=MIN0(NBANDL,NROW-I)
            DO 21 J=1,JMAX
   21             B(I+J)=B(I+J)-B(I)*W(MIDDLE+J,I)
C
C---BACKWARD PASS
C
   30   IF (NBANDU.GT.0) GOTO 40
      DO 31 I=1,NROW
   31          B(I)=B(I)/W(1,I)
      RETURN
   40   DO 45 I=NROW,2,-1
            B(I)=B(I)/W(MIDDLE,I)
            JMAX=MIN0(NBANDU,I-1)
            DO 45 J=1,JMAX
   45             B(I-J)=B(I-J)-B(I)*W(MIDDLE-J,I)
   49   B(1)=B(1)/W(MIDDLE,1)
      RETURN
      END
C
```

```
C***********************************************************************
C
      SUBROUTINE INTERV(XT,LXT,X,LEFT,MFLAG)
C
C***********************************************************************
C
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      INTEGER LEFT,LXT,MFLAG,IHI,ILO,ISTEP,MIDDLE
      DIMENSION XT(LXT)
      DATA ILO/1/
      IHI=ILO+1
      IF (IHI.LT.LXT)            GOTO 20
      IF (X.GE.XT(LXT))          GOTO 110
      IF (LXT.LE.1)              GOTO 90
      ILO=LXT-1
      IHI=LXT
   20   IF (X.GE.XT(IHI))           GOTO 40
      IF (X.GE.XT(ILO))          GOTO 100
C
      ISTEP=1
   31   IHI=ILO
      ILO=IHI-ISTEP
      IF (ILO.LE.1)              GOTO 35
      IF (X.GE.XT(ILO))          GOTO 50
      ISTEP=ISTEP*2
                            GOTO 31
   35   ILO=1
      IF (X.LT.XT(1))            GOTO 90
                            GOTO 50
C
   40   ISTEP=1
   41   ILO=IHI
      IHI=ILO+ISTEP
      IF (IHI.GE.LXT)            GOTO 45
      IF (X.LT.XT(IHI))          GOTO 50
      ISTEP=ISTEP*2
                            GOTO 41
   45   IF(X.GE.XT(LXT))            GOTO 110
      IHI=LXT
C
   50   MIDDLE=(ILO+IHI)/2
      IF (MIDDLE.EQ.ILO)         GOTO 100
C
      IF (X.LT.XT(MIDDLE))       GOTO 53
      ILO=MIDDLE
                           GOTO 50
   53   IHI=MIDDLE
                           GOTO 50
   90   MFLAG=-1
      LEFT=1
                           RETURN
  100   MFLAG=0
      LEFT=ILO
                           RETURN
  110   MFLAG=1
      LEFT=LXT
                           RETURN
      END
C
C
```

```
C***********************************************************************
C
      FUNCTION BVALUE(T,BCOEF,N,K,X,JDERIV)
C
C***********************************************************************
C---CALCULATES VALUE AT X OF JDERIV-TH DERIVATIVE OF SPLINE FROM B-REP
C---THE SPLINE IS TAKEN TO BE CONTINUOUS FROM THE RIGTH
C
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      PARAMETER (KMAX=20)
      INTEGER JDERIV,K,N,I,ILO,IMK,J,JC,JCMIN,JCMAX,JJ,KMJ,KM1
      INTEGER MFLAG,NMI
      DIMENSION BCOEF(N),AJ(KMAX),DL(KMAX),DR(KMAX)
      DIMENSION T(N+K)
      BVALUE=0.
      IF (JDERIV.GE.K)          GOTO 99
C
      CALL INTERV(T,N+K,X,I,MFLAG)
      IF (MFLAG.NE.0)           GOTO 99
      KM1=K-1
      IF (KM1.GT.0)             GOTO 1
      BVALUE=BCOEF(I)
                          GOTO 99
C
C---COMPUTE THE K B-SPLINE COEFFICIENTS RELEVANT FOR THE KNOT INTERVAL
C
    1   JCMIN=1
        IMK=I-K
        IF (IMK.GE.0)           GOTO 8
        JCMIN=1-IMK
        DO 5 J=1,I
    5           DL(J)=X-T(I+1-J)
        DO 6 J=I,KM1
              AJ(K-J)=0.
    6           DL(J)=DL(I)
                          GOTO 10
    8   DO 9 J=1,KM1
    9           DL(J)=X-T(I+1-J)
C
   10   JCMAX=K
        NMI=N-I
        IF (NMI.GE.0)           GOTO 18
        JCMAX=K+NMI
        DO 15 J=1,JCMAX
   15           DR(J)=T(I+J)-X
        DO 16 J=JCMAX,KM1
              AJ(J+1)=0.
   16           DR(J)=DR(JCMAX)
                          GOTO 20
   18   DO 19 J=1,KM1
   19           DR(J)=T(I+J)-X
C
   20   DO 21 JC=JCMIN,JCMAX
   21           AJ(JC)=BCOEF(IMK+JC)
C
C---DIFFERENCE THE COEFFICIENTS JDERIV TIMES
C
      IF (JDERIV.EQ.0)          GOTO 30
      DO 23 J=1,JDERIV
            KMJ=K-J
```

BIBLIOTECA F.E. PORTO

```
            FKMJ=FLOAT(KMJ)
            ILO=KMJ
            DO 23 JJ=1,KMJ
               AJ(JJ)=((AJ(JJ+1)-AJ(JJ))/(DL(ILO)+DR(JJ)))*FKMJ
   23            ILO=ILO-1
C
C---COMPUTE VALUE AT X IN (T(I),T(I+1)) OF JDERIV-TH DERIVATIVE
C
   30   IF (JDERIV.EQ.KM1)        GOTO 39
      DO 33 J=JDERIV+1,KM1
            KMJ=K-J
            ILO=KMJ
            DO 33 JJ=1,KMJ
         AJ(JJ)=(AJ(JJ+1)*DL(ILO)+AJ(JJ)*DR(JJ))/(DL(ILO)+DR(JJ))
   33          ILO=ILO-1
   39   BVALUE=AJ(1)
C
   99   RETURN
      END
```

FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO
BIBLIOTECA
0000045531

FACULDADE DE ENGENHARIA
Rua dos Bragas 4099 PORTO CODEX PORTUGAL
Telef.: 351 2 323201 • Fax: 351 2 319280 • Telex: 27323 FEUP P