

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Desenvolvimento de um catalisador para o processo de cura da resina ureia formaldeído

Dissertação de Mestrado

de

Helena Vilas Boas de Miranda

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em



EuroResinas — Indústrias Químicas S.A.

Orientadores na FEUP: Prof.^a Luísa Carvalho e Prof. Fernão D. Magalhães

Coordenador na (EuroResinas - Indústrias Químicas S.A.): Doutora Nádia Paiva



Departamento de Engenharia Química

Fevereiro 2020

Agradecimentos

O projeto desenvolvido contou com o apoio e intervenção de várias pessoas e diversas instituições, às quais agradeço a oportunidade, a partilha de conhecimentos e a disponibilidade de tempo e recursos, indispensáveis à concretização deste projeto.

Apresento o meu agradecimento à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), à EuroResinas—Indústrias Químicas SA, à Associação de Rede de Competências em Polímeros (ARCP) e ao Instituto Politécnico de Viseu (IPV).

Agradeço à minha orientadora na EuroResinas—Indústrias Químicas SA, Doutora Nádia Paiva, pela oportunidade, a disponibilidade e a amabilidade com que me acompanhou ao longo deste projeto. Agradeço aos meus orientadores académicos, Professora Luísa Carvalho e Professor Fernão Magalhães pela disponibilidade, dedicação e a partilha de conhecimento. Ao professor Jorge Martins agradeço todo o apoio prestado.

À equipa de I&D da EuroResinas—Indústrias Químicas SA: Beatriz Nogueira, Miguel Gonçalves, Magda Dias, Paulo Loureiro, Roberto Magalhães, Jorge Santos, Samaritana Costa e João Ferra agradeço a forma generosa com que me receberam e me ajudaram.

Queria ainda agradecer àqueles sem os quais o meu percurso académico não teria sido possível: aos meus pais, por serem um exemplo de perseverança e de amor e às minhas irmãs Daniela e Margarida, por serem o alicerce e a alegria da casa.

Agradeço a todos os meus amigos, por terem tornado esta jornada, uma aventura muito mais interessante. O meu agradecimento especial à Rita, à Sandrine, ao Luís, ao João e à Catarina por me apoiarem incansavelmente nesta reta final.

Ao Vítor Pereira agradeço não só toda a ajuda que me proporcionou ao longo deste projeto, como também por estar ao meu lado, incondicionalmente.

A todos que, direta ou indiretamente, me apoiaram até aqui, um muito obrigado.

Os professores Luísa Carvalho e Fernão Magalhães, orientadores desta dissertação, são membros integrados do LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: Financiamento Base - UIDB/00511/2020 da Unidade de Investigação - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia - LEPABE - financiada por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

Resumo

O projeto desenvolvido reporta a possibilidade da utilização de duas soluções, uma comercial denominada P e uma solução composta por sulfato de amônio e ácido cítrico (AC), como catalisadores para o processo de cura da resina ureia-formaldeído.

Pretende-se que estes sistemas adesivos sejam aplicados à produção de painéis de aglomerado de partículas de madeira (PB) do tipo P2 (“Placas para aplicações interiores, incluindo mobiliário, utilizadas em ambiente seco”).

Foram determinados os tempos de cura de três resinas, com diferentes razões molares F/U, quando aplicadas diferentes frações mássicas dos catalisadores mencionados. Os tempos de vida útil destes sistemas adesivos, foram avaliados a temperaturas de 20 °C, 30 °C e 40 °C, durante o período de 60 min.

As condições industriais foram reproduzidas na produção de painéis de aglomerado de partículas de madeira. Foram aplicados tempos de prensagem de 90 s e 120 s e uma temperatura de prensagem de 190 °C.

A avaliação do desempenho dos catalisadores foi efetuada através da análise das propriedades físico-mecânicas que caracterizam os PB, nomeadamente a massa volúmica, a resistência interna, o teor de água, o inchamento em espessura e o teor de formaldeído.

A análise dos diversos ensaios efetuados teve por base os valores exigidos pela norma NP EN 312:2017 para painéis do tipo P2. Relativamente à emissão de formaldeído, a classe E1 e a norma CARB II foram consideradas, conforme o sistema adesivo utilizado.

Os resultados dos testes aplicados indicam que os sistemas adesivos em que foram aplicadas frações mássicas de 1,0 % a 3,0 % de P e AC, apresentam valores de reatividade inferiores aos obtidos com o catalisador convencional de sulfato de amônio (SA). No entanto, o tempo de vida útil dos sistemas é inferior a 60 min, diminuindo drasticamente com o aumento da temperatura.

O catalisador P não permite a produção de painéis de aglomerado de partículas de madeira do tipo P2 e classe E1 ou da classe CARB II, revelando valores de resistência interna inferiores aos admitidos pela norma vigente e emissões de formaldeído elevadas.

O catalisador AC permite a produção de PB do tipo P2, classificáveis como E1. Apresenta valores de resistência interna e inchamento em espessura, semelhantes aos obtidos pela aplicação do catalisador convencional. Estes resultados indicam que a solução AC poderá ser aplicada como catalisador, conferindo uma redução do tempo de cura, e potencialmente permitirá a redução do tempo de prensagem.

Palavras Chave: Resinas UF, Catalisadores/ Endurecedores Alternativos, Painéis de Aglomerado de Partículas de Madeira, Propriedades Físico-Mecânicas

Abstract

The project developed reports the possibility of using two solutions, a commercial one called P and a solution composed of ammonium sulphate and citric acid (AC), as catalysts for the curing process of urea formaldehyde resin.

The adhesive system would be applied to the production of wood particleboard (PB) type P2 ("Indoor application boards, including furniture, used in dry environment").

Curing times of three resins, with different F/U molar ratios, were determined when applied different catalyst mass fractions. The pot life of these adhesive systems was evaluated at temperatures of 20 °C, 30 °C and 40 °C during the period of 60 min.

The industrial conditions were reproduced in the production of particleboard. Pressing times of 90 s and 120 s and a pressing temperature of 190 °C were applied.

The evaluation of the performance of the catalysts was carried out by analysing the physical and mechanical properties that characterise PB, namely density, internal resistance, water content, thickness swelling and formaldehyde content.

The analysis of the various tests performed was based on the values required by standard NP EN 312:2017 for P2 type panels. Regarding formaldehyde emission, class E1 and CARB II were considered, according to the adhesive system used.

The results of the applied tests indicate that the adhesive systems in which mass fractions of 1.0 % to 3.0 % P and AC were applied have lower reactivity values than those obtained with conventional ammonium sulphate catalyst (SA). However, the pot life of the systems is less than 60 min, decreasing dramatically with increasing temperature.

The P catalyst does not allow the production of particleboard type P2 and class E1 or class CARB II, revealing internal resistance values lower than those allowed by the current standard and high formaldehyde emissions.

The AC catalyst allows the production of PB type P2, classifiable as E1. It shows values of internal resistance and swelling in thickness, like those obtained by the application of conventional catalyst. These results indicate that the AC solution can be applied as a catalyst, conferring a reduction of curing time, and potentially will allow the reduction of pressing time.

Keywords: UF resins, Alternative Catalysts/Hardeners, Wood Particleboard, Physico- Mechanical Properties

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, fevereiro 2020

(Helena Vilas Boas de Miranda)

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	3
1.3	Contributos do Trabalho	3
1.4	Organização da Tese	4
2	Contexto e Estado da Arte	5
2.1	Síntese da resina ureia-formaldeído	6
2.2	Catalisadores.....	8
2.3	Painéis de derivados de madeira.....	12
2.4	Classificação dos PB	13
3	Materiais e Métodos	15
3.1	Materiais	15
3.2	Caracterização do sistema adesivo	16
3.2.1	Curvas de Catálise	16
3.2.2	Tempo de vida útil.....	16
3.3	Produção de PB.....	16
3.4	Caracterização dos PB	17
3.4.1	Teor de água.....	18
3.4.2	Massa volúmica	18
3.4.3	Resistência interna do PB.....	18
3.4.4	Inchamento em espessura	19
3.4.5	Teor de formaldeído.....	19
4	Resultados e Discussão.....	23
4.1	Reatividade do adesivo	23
4.2	Tempo de vida útil do sistema adesivo	27
4.3	Painéis de aglomerado de partículas	28
4.3.1	Caracterização dos PB E1	29

4.3.2	Caracterização dos PB - CARB II	37
5	Conclusões	42
6	Avaliação do trabalho realizado.....	45
6.1	Objetivos Realizados	45
6.2	Limitações e Trabalho Futuro	45
6.3	Apreciação Final	46
Anexo 1	Valores experimentais	51

Lista de Figuras

<i>Figura 2.1 -Síntese da resina ureia-formaldeído: reações desencadeadas na etapa de metilolação: formação de mono-, di- e trimetilolureias. – Figura adaptada de Conner, (2001)</i>	7
<i>Figura 2.2 Síntese da resina UF: etapa de condensação ácida. Espécies com formação de ligações a) metileno-éter b) metileno – Figura adaptada de Conner, (2001).....</i>	8
<i>Figura 2.3 Rede polimérica tridimensional formada após o processo de cura da resina ureia-formaldeído (adaptado de Frihart et al., 2005)</i>	9
<i>Figura 3.1 Constituição do aparelho utilizado no método de extração (método do perforador) e respetiva legenda. Adaptado de NP EN ISO 12460-5:2017.....</i>	20
<i>Figura 4.1 Curvas de catálise das resinas A, B e C com o catalisador SA</i>	24
<i>Figura 4.2 Curvas de catálise das resinas A, B e C com o catalisador P.....</i>	24
<i>Figura 4.3 Curvas de catálise das resinas A, B com o catalisador AC.....</i>	24
<i>Figura 4.4 Curvas de catálise das resinas A, B com o catalisador OX.....</i>	24
<i>Figura 4.5 Curvas de catálise das resinas A, B com o catalisador UAN30</i>	25
<i>Figura 4.6 Curvas de catálise das resinas A, B com o catalisador UAN80</i>	25
<i>Figura 4.7 Massa volúmica dos PB E1 com catalisador SA, prensados a 90 s e 120 s</i>	30
<i>Figura 4.8 Massa volúmica dos PB E1 com catalisador P, prensados a 90 s e 120 s.....</i>	30
<i>Figura 4.9 Massa volúmica dos PB E1 com catalisador AC, prensados a 90 s e 120 s</i>	30
<i>Figura 4.10 Resistência Interna dos PB E1 com catalisador SA, prensados a 90 s e 120 s</i>	32
<i>Figura 4.11 Resistência Interna dos PB E1 com catalisador P, prensados a 90 s e 120 s</i>	32

Figura 4.12 Resistência Interna dos PB E1 com catalisador AC, prensados a 90 s e 120 s	32
Figura 4.13 Teor de água dos PB E1 com catalisador SA, prensados a de 90 s e 120 s	33
Figura 4.14 Teor de água dos PB E1 com catalisador P, prensados a de 90 s e s e 120 s	33
Figura 4.15 Teor de água dos PB E1 com catalisador AC, prensados a de 90 s e 120 s	33
Figura 4.16 Inchamento em espessura dos PB E1 com catalisador SA, prensados a 90 s e 120 s	34
Figura 4.17 Inchamento em espessura dos PB E1 com catalisador P, prensados a 90 s e 120 s	34
Figura 4.18 Inchamento em espessura dos PB E1 com catalisador AC, prensados a 90 s e 120 s	34
Figura 4.19 Teor de formaldeído (mg/ 100 g de placa seca anidra) dos PB E1 com catalisador SA, prensados a 90 s e 120 s	35
Figura 4.20 Teor de formaldeído (mg/ 100 g de placa seca anidra) dos PB E1 com catalisador P, prensados a 120 s.....	35
Figura 4.21 Teor de formaldeído (mg/ 100 g de placa seca anidra) dos PB E1 com catalisador AC, prensados a 120 s	35
Figura 4.22 Massa volúmica dos PB CARB II com catalisador SA, prensados a 90 s e 120s.....	38
Figura 4.23 Massa volúmica dos PB CARB II com catalisador P, prensados a 90 s e 120 s.....	38
Figura 4.24 Resistência Interna dos PB CARB II com catalisador SA, prensados a 90 s e 120 s.	38
Figura 4.25 Resistência Interna dos PB CARB II com catalisador P, prensados a 90 s e 120 s ..	38
Figura 4.26 Teor de água dos PB CARB II com catalisador SA prensados a 90 s e 120 s	39
Figura 4.27 Teor de água dos PB CARB II com catalisador P, prensados a 90 s e 120 s	39
Figura 4.28 Inchamento em espessura dos PB CARB II com catalisador SA, prensados a 90 s e 120 s	40
Figura 4.29 Inchamento em espessura dos PB CARB II com catalisador, prensados a 90 s e 120 s	40
Figura 4.30 Teor de formaldeído (mg/ 100 g de placa seca anidra) dos PB CARB II com catalisador SA, prensados a 90 s e 120 s	41
Figura 4.31 Teor de formaldeído (mg/ 100 g de placa seca anidra) dos PB CARB II com catalisador P, prensados a 120 s	41

Lista de Tabelas

<i>Tabela 4.1 Tempo de vida útil em minutos dos sistemas adesivos compostos por resina A e diversas frações mássicas dos catalisadores SA, P e AC a temperaturas de 20 °C, 30 °C e 40 °C</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 4.2 Fração mássica de catalisador X aplicado nas camadas interna (CI) e externa (CE) dos PB produzidos</i>	<i>29</i>

Notação e Glossário

A	Área	m^2
H	Teor de água do provete	%
m_H	Massa inicial de provete	g
m_s	Massa do provete após secagem	g
ρ	Massa volúmica do provete	$kg \cdot m^{-3}$
m	Massa do provete	kg
b_1	Comprimento do provete	m
b_2	Largura do provete	m
t	Espessura do provete	m
f_t	Resistência interna	$N \cdot mm^{-2}$
$F_{máx}$	Força de rotura	N
a	Comprimento do provete	m
b	Largura do provete	m
G_t	Inchamento em espessura do provete	%
t_2	Comprimento do provete	mm
t_1	Largura do provete	mm
F	Fator de correção	%

Lista de Siglas

ARCP	Associação de Rede de Competências em Polímeros
CE	Camada Externa
CI	Camada Interna
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
F/U	Razão molar formaldeído-ureia
I&D	Investigação e Desenvolvimento
IPV	Instituto Politécnico de Viseu
HB	Painéis de aglomerado de fibras duro (<i>HardBoard</i>)
MDF	Painéis de aglomerado de fibras de madeira obtido por via seca (<i>Medium Density Fiberboard</i>)
MUF	Resinas melamina-ureia-formaldeído
OSB	Painéis de aglomerado de partículas de madeira longas e orientadas (<i>Oriented Strain Board</i>)
PB	Painéis de aglomerado de madeira (<i>ParticleBoard</i>)
PF	Resina fenol-formaldeído (<i>phenol-formaldehyde</i>)
PW	Painéis de contraplacado de madeira (<i>Plywood</i>)
SB	Painéis de aglomerado de fibras brando (<i>SoftBoard</i>)
UF	Resinas ureia-formaldeído
UPTEC	Parque de Ciência e Tecnologia da Universidade do Porto

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Os painéis de derivados de madeira apresentam-se como uma forte alternativa ao uso de madeira maciça, o que permite uma utilização mais eficaz e flexível das matérias-primas, possibilitando a produção de painéis adaptados às necessidades do cliente (*Sonae Indústria*, 2019).

A variedade e versatilidade dos produtos disponibilizados no mercado permitiu ao setor um crescimento contínuo desde 2012 (FAO, 2017), atingindo no ano de 2016, uma produção global de 416 milhões de m³ de painéis de derivados de madeira. No mesmo ano, o cenário português registou uma produção de 1 248 000 m³, tendo arrecadado cerca de 174 milhões de euros em exportações (INE, 2017).

Da vasta gama de produtos que este sector comercializa destacam-se os **painéis de aglomerado de partículas de madeira (PB)**, do inglês *ParticleBoard*). A sua produção consiste num processo contínuo que se inicia com a seleção e secagem das partículas de madeira ou outros materiais lenhosocelulósicos (INE, 2020). Segue-se uma etapa de encolagem, onde as partículas são misturadas com um sistema adesivo. Por último, é desencadeado o processo de cura da resina pela ação do catalisador e pelo calor fornecido à mistura aquando a prensagem do painel.

O sistema adesivo é normalmente constituído por uma resina, um catalisador, um agente hidrofóbico e outros aditivos que têm como função reforçar as propriedades físico-mecânicas de interesse para o painel.

As resinas **ureia-formaldeído (UF)** são as que mais se destacam neste tipo de aplicação, devido à sua alta reatividade, bom desempenho e baixo custo. O seu processo de cura envolve a utilização de um catalisador, usualmente com carácter ácido, que fomenta a reticulação da resina, conferindo-lhe uma estrutura tridimensional, indeformável e irreversível. (Dunky, 1998)

Após a etapa de secagem, as partículas de madeira apresentam uma temperatura relativamente elevada. Quando a temperatura ambiente é superior (período de verão), a transferência de calor das partículas para o meio ambiente é menor. Desta forma, a etapa que envolve a mistura das partículas com o sistema adesivo, decorre a uma temperatura mais elevada, condição que desencadeia a cura antecipada da resina (pré-cura). Como é utilizada uma resina termoendurecível, rígida e com significativo grau de cristalinidade, se houver cura da resina antes da prensagem (encolagem, formação, pré-prensagem), as ligações formadas encontrar-se-ão sujeitas a deformações (resultantes da compressão), o que pode levar à sua rotura.

Por outro lado, quando a temperatura ambiente é mais baixa (período de inverno), a temperatura a que se inicia o processo de prensagem é mais baixa, conduzindo a uma ativação mais lenta da funcionalidade do catalisador. Sob estas condições, o sistema apresenta um tempo de cura mais elevado.

O tempo de prensagem de um painel é determinado pelo tempo de aquecimento e cura do adesivo na camada interna do painel. O aumento do tempo de cura implica o aumento do tempo de prensagem, o que desencadeia um aumento dos custos associados ao processo (Irle *et al.*, 2010). A aplicação de um tempo de prensagem inferior ao necessário promoverá uma cura ineficiente do sistema adesivo.

As consequências destes fenómenos, são observáveis posteriormente, através da avaliação das propriedades físicas e mecânicas dos painéis.

Para além dos problemas associados à variação da temperatura ambiente, constata-se que os catalisadores atualmente utilizados, foram desenvolvidos para resinas cuja razão molar entre o formaldeído e a ureia (F/U) é elevada. Contudo, a classificação do formaldeído como agente carcinogénico (IARC, 2006), impôs a necessidade de as indústrias produzirem resinas com razões F/U inferiores (Myers, 1984). Consequentemente, os catalisadores convencionais, como é o caso do sulfato de amónio (SA), cuja ação depende da sua reação com o formaldeído não reagido, apresentam uma eficiência menor, quando aplicados a resinas com menor razão F/U (Dongbin *et al.*, 2006).

Apesar dos esforços da indústria para reduzir a concentração de formaldeído na resina, este composto tem um papel fundamental na reatividade do adesivo, pelo que, ainda são comercializáveis resinas com um teor de formaldeído relativamente elevado. Tendo isto em conta, o desenvolvimento de mecanismos que mitiguem o formaldeído não reagido, permanece como uma das necessidades deste sector.

Em suma, os atuais desafios da indústria assentam no desenvolvimento de um catalisador que promova um tempo de cura reduzido, que seja capaz de evitar o efeito de pré-cura e que a sua ação seja independente da concentração de formaldeído existente, tendo, no entanto, um papel ativo como captador do formaldeído não reagido.

O projeto apresentado tem como intuito determinar a aplicabilidade do catalisador comercial P na produção de painéis de aglomerado de madeira, de forma a que este seja capaz de reduzir alguns destes efeitos negativos que atualmente se verificam com a aplicação do catalisador SA. Para além do catalisador P, foi efetuado um breve estudo sobre a reatividade de alguns sistemas adesivos com catalisadores multicomponente, de forma a averiguar se constituíam resposta a algum dos desafios apresentados.

A avaliação do desempenho dos catalisadores é efetuada através das propriedades físico-mecânicas que caracterizam os PB. Pretende-se que os painéis produzidos respeitem os requisitos impostos pelas normas relativas à formação de um painel do tipo P2 (“Placas para aplicações interiores, incluindo mobiliário, utilizadas em ambiente seco) (NP EN 312, NP EN 13986:2004 + A1 2018).

1.2 Apresentação da Empresa

O grupo Sonae Arauco consiste numa aliança estratégica, entre duas empresas líderes do setor: a Sonae Indústria e a Arauco. Esta parceria, consolidada em 2016, encontra-se sediada no norte de Portugal (Maia) e possui cerca de 23 unidades industriais e comerciais em 9 países. Conta ainda com cerca de 3 000 colaboradores e apresenta uma capacidade de produção de 185 milhões de m³ e um volume de negócio de 800 milhões de euros. (*Quem Somos | Sonae Arauco*, 2019)

Do leque de empresas que constituem a Sonae Arauco SA, encontra-se a EuroResinas-Indústrias Químicas, cuja gama de produtos compreende resinas termoendurecíveis de base formaldeído e papel impregnado. A unidade industrial encontra-se em Sines e conta ainda com o apoio técnico do laboratório de Investigação e Desenvolvimento (I&D) nas instalações do Parque de Ciência e Tecnologia da Universidade do Porto (UPTEC) onde o presente projeto foi desenvolvido.

1.3 Contributos do Trabalho

O projeto apresentado tem como objetivo desenvolver e determinar a aplicabilidade de alguns reagentes como catalisadores do processo de cura da resina ureia-formaldeído, na produção de painéis de aglomerado de partículas de madeira.

Pretende-se que os catalisadores testados promovam a cura da resina de forma a que os painéis produzidos com este sistema adesivo atinjam os requisitos estabelecidos pelas normas portuguesas relativas à produção de PB do tipo P2. É ainda ambição deste projeto que os catalisadores aplicados sejam capazes de desenvolver um processo de cura isento de alguns problemas associados aos catalisadores convencionais atualmente utilizados.

A avaliação do desempenho destes catalisadores é efetuada através da determinação da reatividade e do tempo de vida útil do sistema adesivo, produção de PB, determinação da massa volumica, teor de água, teor de formaldeído, resistência interna e inchamento em espessura.

A preparação dos catalisadores, a produção dos painéis, e todos os testes físico-mecânicos efetuados foram realizados por mim, com o auxílio da equipa de I&D da EuroResinas - Indústrias

Químicas S.A., nas instalações do Parque de Ciência e Tecnologia da Universidade do Porto (UPTEC).

O corte e lixagem de todos os painéis testados foi realizado pela equipa do Instituto Politécnico de Viseu (IPV).

1.4 Organização da Tese

O documento apresentado é composto por seis capítulos distintos. Com a **“Introdução”** pretende-se expor e contextualizar a problemática que motiva a realização deste projeto.

O capítulo **“Contexto e Estado da Arte”** tem como objetivo enquadrar e explorar os conceitos e processos que permitem suportar teoricamente o trabalho desenvolvido. Este encontra-se dividido em subcapítulos que abordam as temáticas: “síntese da resina ureia-formaldeído”, “catalisadores”, “painéis de derivados de madeira” e “classificação dos PB”.

As estratégias selecionadas para o desenvolvimento do projeto, bem como uma explicação sucinta de todos os métodos utilizados para a avaliação dos sistemas adesivos desenvolvidos e para a avaliação das propriedades físico-mecânicas dos PB produzidos são explorados no capítulo **“Materiais e Métodos”**.

O capítulo **“Resultados e Discussão”** apresenta os resultados obtidos a partir dos métodos aplicados. O desempenho dos catalisadores testados é averiguado através da comparação com os padrões vigentes. Os resultados permitem ainda determinar a influência de determinados parâmetros (como por exemplo tempo de prensagem, fração mássica de catalisador), no processo de cura da resina, permitindo uma otimização do mesmo.

As principais ilações retiradas do projeto desenvolvido são apresentadas no quinto capítulo, **“Conclusões”**.

Por último, no capítulo **“Avaliação do trabalho realizado”** é efetuada uma breve reflexão sobre o projeto desenvolvido e o grau de concretização dos objetivos. São também indicadas algumas sugestões relativamente a trabalhos futuros.

2 Contexto e Estado da Arte

A resina ureia-formaldeído (UF) é o produto da reação química de condensação polimérica entre a ureia e o formaldeído. Esta resina insere-se na classe das resinas termoendurecíveis, isto é, consiste numa dispersão de pré-polímeros em estado líquido, que, após o processo de cura, forma uma rede de ligações tridimensional, assumindo uma estrutura indeformável e irreversível (Dunky, 1998).

O seu processo de síntese foi reportado pela primeira vez em 1840 por B. Tollens. Por volta de 1908, a química básica das amino resinas é estabelecida e a primeira patente que refere o seu uso é apresentada em 1918. O primeiro passo em direção à produção industrial das amino resinas desenvolve-se com a patente de A. Schmid e M. Himmelheber em 1932, onde estas surgem como adesivo para a produção de painéis de derivados de madeira. O cenário pós Segunda Guerra Mundial conduz ao desenvolvimento da indústria de painéis de derivados de madeira, sobretudo painéis de aglomerados de partículas de madeira (PB) e de fibra húmida de média densidade (MDF, do inglês *Medium Density Fiberboard*), forçando consequentemente, o desenvolvimento da indústria das resinas (Dunky, 1998).

A par com as resinas melamina-ureia-formaldeído (MUF) e fenol-formaldeído (PF, do inglês *Phenol-Formaldehyde*), a resina UF apresenta-se como uma das mais utilizadas na produção de painéis de derivados de madeira, destacando-se na produção de PB, MDF e painéis de contraplacado de madeira (PW, do inglês *PlyWood*).

O interesse por parte da indústria dos derivados de madeira na resina UF assenta no conjunto de vantagens que esta apresenta, nomeadamente o baixo custo, a fácil aplicação sob uma grande variedade de condições de cura, baixas temperaturas de cura, boa solubilidade em água, boa resistência ao desenvolvimento de microrganismos e à abrasão, excelentes propriedades térmicas e a ausência de cor (especialmente pós-cura) (Conner, 1996).

Contudo, esta resina apresenta algumas desvantagens, nomeadamente as elevadas emissões de formaldeído durante e após o processo de produção de painéis e uma baixa resistência à água, antes e após a cura (Conner, 1996).

A baixa resistência a condições de elevada humidade relativa e temperatura é o principal responsável pela degradação da resina, conduzindo à hidrólise das ligações amino-metilo. Surgem como consequências da hidrólise, a libertação de formaldeído e a restrição do mercado, uma vez que limita a aplicação da resina a produtos para uso interno (isto é, interior de edifícios).

A elevada emissão de formaldeído nos painéis de derivados de madeira é causada não só pela degradação da resina ao longo do tempo, como também pela libertação do formaldeído não reagido ainda presente no painel (Pizzi and Mittal, 2003).

As emissões de formaldeído constituem um perigo no que concerne à saúde do ser humano, tendo sido classificado em 2006, como um agente carcinogénico pela Agência Internacional para a Pesquisa do Cancro (IARC, do inglês *International Agency for Research on Cancer*) (IARC, 2006).

O formaldeído emitido ao longo do tempo pelos painéis de produtos utilizados no interior de habitações constitui a maior causa da síndrome dos edifícios doentes (Yu and Kim, 2012; Joshi, 2008). Este é um dos parâmetros mais importantes a ter em consideração na produção de resinas e painéis de derivados de madeira.

Várias estratégias foram abordadas com vista a redução das emissões de formaldeído, tais como a redução da razão molar formaldeído-ureia (F/U) e a adição de compostos capazes de captar o formaldeído livre (Dongbin *et al.*, 2006; Eom *et al.*, 2006; Ghani *et al.*, 2018).

2.1 Síntese da resina ureia-formaldeído

A produção da resina UF assenta na pluralidade das reações desencadeadas entre os dois monómeros principais, a ureia e o formaldeído. Sob o efeito de diferentes condições de preparação e de reação é possível obter resinas compostas por um número variado de monómeros e oligómeros, lineares ou ramificados.

Os fatores determinantes na síntese da resina prendem-se com: a razão molar entre a formaldeído e a ureia (F/U); a temperatura e os valores de pH da mistura reacional estabelecidos ao longo das diferentes etapas de reação. Alterações destes parâmetros influenciam de forma crucial as propriedades da resina, tais como a viscosidade, solubilidade, tolerância à água e velocidade de cura do adesivo (reatividade) (Dunky, 1998; Pizzi and Mittal, 2003).

Industrialmente, a síntese da resina UF é normalmente realizada usando o processo alcalino-ácido. Este processo desenvolve-se ao longo de três etapas iniciando-se com a metilolação em meio básico da ureia com o formaldeído, seguida de uma condensação ácida dos compostos previamente formados e finalizando com a adição de ureia para ajuste do teor de formaldeído.

A reação de metilolação assinala-se pelo ataque de uma molécula de formaldeído ao grupo amina (NH_2) da ureia, formando-se uma molécula com um grupo metilol (CH_2OH). Tendo em conta a bifuncionalidade do formaldeído e a tetrafuncionalidade da ureia (teoricamente é possível a substituição dos quatro átomos de hidrogénio), poderão formar-se nesta etapa, mono-, di-, tri- e tetrametilolureias. Empiricamente, não se verifica a formação destas últimas,

devido ao impedimento estereoquímico (Tomita and Hirose, 1976; Dunky 1998; Pizzi and Mittal, 2003). As reações mencionadas encontram-se representadas na *Figura 2.1*. É ainda de salientar que o uso de F/U elevada, favorece a formação de espécies metiloladas.

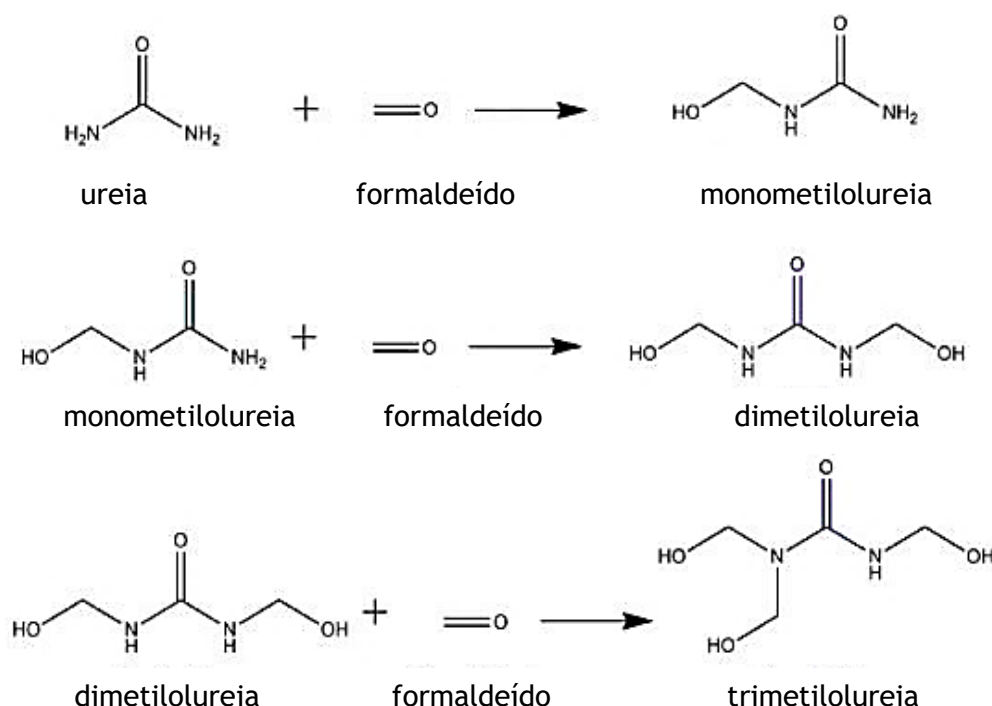


Figura 2.1 - Síntese da resina ureia-formaldeído: reações desencadeadas na etapa de metilolação: formação de mono-, di- e trimetilolureias. – Figura adaptada de Conner, (2001)

A segunda etapa é responsável pela extensão do polímero, isto é, formam-se moléculas lineares, ou parcialmente ramificadas com peso molecular médio a elevado.

Na condensação ácida, os metilóis formados anteriormente (mono-, di- e trimetilolureias) reagem com a ureia e o formaldeído livres, ainda presentes no sistema. A reação desenvolve-se em meio ácido, no entanto, verifica-se que o tipo de ligações formadas entre as moléculas de ureia, são suscetíveis à variação das condições aplicadas. A baixas temperaturas e sobre condições ligeiramente ácidas, são favorecidas as ligações metileno-éter ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$). Por outro lado, a temperaturas elevadas e baixos valores de pH, as ligações metileno ($-\text{CH}_2-$) são mais estáveis (Dunky, 1998). As reações desencadeadas são representadas na *Figura 2.2*.

A reação de condensação é acompanhada através da medição da viscosidade da mistura, decorrendo até ser atingida a viscosidade requerida. Neste ponto, a reação é terminada através da neutralização e do arrefecimento da mistura.

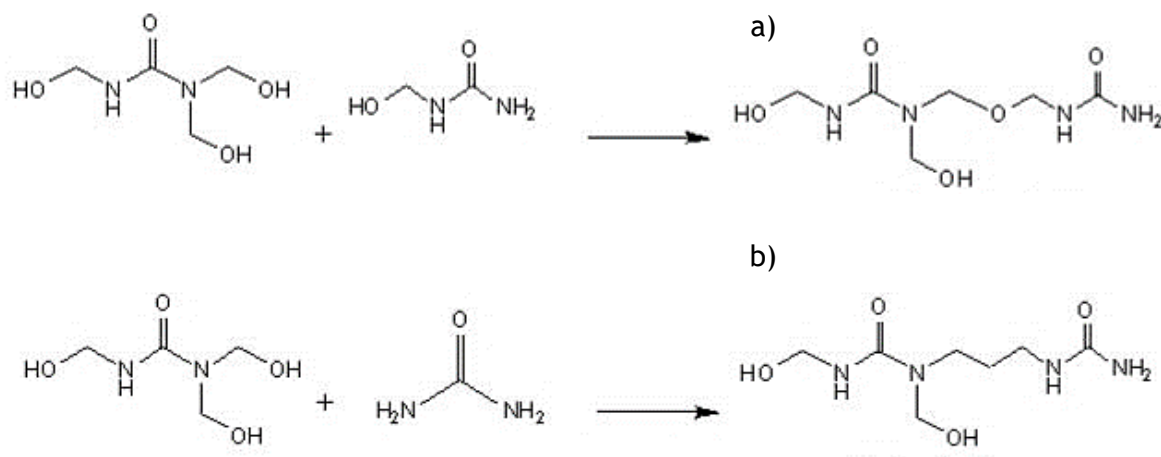


Figura 2.2 Síntese da resina UF: etapa de condensação ácida. Espécies com formação de ligações a) metileno-éter b) metileno – Figura adaptada de Conner, (2001)

Em ambas as etapas de metilolação e condensação, é utilizada uma F/U elevada (de 1,8 a 2,5). De forma a obter uma resina final com baixo teor de formaldeído é feito um ajuste com adição de ureia. A conclusão do processo de síntese da resina, pode ainda incluir a sua destilação, de forma a atingir um conteúdo de sólidos de, usualmente, 65 % a 66 % (Pizzi and Mittal, 2003).

A reversibilidade das ligações estabelecidas, constitui um dos fatores responsáveis pela baixa resistência à água da resina UF. A temperaturas elevadas e na presença de água a hidrólise das moléculas é promovida, conduzindo à degradação da resina, e consequente libertação de formaldeído.

Para além do processo alcalino-ácido, outro de alguma relevância é mencionado na literatura. O processo de síntese em meio fortemente ácido visa fomentar simultaneamente as reações de metilolação e de condensação em meio fortemente ácido. Este processo implica menor consumo de energia e tempo de síntese, características apelativas para a produção industrial. No entanto, as reações desencadeadas são extremamente exotérmicas, o que dificulta a transposição do processo para a escala industrial. Para a sua aplicação é preponderante a existência de um sistema de arrefecimento eficaz e uma administração rigorosa das matérias primas (Ferra *et al.*, 2012; Gonçalves *et al.*, 2019).

2.2 Catalisadores

Antes do processo de cura, as resinas ureia-formaldeído apresentam-se em estado líquido e consistem essencialmente, numa dispersão aquosa de monómeros, oligómeros e polímeros, lineares ou ramificados (Dunky, 1998). Estas características são consequência da interrupção

da etapa de condensação no processo de síntese do polímero, através da neutralização e arrefecimento da mistura reacional.

O processo de cura da resina conduz à reticulação do polímero, ou seja, à conversão do pré-polímero numa estrutura tridimensional rígida, insolúvel em água e indeformável perante a ação do calor. No caso das resinas ureia-formaldeído, o processo de cura é desencadeado pela acidificação e aquecimento da resina, o que consiste essencialmente na continuação da condensação ácida do polímero (Pizzi e Mittal, 2003).

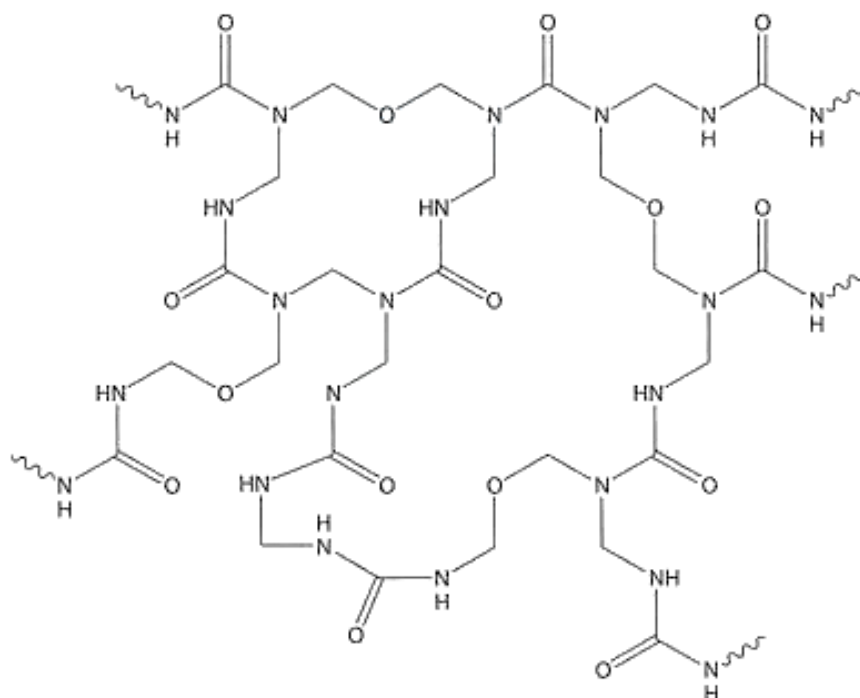


Figura 2.3 Rede polimérica tridimensional formada após o processo de cura da resina ureia-formaldeído (adaptado de Frihart et al., 2005)

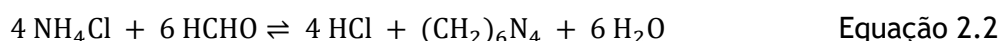
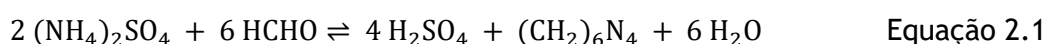
Habitualmente, a acidificação é promovida pela adição de um catalisador ao sistema. A IUPAC define como catalisador uma substância que aumenta a velocidade de reação sem provocar alteração na variação padrão da energia livre de Gibbs da reação. Esta entidade sugere ainda que um catalisador é reagente e produto da reação, não sendo consumido no decorrer desta (IUPAC, 1988). Com base nesta definição, é possível constatar que alguns dos denominados catalisadores utilizados na cura das resinas ureia-formaldeído não são efetivamente catalisadores, uma vez que são consumidos durante a reação. Devido à controvérsia que envolve a utilização do termo para retratar este tipo de intervenientes, é comum encontrar-se na literatura os termos “endurecedores” e “agentes de cura” para definir o mesmo.

A seleção de um agente de cura deve ter em conta os seguintes aspetos: não ser tóxico ou gerar substâncias tóxicas, não ser poluente, solúvel em água, apresente um custo reduzido e que sejam provenientes de várias fontes. Após a adição do catalisador à resina, é necessário que a

mistura apresente um tempo de vida útil longo e um tempo de cura reduzido. Por outro lado, considera-se fundamental que o agente de cura tenha a capacidade de mitigar o formaldeído livre, assim como estabelecer fortes ligações entre a resina e a madeira.

O processo de cura da resina ureia-formaldeído requer condições ácidas, usualmente a mistura do catalisador com a resina deverá atingir um valor de pH igual ou inferior a 4,5. Os catalisadores convencionais são o sulfato de amônio, o cloreto de amônio e o nitrato de amônio. Estes são denominados como catalisadores latentes.

Quando estes catalisadores são adicionados à resina, reagem com o formaldeído livre presente, ocorrendo a formação de um ácido, água e hexamina. As equações 2.1, 2.2, 2.3, descrevem a reação desencadeada, relativamente aos catalisadores latentes supracitados.



Tecnicamente, estes catalisadores atuam como captadores de formaldeído, no entanto, verifica-se que sob condições de humidade a hexamina decompõe-se lentamente, libertando formaldeído.

Atualmente, tem-se observado o declínio do uso de cloreto de amônio e outros compostos contendo halogéneos, principalmente nos países Europeus. Esta decisão deve-se à formação de ácido clorídrico, que posteriormente, durante o processo de combustão dos excedentes da produção (cogeração), resulta na formação de dioxinas, para além de provocar problemas de corrosão nos equipamentos (Irle *et al.*, 2010).

Nas últimas décadas, as preocupações relativas às emissões de formaldeído levaram à diminuição da razão F/U utilizada na produção das resinas comerciais. A redução do teor de formaldeído, pode pôr em causa a eficácia dos agentes de cura convencionais. Desta forma, é essencial desenvolver catalisadores menos dependentes do teor de formaldeído, no entanto, que sejam capazes de mitigar a emissão do formaldeído livre.

A aplicação direta de ácidos como o maleico, acético, oxálico, fórmico, nítrico, tartárico é proposta por vários autores. Contudo, o uso de ácidos fortes promove a pré-cura (Xing *et al.*, 2004), resultando numa menor eficiência da resina. A aplicação de ácidos levanta ainda problemas no que diz respeito à degradação da madeira, e à corrosão dos equipamentos (Stefke and Dunky, 2006; Kotova *et al.*, 2013; Elbert, 1995).

Costa *et al.*, (2012), sugere a aplicação de ácidos (ácido oxálico e ácido cítrico) em estado sólido na fase de encolagem do painel. Esta abordagem apresentou resultados positivos relativamente ao tempo de vida útil do sistema adesivo quando comparado com o catalisador convencional, uma vez que, apenas durante a etapa de prensagem, o vapor de água formado dissolve o ácido, promovendo a acidificação do meio e a cura da resina. Os resultados de resistência interna apresentaram-se ligeiramente inferiores comparativamente aos obtidos com o padrão. Verificaram-se emissões de formaldeído elevadas.

Têm sido utilizadas várias abordagens no desenvolvimento de um catalisador nomeadamente a utilização de catalisadores de um só componente como os previamente mencionados ou a utilização de catalisadores multicomponente. Neste último caso, uma das estratégias consiste na mistura de um catalisador latente com um ácido (ácido oxálico, ácido cítrico, ácido tartárico) (Kurta *et al.*, 2014; Španić *et al.*, 2017). Esta solução desperta um especial interesse quando o processo de cura da resina é realizado em ambientes com temperatura ambiente mais baixa. A presença do ácido desencadeia uma reação mais rápida; o catalisador latente permite, por sua vez, remover o formaldeído livre presente na mistura adesiva.

A mistura de catalisadores latentes com aditivos utilizados normalmente como retardantes do fogo (hexamina, borato de sódio, perborato de sódio), são referenciadas (Kurta *et al.*, 2014). Estas formulações têm como intuito aumentar o tempo de vida útil da mistura adesiva quando a temperatura ambiente é mais elevada.

Outras formulações são mencionadas na literatura, tais como soluções de catalisadores latentes com captadores de formaldeído livre (com a adição de soluções de ureia, acetilacetona, metabissulfito de sódio) (Kotova *et al.*, 2008; Atar *et al.*, 2014; Izran, 2009; Dorieh *et al.*, 2019; Costa *et al.*, 2013), formulações com outros aditivos como alumínio, sílica, óxido de magnésio, cloreto de sódio de forma a intensificar propriedades como a resistência interna e a tolerância à água (Lei *et al.*, 2008).

Em 2009, Sumigin e Meier verificaram uma maior produtividade (aumento da reatividade do sistema adesivo) na produção de painéis de aglomerado de partículas de madeira, utilizando como catalisador uma solução de nitrato de amónio e ureia. Neste estudo compararam o novo catalisador com o uso singular de nitrato de amónio, do qual se verificou o aumento da resistência interna, diminuição do teor de formaldeído e a possibilidade de redução do tempo de prensagem, mantendo as propriedades físicas nos painéis produzidos dentro dos limites impostos. Foram ainda comparadas as características físicas dos painéis produzidos com o novo catalisador e uma solução de sulfato de amónio com ureia. Neste caso, o último apresentou uma melhor capacidade na redução do teor de formaldeído. Atar *et al.* (2014) refere num estudo similar, que a adição de ureia promove a diminuição das propriedades mecânicas dos painéis.

Considera-se ainda parte da estratégia de desenvolvimento de um catalisador, a regulação do tempo de vida útil do sistema adesivo e a reatividade deste, através da variação da concentração do catalisador na resina, bem como a alteração das proporções relativas dos constituintes do catalisador (Pizzi e Mittal, 2003).

A literatura menciona ainda outros fatores que influenciam o processo de cura da resina bem como a aderência desta às partículas de madeira, nomeadamente o pH do sistema adesivo (Park and Kang, 2006), a razão F/U da resina, o pH, o estado do catalisador e o modo de aplicação (em estado sólido, ou líquido), o teor de água e a espécie de madeira utilizada (Popović *et al.*, 2011; Xing *et al.*, 2004; Stefke and Dunky, 2006), as condições de prensagem, o tempo e a temperatura de prensagem (Siimer, 2003; Chen and Xiao, 2017).

2.3 Painéis de derivados de madeira

Os painéis de derivados de madeira definem um vasto conjunto de produtos, formados a partir de materiais de madeira (tais como; fibras, partículas longas, folha de madeira, e serrim) combinados com um sistema de adesivo sintético, que sofre um processo de prensagem a temperaturas elevadas. Este processo promove a formação de ligações entre todos os intervenientes (Irle *et al.*, 2010).

Esta designação compreende produtos como painéis de aglomerado de partículas de madeira (PB), painéis de contraplacados (PW), painéis aglomerado de fibras obtido por via seca (MDF, do inglês *Medium Density Fiberboard*), painéis aglomerado de fibras obtido por via húmida, como painéis de aglomerado de fibras brando (SB, do inglês *SoftBoard*), painéis de aglomerado de fibras duro (HB, do inglês *HardBoard*), e painéis de aglomerado de partículas longas e orientadas (OSB, do inglês *Oriented Strand Board*) (*Types of Wood-Based Panels and their Economic Impact - European Panel Federation*, 2018).

Os PB são compostos geralmente por 3 camadas, onde as partículas da camada interna possuem usualmente um tamanho maior do que as das camadas externas; partículas longas conferem melhores propriedades mecânicas, nomeadamente na adesão, enquanto as partículas mais pequenas permitem uma maior homogeneidade (Irle *et al.*, 2010). O teor de água da mistura das partículas é um dos parâmetros com maior relevância no decorrer do processo de prensagem. Usualmente as partículas das camadas externa apresentam um nível de humidade superior ao da camada interna. Durante a prensagem a quente, um gradiente de pressão de vapor de água é formado e flui do exterior para o interior do painel, conduzindo o calor ao interior do painel. A transferência de calor induz a reação de cura no interior do painel. De outra forma, a má condutividade do aglomerado de partículas de madeira retardaria o processo de cura no interior do painel (Carvalho *et al.*, 2010).

O tempo de prensagem aplicado deverá contemplar o tempo relativo à transferência de calor por condução e convecção até à camada interna, bem como o tempo referente ao processo de cura da resina no interior do painel. Após a abertura da prensa, ocorre a descompressão do painel. Este fenómeno permite a libertação o vapor de água em excesso, bem como outros compostos voláteis (incluindo o formaldeído não reagido). Consequentemente, observa-se uma ligeira expansão do painel (*spring back*), fenómeno intrinsecamente relacionado com o grau de cura da resina (Irle *et al.*, 2010).

O teor de água e o tempo de prensagem utilizado, deverão ser personalizados ao sistema adesivo utilizado. Caso contrário, a adição excessiva de água, resulta na saturação do interior do painel, levando à degradação da resina mesmo após o processo de cura (Niemz, 2010).

Relativamente à matéria prima utilizadas na produção de PB, esta compreende não só madeira sob a forma de rolaria, estilha ou serrim como também, subprodutos da indústria de primeira e segunda transformação e madeira reciclada. Estes materiais são armazenados e selecionados por espécies e tamanho sendo, se necessário, triturados de forma a atingir o tamanho adequado. Após nova diferenciação, as partículas sofrem um processo de secagem até atingirem o nível de humidade desejado, usualmente um teor entre 2 % e 8 %. Finalizada esta etapa, as partículas são misturadas com a resina e outros aditivos (endurecedor, agente hidrofóbico, agente retardante do fogo, ente outros) num processo contínuo. Os aditivos podem ser previamente adicionados à resina ou aplicados diretamente nas partículas de madeira (Irle *et al.*, 2010).

O tipo de resina usada depende das características que se pretendem obter no produto final. Usualmente é utilizada a UF ou MUF. A razão entre resina e madeira utilizada é baseada no teor de sólidos e na massa seca das partículas de madeira.

Após a mistura mecânica das partículas com o sistema adesivo, o material segue num sistema contínuo de formação e disposição das camadas que compõe o painel. Segue-se a prensagem a quente usando pressões entre os 2 MPa e os 3 MPa e temperaturas entre os 140 °C e 220 °C.

Terminado o ciclo de prensagem, os painéis são arrefecidos e efetuados os acabamentos, em que as superfícies são lixadas, e os painéis cortados à medida desejada. (Irle *et al.*, 2010).

2.4 Classificação dos PB

Os painéis de aglomerado de partículas de madeira podem ser caracterizados por diversos testes e métodos. Estes permitem o reconhecimento e classificação por parte das organizações internacionais e regionais tais Comité Europeu Normalização (CEN, do inglês *European Committee for Standardization*), a Sociedade Americana para Testes e Materiais (ASTM, do inglês *American Standard for Testing and Materials*), Padrões Industriais Japoneses (JIS, do

inglês *Japanese Industrial Standards*). Cada organização define diferentes testes e condições experimentais para avaliar uma propriedade.

Neste trabalho foram avaliadas as propriedades físico-mecânicas padronizadas pelas normas portuguesas, que vão ao encontro das estabelecidas a nível europeu.

A norma NP EN 312:2017 classifica os painéis de aglomerado de madeira em diferentes classes, de acordo com a finalidade do produto, diferenciando-os através de requisitos gerais. A classificação é nomeada de P1 a P7. Neste projeto, pretende-se que os painéis respeitem os parâmetros relativos à produção de um painel da classe P2 - “Placas para aplicações interiores, (incluindo mobiliário), utilizadas em ambiente seco”. Considera-se ambiente seco uma humidade relativa do ar circundante inferior a 65 % a uma temperatura de 20 °C.

Relativamente ao teor de formaldeído emitido, os painéis são classificáveis como E1 e E2. O teor de formaldeído é restringido a valores inferiores a 8 mg por 100 g de placa seca anidra, no primeiro caso, e valores que se encontrem no intervalo de 8 a 30 mg por 100 g de placa seca anidra, no segundo.

As normas estabelecidas pela agência governamental californiana para a qualidade do ar (CARB, do inglês *California Air Resources Board*), são tidas em conta, aquando a produção de painéis com um sistema adesivo com baixo teor de formaldeído. A norma CARB II admite um valor máximo de 5,6 mg por 100 g de placa seca anidra.

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

As resinas ureia-formaldeído utilizadas na produção de painéis de aglomerado de partículas de madeira, A, B e C, foram fornecidas pela EuroResinas—Indústrias Químicas, S.A. (Sines, Portugal). As resinas A e B são utilizadas para a produção de painéis PB classe E1 e a grande diferença entre elas reside na razão molar F/U final, que varia entre 1,1 e 1,2 no caso da resina A e 0,9 e 1,0 no caso da resina B. Por outro lado, a resina C é utilizada na produção de PB CARB II e tem como principais características a sua baixa razão molar F/U (entre 0,9 e 1,0) e a incorporação em baixas percentagens de uma amina diferente da ureia.

As partículas de madeira, a parafina e uma solução de sulfato de amónio (SA) 30 % (m/m) foram gentilmente cedidas pela Sonae Arauco Portugal (Oliveira do Hospital, Portugal). O catalisador SA apresenta-se como catalisador padrão, servindo como base de comparação para os catalisadores testados.

O catalisador comercial P foi fornecido pela Planatol GmbH (Rohrdorf, Alemanha). A sua composição é desconhecida e as únicas informações associadas ao produto sugeriam ser um catalisador para resinas UF com baixa razão molar F/U com aplicação em derivados de madeira.

Tendo em conta a variabilidade das problemáticas que o projeto pretendia abordar consideraram-se ainda alguns catalisadores sugeridos na literatura, com o intuito de responder a alguns dos desafios apresentados pela indústria.

Relativamente à necessidade de tornar o processo de cura mais rápido (atendendo à diminuição da temperatura no período do inverno) consideraram-se as soluções com razão molar 1:1 de sulfato de amónio e ácido cítrico (AC); sulfato de amónio e ácido oxálico (OX).

Para os problemas associados ao processo de pré-cura observado no período de verão, consideraram-se as soluções de fração molar 1:1 de sulfato de amónio e borato de sódio (B) 1:1; sulfato de amónio e hexamina (HX).

Relativamente à capacidade de mitigar as emissões de formaldeído, as soluções de ureia-nitrato de amónio com frações mássicas de 30 % e 80 % (UAN30 e UAN80) foram selecionadas.

Contudo, devido à indisponibilidade de alguns reagentes e o curto período disponível para a realização deste projeto, apenas foram testados os catalisadores UAN30 e UAN80, OX, AC, SA e P.

Pelos mesmos motivos e considerando as necessidades da empresa em que o projeto foi desenvolvido, foram apenas produzidos painéis com os catalisadores SA, P e AC.

3.2 Caracterização do sistema adesivo

3.2.1 Curvas de Catálise

A quantidade ideal de endurecedor a utilizar na cura de uma resina é determinada através da curva de catálise. Esta é obtida através da medição da reatividade relativa a uma gama de fração mássica de determinado endurecedor atuando sobre determinada resina.

O procedimento para a determinação da reatividade inicia-se com a adição de uma determinada quantidade de catalisador (calculada com base nos teores de sólidos da resina e da solução de catalisador) a 50 g de resina. Uma amostra de 250 µL é extraída e inserida num tubo de ensaio, o qual é imerso num banho de água a temperatura de 100 °C. A agitação da mistura é promovida manualmente e o tempo é cronometrado até a início da reação da resina (este fenómeno é verificado pela formação de um aspeto raiado nos tubos de ensaio). Cada reatividade foi determinada através da realização de três ensaios.

As curvas de catálise das resinas A e B com os catalisadores SA, AC, P foram determinadas. Obtiveram-se ainda as curvas de catálise da resina C com SA e P.

A gama de frações mássicas de catalisador utilizada é adaptada a cada sistema adesivo, tendo em conta a reatividade do mesmo.

3.2.2 Tempo de vida útil

Amostras de 100 g de resinas A foram catalisadas por ação dos catalisadores SA, AC e P, mantendo as amostras a temperaturas de 20 °C, 30 °C e 40 °C. A viscosidade foi medida utilizando um viscosímetro (Brookfield DV-III Ultra spindle 62, a 60 rpm) em intervalos de 5 minutos, durante o período de 1 hora.

3.3 Produção de PB

O processo de produção de painéis de aglomerado de partículas de madeira inicia-se com a preparação do sistema adesivo, este é essencialmente composto por resina, endurecedor e agente hidrofóbico (parafina). Dependendo do teor de água das partículas de madeira é adicionada água.

As partículas de madeira são misturadas com a solução adesiva numa encoladora piloto. A adição da solução adesiva é efetuada através de injetores associados a um sistema de ar comprimido que se encontram instalados na encoladora. Desta forma, é possível uma maior dispersão da solução adesiva, garantindo uma distribuição mais homogénea do adesivo nas partículas de madeira. A mistura é promovida durante um período de 5 minutos após a adição completa do sistema adesivo.

As camadas interna e externa são encoladas separadamente, uma vez que as características de granulometria da partícula, teor de água e sistema adesivo são diferentes.

Após a encolagem das duas camadas, procede-se à formação manual do painel. Este é composto por três camadas, cuja massa é distribuída da seguinte forma: 20 % para a camada superior externa, 62 % para a camada interna e 18 % para a camada inferior externa. As camadas são dispostas numa forma de alumínio deformável com dimensões 220 mm x 220 mm x 80 mm. Após a adição de cada camada é efetuada uma pré-prensagem manual de forma a garantir uma distribuição o mais uniforme e compacta possível.

O teor de água é determinado antes e depois de efetuar a encolagem usando uma balança de humidades, uma vez que a água tem um impacto significativo na adesão da resina às partículas de madeira

Por fim, é efetuada a prensagem do painel numa prensa de pratos quentes. Neste equipamento são estabelecidos como parâmetros a temperatura de prensagem a 190 °C, espessura dos painéis de 16 mm e o tempo de prensagem. A espessura dos painéis é fixada através da utilização de calços metálicos.

Foram produzidos 6 painéis para cada sistema adesivo onde 3 foram prensados durante 90 s, e os restantes 3 durante 120 s.

Os painéis produzidos são arrefecidos à temperatura ambiente e posteriormente lixados e cortados com dimensões de 50 mm x 50 mm. O corte dos provetes é realizado no Instituto Politécnico de Viseu (IPV).

3.4 Caracterização dos PB

Os painéis são testados de acordo com as normas europeias estabelecidas, sendo que todos os métodos executados referem a utilização de provetes de painel com dimensões 50 mm x 50 mm, como indicado na norma NP EN 326-1:2002.

Pretende-se que os painéis produzidos satisfaçam os requisitos apresentados na norma NP EN 312:2017 relativos à produção de painéis do tipo P2 e sejam compreendidos nas classes E1 e CARB II, conforme o sistema adesivo empregue.

De cada painel produzido, é considerado apenas um provete para a medição de uma dada propriedade. Tendo em conta que são produzidos conjuntos de 3 painéis com as mesmas características e sob as mesmas condições, é considerado como representativo de cada conjunto, a média aritmética dos valores obtidos para determinada propriedade.

3.4.1 Teor de água

A norma portuguesa NP EN 322:2002 estabelece como teor de água a percentagem da razão entre a massa de água perdida pelo provete, sujeito a um processo de secagem a $(103 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e a massa do provete seco. Considera-se massa constante quando os resultados de duas pesagens sucessivas, efetuadas com pelo menos 6 horas de intervalo não diferem mais de 0,1 % em relação à massa do provete. A equação que se segue (Equação 3.1) demonstra a relação mencionada, onde H é o teor de água (em percentagem, %), m_H representa a massa inicial do provete, ao passo que a massa do provete após secagem (em g) é simbolizada por m_s . Ambas as massas são expressas em gramas.

De salientar ainda, que a norma só pode ser aplicada para provetes com massa mínima de 20 g.

$$H = \frac{(m_H - m_s)}{m_s} \times 100 \quad \text{Equação 3.1}$$

3.4.2 Massa volúmica

Segundo a norma portuguesa NP EN 323:2002, a massa volúmica de um painel é determinada pela razão entre a massa do provete e o volume desta. A massa volúmica, ρ , de cada provete em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, é descrita pela equação 3.2, onde m corresponde à massa do provete (em kg) e b_1 , b_2 e t correspondem às dimensões (em m) do provete.

$$\rho = \frac{m}{b_1 \cdot b_2 \cdot t} \quad \text{Equação 3.2}$$

De salientar ainda, que a norma NP EN 312:2017 relativa aos requisitos gerais para todos os tipos de placas, indica que a tolerância da massa volúmica média no interior da placa admitida é de $\pm 10\%$.

3.4.3 Resistência interna do PB

Segundo a norma portuguesa NP EN 319:2002 indica, para determinar a resistência das ligações internas do painel ou resistência à tração perpendicular às faces, é aplicada uma força de tração a velocidade constante a um provete, até que ocorra a rotura deste. A resistência interna é determinada através da razão entre a carga máxima e a área da superfície em que a força é aplicada. A equação 3.2 exprime a relação mencionada, sendo f_t a resistência interna (em $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$); $F_{m\acute{a}x}$ corresponde à carga de rotura (em N) e as dimensões de comprimento e largura (em m) do provete são representadas por a e b .

$$f_t = \frac{F_{m\acute{a}x}}{a \cdot b} \quad \text{Equação 3.3}$$

A força é aplicada a uma velocidade constante $1 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, de forma a que a rotura seja atingida em $(60 \pm 30) \text{ s}$.

3.4.4 Inchamento em espessura

O inchamento em espessura de um painel de madeira é descrito na norma portuguesa NP EN 317:2002. O teste para a determinação desta propriedade consiste na medição do provete antes e depois deste ser imerso completamente em água a uma temperatura de $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ durante 24 h.

O inchamento em espessura de cada provete é expresso como a percentagem da variação da espessura do provete em função da espessura original. A equação 3.3 apresenta essa relação, em que G_t , é inchamento em espessura de cada provete em percentagem, t_1 e t_2 são as espessuras inicial e final em mm, respetivamente.

$$G_t = \frac{t_2 - t_1}{t_1} \times 100 \quad \text{Equação 3.4}$$

3.4.5 Teor de formaldeído

O método de extração ou método do perforador é utilizado na determinação do teor de formaldeído e encontra-se descrito na norma NP EN ISO 12460-5:2017. Este método permite determinar a massa de formaldeído (em mg) por 100 g de placa seca anidra.

A *Figura 3.1* ilustra a estrutura do aparelho utilizado no método do perforador. Ao longo da descrição do método são referenciados os números que permitem a correspondência entre a ilustração do componente do aparelho e a respetiva legenda.

Inicialmente, um volume de 1200 ml de água destilada é introduzido no corpo do perforador (n.º 5).

No balão de fundo redondo (n.º 9) é introduzida uma amostra de 110 g de pequenos provetes retirados da placa a analisar e são imersos em 600 ml de tolueno. O balão é acoplado ao fundo do perforador.

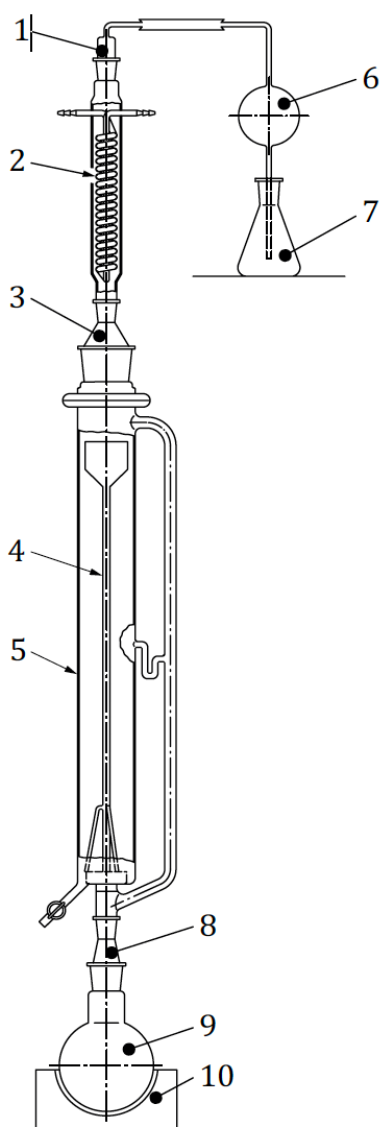
O aquecimento do balão é promovido ao longo de 2 horas. Durante este período o tolueno entra em ebulição e arrasta o formaldeído presente nos provetes de PB, a condensação do fluído é promovida pelo sistema de refrigeração incorporado no topo do aparelho (n.º 2). O tolueno deve refluir regularmente à velocidade de 70 a 90 gotas por minutos.

O condensado desce ao tubo central do perforador e atravessa a placa de vidro porosa (n.º 4) que se encontra no fim do perforador. Ao atravessar esta placa porosa são formadas bolhas de fluído que ascendem ao longo da coluna de água. Este processo, permite que o formaldeído se dissolva na água, ao passo que o tolueno ascende até ao topo da coluna de água, formando uma nova fase.

Procede-se ao arrefecimento do sistema à temperatura ambiente durante aproximadamente 1 h. Após este período, a água contida no perforador é recolhida, através da torneira, para um

balão volumétrico de 2 000 mL. O tolueno é removido, e o corpo do perforador é enxaguado duas vezes com 200 mL de água destilada, sendo esta recolhida para o balão volumétrico.

A água contida no balão do dispositivo de absorção de gases (n.ºs 1, 6 e 7) é também recolhido. O volume de 2 000 ml é perfeito com água destilada.



- 1- Adaptador cónico 29/32
- 2- Refrigerador de serpentina de Dimroth
- 3- Adaptador cónico 45/40 a 71/51
- 4- Placa de vidro poroso
- 5- Perforador
- 6- (Duplo) tubo de segurança
- 7- Frasco de absorção de 250 ml
- 8- Adaptador cónico 29/32 a 45/40
- 9- Balão de fundo redondo 1000 ml com gargalo esmerilado 45/40
- 10- Manta de aquecimento

Figura 3.1 Constituição do aparelho utilizado no método de extração (método do perforador) e respetiva legenda. Adaptado de NP EN ISO 12460-5:2017

O teor de formaldeído do extrato aquoso é determinado por fotometria, utilizando o método da acetilacetona. Este método baseia-se na reação de Hantzsch, reação muito específica do formaldeído.

Extraem-se 10 mL da solução aquosa com formaldeído, adicionam-se 10 mL de uma solução de acetilacetona e o mesmo volume de uma solução de acetato de amônio. A solução é inserida num balão volumétrico de 50 mL.

A reação de Hanstzch ocorre, uma vez que o formaldeído presente no extrato aquoso reage com iões de amônio e a solução aquosa de acetilacetona formando 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (DDL). Este composto de cor amarela tem uma máxima absorção a 412 nm.

A reação é desencadeada levando a mistura a uma temperatura de 60 °C durante um período de 10 minutos. A solução é arrefecida durante 1 h na ausência total de luz.

A absorvância das amostras é lida a 412 nm sendo os valores obtidos convertidos para massa de formaldeído (em mg) por 100 g de painel de aglomerado de partículas de madeira através de uma reta de calibração estabelecida previamente.

Este método aplica-se quando o teor de água (H) do painel é de 6,5 %. No caso de o valor de teor de água apresentado se encontrar compreendido no intervalo de $3 \% \leq H \leq 10 \%$, o valor obtido desta análise é multiplicado pelo fator de correção F, expresso na equação 3.5.

$$F = 0,133 \times H + 1,86 \qquad \text{Equação 3.5}$$

4 Resultados e Discussão

O desenvolvimento de um catalisador requer a ponderação de diversos parâmetros, nomeadamente o tipo de catalisador, a concentração relativa dos seus componentes, a fração mássica aplicada à mistura adesiva e ainda o modo de aplicação do mesmo.

4.1 Reatividade do adesivo

De forma a caracterizar os catalisadores testados foram determinados os seus valores de pH a uma temperatura de 20 °C. Os valores de pH dos catalisadores SA, P, AC, OX, UAN30 e UAN80 são 6,90, 0,20, 1,76, 1,23, 7,06 e 6,99 respetivamente.

Os catalisadores testados (P, AC e OX), apresentam valores de pH consideravelmente mais baixos que o apresentado pelo catalisador convencional SA. Ao passo que, os catalisadores UAN30 e UAN80 apresentam valores similares ao catalisador convencional.

De forma a determinar a fração mássica ideal de catalisador para o processo de cura das resinas A, B e C, realizaram-se vários ensaios de determinação da reatividade com várias frações mássicas de catalisador. As resinas testadas apresentam razões F/U diferentes, pelo que as reatividades dos sistemas adesivos que constituem serão diferentes.

A gama de frações mássicas escolhida varia conforme o sistema adesivo, nomeadamente o tipo de catalisador e resina. A relação entre os valores de reatividade cronometrados e a fração mássica de catalisador utilizado permite delinear a curva de catálise e determinar a fração mássica mínima necessária para se obter uma cura adequada da resina.

Em contexto industrial a prensagem é contínua, a velocidade da linha é ajustada pelos operadores, de forma a que a espessura do colchão se encontre dentro dos parâmetros desejados. Usualmente, o tempo de prensagem de um PB aproxima-se de um valor de 90 s. A prensagem feita no laboratório é um processo *batch* e o tempo de prensagem é fixo neste valor.

As frações mássicas de catalisador selecionadas devem conduzir a uma reatividade de, no máximo, 60 s. A diferença entre os tempos apresentados reserva-se ao desenvolvimento dos fenómenos de transferência de calor, de forma a assegurar que todo o painel atinja a temperatura ideal de cura da resina. O tempo de prensagem deve compreender o tempo de aquecimento e o tempo de cura do sistema adesivo na camada interna do painel.

A seleção do sistema adesivo, depende ainda da camada do painel onde se pretende aplicar, devendo o sistema adesivo da camada interna mais reativo do que o da externa.

Os gráficos da *Figura 4.1* e *Figura 4.2* apresentam as curvas de catálise referentes aos catalisadores SA e P respectivamente, atuando sobre as resinas A, B e C. Os gráficos das *Figura 4.3*, *Figura 4.4*, *Figura 4.5* e *Figura 4.6* apresentam as curvas de catálise do catalisador AC, OX, UAN30 e UAN80, atuando sobre as resinas A e B.

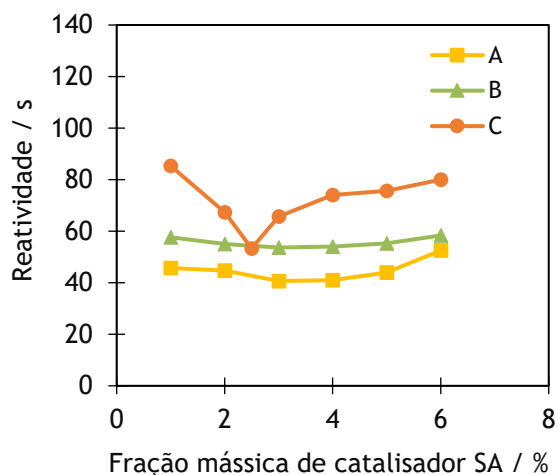


Figura 4.1 Curvas de catálise das resinas A, B e C com o catalisador SA

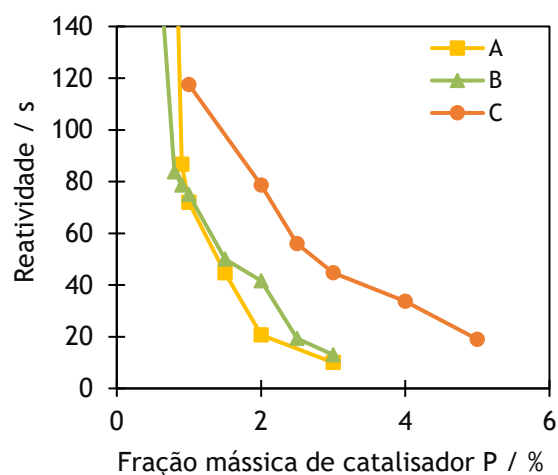


Figura 4.2 Curvas de catálise das resinas A, B e C com o catalisador P

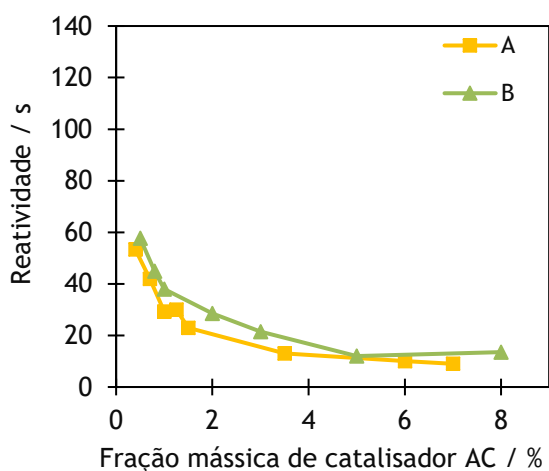


Figura 4.3 Curvas de catálise das resinas A, B com o catalisador AC

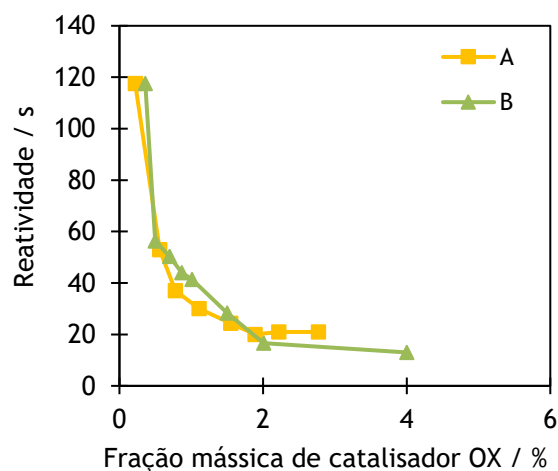


Figura 4.4 Curvas de catálise das resinas A, B com o catalisador OX

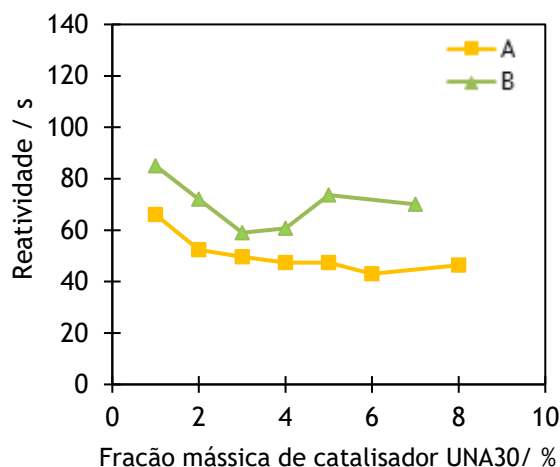


Figura 4.5 Curvas de catálise das resinas A, B com o catalisador UAN30

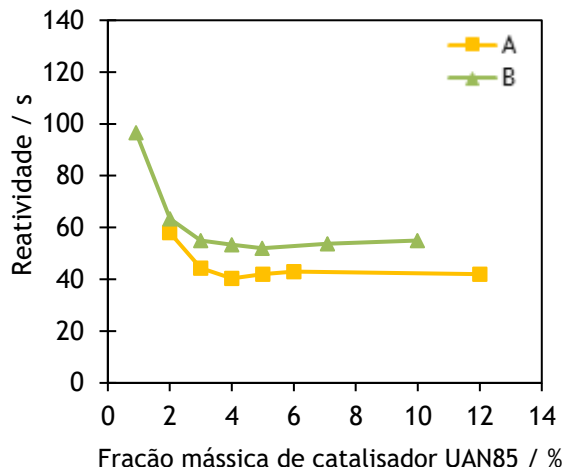


Figura 4.6 Curvas de catálise das resinas A, B com o catalisador UAN80

Relativamente à reatividade das resinas verifica-se que, independentemente do tipo de catalisador utilizado, a resina A é a mais reativa, seguida da resina B e da resina C. Isto é, para uma dada fração mássica de catalisador verifica-se que o tempo decorrido até desencadear a reação de cura é menor (reatividade) para a resina A do que para as restantes. Este fenómeno é esperado quando se utilizam os catalisadores SA, UAN30 e UAN80 uma vez que a sua ação como catalisador depende do formaldeído livre presente na mistura.

Diferentes catalisadores desencadeiam mecanismos de reação diferentes durante o processo de cura da resina. A composição do catalisador P é desconhecida, no entanto, tendo em conta o seu carácter extremamente ácido supõe-se que a disponibilidade de formaldeído livre na resina não tivesse um impacto significativo na sua cura. Contudo, comparando a curva de catálise da resina C com as das resinas A e B, verifica-se que a reatividade da primeira é muito menor que as restantes. Desta forma, não é possível concluir que a ação do catalisador comercial P seja completamente independente da presença de formaldeído no meio, não assegurando que este seja o mais eficiente para resinas com razão F/U mais baixas.

Observando os gráficos da *Figura 4.1*, da *Figura 4.5* e da *Figura 4.6*, as curvas delineadas, mais ou menos acentuadas, apresentam um ponto mínimo que indica o valor ótimo de fração mássica de catalisador a utilizar. A razão pela qual o aumento de fração mássica de catalisador não confere uma diminuição direta da reatividade observada, deve-se ao facto de simultaneamente se introduzir no sistema uma maior quantidade de água (os catalisadores mencionados são soluções aquosas). A diluição do sistema provoca a diminuição da viscosidade da resina - o afastamento físico das cadeias poliméricas retarda o seu processo de reticulação. Para além disso, a energia fornecida ao sistema será despendida na evaporação da água antes da reação iniciar.

Verifica-se que a fração mássica ideal de **catalisador SA**, atuando sobre a resina A é 3,0 % o que corresponde a um valor de reatividade de 41 s. No caso da resina B, a mesma fração mássica se destaca, correspondendo a uma reatividade de 54 s. A resina C apresenta menor reatividade quando a mistura contém uma fração mássica de 2,5 % de SA.

Como a resina B é utilizada apenas para a camada externa do painel é possível admitir valores de reatividade mais elevados, neste caso, são admitidos os tempos de 58 s e 55 s que resultam da aplicação das frações mássicas de SA de 1,0 % e 2,0 %, respetivamente.

Relativamente ao **catalisador P**, cujos resultados podem ser observados na *Figura 4.2*, verifica-se que aplicando frações mássicas de catalisador superiores a 3,0 % a reação de cura ocorre imediatamente. Observou-se ainda para estas condições, um aumento da temperatura da mistura. No extremo oposto verifica-se que a adição de 0,8 % de P às resinas A,B e C, apresenta valores de reatividade superiores a 120 s, não sendo desta forma adequados.

Tendo em conta que um dos objetivos deste trabalho é desenvolver um sistema adesivo mais reativo, as frações mássicas de catalisador P consideradas são 1,5 %, 2,0 % e 3,0 % para as quais se observam os valores de reatividade de 45 s, 21 s e 10 s, respetivamente. Relativamente à resina B consideram-se como valores óptimos as frações mássicas de catalisador de 1.0 %, 1.5 % e 2.0 %, com valores de reatividade de 75 s, 50 s e 42 s, respetivamente. A resina C apresenta valores de reatividade satisfatórios para frações mássicas de catalisador 3,0 %, 2,0 % e 2,5 %.

No caso da aplicação do **catalisador AC**, verifica-se que, para a resina A as concentrações 1,5 %, 2,0 % e 3,0 % apresentam valores de reatividade de 42 s, 30 s e 23 s. A resina B com frações mássicas de catalisador de 1,0 %, 1,5 %, 2,0 % apresenta valores de reatividade de 38 s, 29 s e 22 s, respetivamente.

A *Figura 4.4*, referente ao **catalisador OX**, indica que quando aplicadas frações mássicas de 0.5 % e 0.85 % de catalisador à resina A, os valores de reatividade obtidos são de 30 s e 20 s respetivamente. Na resina B, uma adição de fração mássica 1,5 % de OX desencadeia uma reatividade de 27 s. Verifica-se que comparativamente ao catalisador AC, o catalisador OX forma sistemas adesivos mais reativos.

A aplicação de **UAN30** e **UAN80**, *Figura 4.5* e *Figura 4.6*, conclui-se que os valores óptimos de fração mássica de catalisador aplicados à resina A, são 6,0 % e 3,0 % respetivamente. Relativamente à resina B, frações mássicas de 3,0 % e 4,0 % conduzem a valores de reatividade de 59 s e 52 s. O aumento da concentração deste componente, favorece a reatividade dos sistemas. Constatam-se ainda que as reatividades destes sistemas, são semelhantes às obtidas pelo catalisador convencional SA.

De uma forma geral, para as mesmas frações mássicas de catalisador e resina, é possível observar que a aplicação de P, AC e OX permite obter valores de reatividade menores que os

obtidos por SA. Este facto é expectável uma vez que P, AC e OX possuem um carácter mais ácido que SA.

4.2 Tempo de vida útil do sistema adesivo

Define-se como tempo de vida útil do sistema adesivo o período que decorre desde o momento em que é efetuada a mistura da resina com o catalisador até ao momento em que o adesivo atinge um valor de viscosidade demasiado elevado, tornando a sua aplicação inviável.

Do ponto de vista da produção de PB, o tempo de vida útil de um sistema adesivo deve, no mínimo, contemplar o período que decorre desde o momento em que a mistura é produzida e aplicada às partículas de madeira até à prensagem do painel.

Tendo em conta que o principal fator que influencia o tempo de vida útil de um sistema adesivo é a temperatura a que este se encontra. A variação da temperatura ambiente ao longo do ano terá um grande impacto na temperatura das partículas de madeira e consequentemente no desencadear do processo de pré-cura da resina. Assim, é essencial assegurar que os catalisadores estudados proporcionem um tempo de vida útil adequado à sua utilização em contexto industrial. Em suma, é desejável que o tempo de vida útil apresentado pelo sistema adesivo seja superior a 1 hora e independente da temperatura ambiente.

A *Tabela 4.1* apresenta o tempo de vida útil obtido para os sistemas adesivos constituídos por resina A e dada fração mássica de catalisador, sobre condições de temperatura de 20 °C, 30 °C, 40 °C.

Tabela 4.1 Tempo de vida útil em minutos dos sistemas adesivos compostos por resina A e diversas frações mássicas dos catalisadores SA, P e AC a temperaturas de 20 °C, 30 °C e 40 °C

Catalisador	SA			P			AC		
Fração mássica / %	1,5	2,0	3,0	1,5	2,0	3,0	1,5	2,0	3,0
Temperatura / °C	Tempo de vida útil / min								
20	60	60	60	50	20	<5	50	25	5
30	60	60	60	25	<5	<5	10	5	<5
40	50	50	50	5	<5	<5	5	<5	<5

De entre os sistemas adesivos apresentados, constata-se que os sistemas constituídos por SA, apresentam, independente da fração mássica utilizada, tempos de vida útil mais longos. Sobre condições de temperatura de 20 °C e 30 °C, o sistema mantém-se viável ao longo dos 60 minutos em que decorreu a experiência. Apenas a temperaturas de 40 °C o tempo de vida útil

do sistema reduz para 50 min. Este resultado vai de encontro ao esperado, uma vez que se trata de um catalisador latente. A sua ação como catalisador é potenciada pelo aumento da temperatura do sistema.

Os resultados de tempo de vida útil do catalisador comercial P diminuem com o aumento da temperatura e com o aumento da fração mássica de catalisador aplicada. A aplicação de 3,0 % de P apresenta uma cura praticamente imediata da resina. A uma temperatura de 20 °C, verifica-se que uma variação de 0,5 % de fração mássica de catalisador P (de 1,5 % para 2,0 %), promove a redução do tempo de vida útil em 60 %.

O sistema adesivo com catalisador AC quando sujeito a uma temperatura de 40 °C é inviabilizado. Verifica-se que a uma concentração de 1,5 % de AC, o aumento de temperatura de 20 °C para 30 °C, configura uma diminuição de 80 % no tempo de vida útil do sistema.

Verifica-se que efetivamente o catalisador SA utilizado industrialmente poderá sofrer um processo de pré-cura, caso a temperatura a que a mistura é exposta for superior a 40 °C, e o tempo de espera até à prensagem for superior a 50 min. Constata-se ainda que os catalisadores P e SA são bastante reativos, no entanto, extremamente suscetíveis às variações de temperatura e fração mássica de catalisador aplicada.

Como o projeto apresentado se realiza durante o período de inverno e a temperatura ambiente se encontra ligeiramente abaixo dos 20 °C, os problemas de pré-cura associados à variação de temperatura poderão não ser observados nos PB produzidos. Contudo, o tempo de vida útil reduzido associado aos sistemas com 3,0 % de P e AC, irá provocar problemas de obstrução dos injetores, aquando a produção dos PB.

4.3 Painéis de aglomerado de partículas

Com base nos dados obtidos pelas curvas de catálise, foram definidas as frações mássicas de catalisador a utilizar na produção de painéis de aglomerado de partículas de madeira. A *Tabela 4.2* apresenta a composição da mistura adesiva aplicada a cada camada, onde X representa o catalisador utilizado (SA, P e AC).

A quantidade de resina utilizada é calculada com base na massa anidra das partículas de madeira. Relativamente ao catalisador, a quantidade é calculada com base na massa de sólidos da resina.

Industrialmente, na produção de painéis E1, são utilizadas as resinas A e B sendo a primeira aplicada na camada interna e a segunda na camada externa, devido à maior reatividade da primeira. Os painéis CARB II tem como adesivo a resina C. Produziram-se painéis a 90 s e 120 s, de forma a compreender a influência do tempo de prensagem, na mistura adesiva estudada.

Tabela 4.2 Fração mássica de catalisador X aplicado nas camadas interna (CI) e externa (CE) dos PB produzidos

Painel	Fração mássica de catalisador X na CI e CE para os painéis E1	Painel	Fração mássica de catalisador X na CI e CE para os painéis E1
E1X1	CI: 1,5 % CE: 1,5 %	CARBX1	CI: 2,0 % CE: 1,0 %
E1X2	CI: 1,5 % CE: 2,0 %		
E1X3	CI: 2,0 % CE: 1,5 %	CARBX2	CI: 2,5 % CE: 1,0 %
E1X4	CI: 2,0 % CE: 2,0 %		
E1X5	CI: 3,0 % CE: 1,0 %		

A injeção de frações mássicas de 3,0 % de P, na maioria dos casos levou à obstrução dos injetores. De forma a contornar este problema, a resina foi injetada separadamente do catalisador. Apesar de ser uma técnica comumente utilizada na indústria, a sua aplicação à escala laboratorial poderá desencadear alguns problemas, nomeadamente quando são aplicadas pequenas quantidades de catalisador, a dispersão deste ao longo da resina poderá ser comprometida, implicando um processo de cura defeituoso.

4.3.1 Caracterização dos PB E1

De forma a compreender o comportamento do processo de cura dos catalisadores ao longo do tempo, produziram-se painéis com tempos de prensagem de 90 s e 120 s. Os painéis produzidos da classe E1, *Figura 4.7*, *Figura 4.8* e *Figura 4.9*, apresentam massas volúmicas de aproximadamente $650 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ que correspondem ao valor teórico esperado.

Observa-se que o aumento do tempo de prensagem promove o aumento da massa volúmica, sendo este efeito mais evidente nos painéis produzidos com o catalisador comercial P registando um aumento médio de 7 %. A aplicação de um tempo de prensagem mais longo (120 s) permite o desenvolvimento de uma cura insuficiente da camada interna

Quando são aplicados tempos de cura reduzidos (90 s), a formação de um gradiente de pressão de vapor de água que possibilita a transferência de calor por convecção até ao interior do painel não ocorre e consequentemente, o processo de cura da camada interna é comprometido. Devido às escassas ligações estabelecidas, observa-se um efeito de *spring back* mais intenso. O aumento do volume do painel, através da expansão em espessura do mesmo, conduz a valores de massa volúmica mais baixos.

Considerando a composição dos painéis e os resultados obtidos relativamente à massa volúmica, não é possível identificar uma relação entre estes e determinar um comportamento padrão.

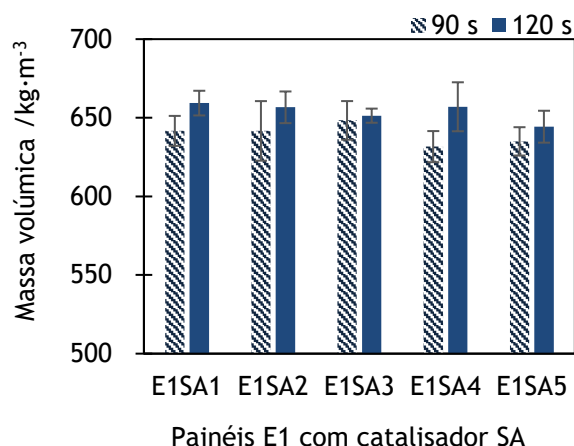


Figura 4.7 Massa volúmica dos PB E1 com catalisador SA, prensados a 90 s e 120 s.

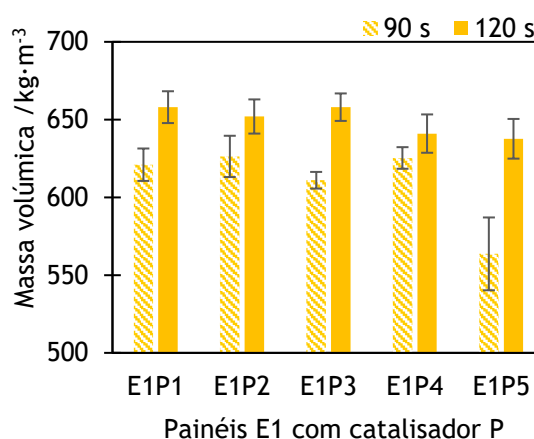


Figura 4.8 Massa volúmica dos PB E1 com catalisador P, prensados a 90 s e 120 s.

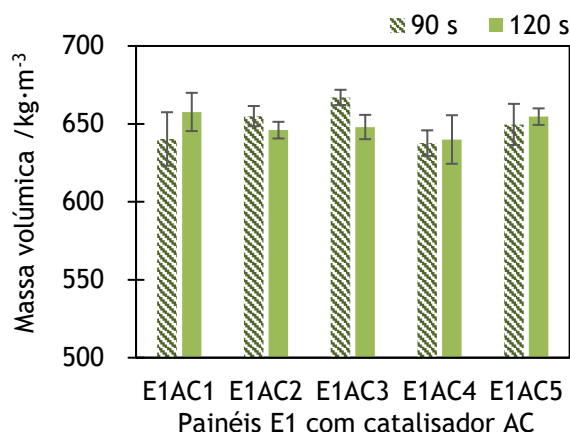


Figura 4.9 Massa volúmica dos PB E1 com catalisador AC, prensados a 90 s e 120 s.

Os gráficos das Figura 4.10, Figura 4.11 e Figura 4.12 apresentam os resultados da resistência interna obtidos para os vários painéis da classe E1 produzidos para os tempos de prensagem 90 s e 120 s. A resistência interna é um dos parâmetros mais importantes na avaliação de um painel e consequentemente na avaliação do sistema adesivo. Nos gráficos apresentados, a reta assinalada horizontalmente a vermelho indica o valor mínimo de resistência interna ($0,35 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$) admitido pela norma NP EN 312:2017, para que o painel seja classificado como P2. No que concerne aos painéis produzidos com o catalisador SA e P, Figura 4.10 e Figura 4.11, verifica-se que os valores médios de resistência interna obtidos para painéis com tempo de prensagem de 120 s são claramente superiores aos obtidos com 90 s.

No caso dos painéis produzidos com catalisador AC, Figura 4.12, verifica-se que em alguns casos (E1AC2 e E1AC3), os valores de resistência interna obtidos com tempo de prensagem de 90 s, são superiores aos obtidos com tempo de prensagem de 120 s. A literatura (Istek, A. e Sıradağ, H., 2013) sugere uma relação direta entre os valores de resistência interna e os valores de massa

volúmica. Quando se observa os valores de massa volúmica para estes mesmos painéis (*Figura 4.9*), verifica-se que, quando prensados a 90 s os seus valores de massa volúmica eram mais elevados do que quando prensados a 120 s, justificando desta forma os valores de resistência interna obtidos.

Considerando novamente a *Figura 4.10*, seria de esperar que os painéis com concentração de catalisador mais elevada na camada interna conduzissem a valores de resistência interna mais elevados. No entanto, quando utilizado o catalisador SA, verifica-se que os painéis que obtiveram valores mais elevados de resistência interna são os produzidos com uma camada interna de 2,0 % e que os produzidos com 3,0 % apresentam valores menores. Constata-se ainda que apesar dos pares de painéis (E1SA1 e E1SA2) e (E1SA3 e E1SA4) serem constituídos pela mesma percentagem de catalisador na camada interna (SA 1,5 % e SA 2,0 % respetivamente), apresentam uma variação significativa nos valores obtidos.

Relativamente à *Figura 4.11*, constata-se que apenas os painéis produzidos com tempo de prensagem 120 s apresentam valores de resistência interna de acordo com a NP EN 312:2017, à exceção do painel E1P5. Como observado anteriormente, *Figura 4.8*, estes mesmo painéis apresentam valores de massa volúmica mais baixos, o que está intrinsecamente relacionado com os valores de resistência interna mais baixos. Visto que com uma maior compactação do painel é possível estabelecerem-se mais ligações entre o sistema adesivo e o material lenhocelulósico, o que posteriormente se traduz em valores de resistência interna mais elevados.

Ainda relativamente ao painel E1P5, infere-se que os resultados de resistência interna baixos (em ambos os tempos de prensagem) sejam o resultado de um processo de pré-cura onde ligações se terão estabelecido durante uma fase precoce da produção do painel e posteriormente deteriorado. Esta suposição é coerente com os resultados obtidos no subcapítulo anterior, relativo ao tempo de vida útil do sistema, onde se verificou que a 20 °C, o sistema adesivo aplicado na camada interna do painel sofre um processo de cura completo num intervalo inferior a 5 minutos.

Atentando apenas nos resultados obtidos para tempos de prensagem de 120 s, verifica-se que os painéis constituídos por 2,0 % de P na camada interna (E1P3 e E1P4) apresentam os valores mais elevados de resistência interna, no entanto, mesmo entre estes dois painéis existe alguma discrepância entre os valores obtidos, que se esperariam similares.

Relativamente à *Figura 4.12*, verifica-se que os valores obtidos são similares, no entanto os painéis produzidos com uma fração mássica de 3,0 % de catalisador na camada interna apresentam valores de resistência interna menores. Tal como no caso do catalisador P, *Figura 4.11*, considera-se que terá ocorrido um processo de pré-cura.

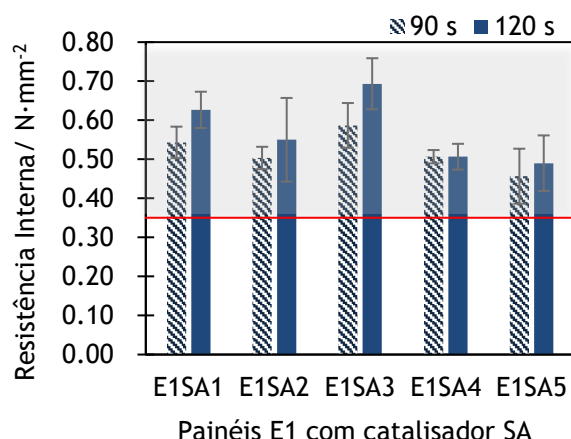


Figura 4.10 Resistência Interna dos PB E1 com catalisador SA, prensados a 90 s e 120 s

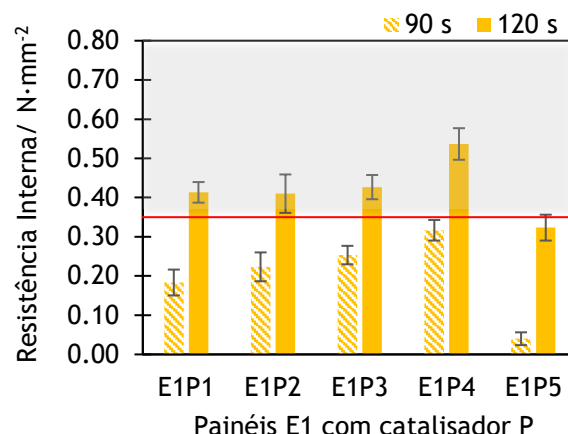


Figura 4.11 Resistência Interna dos PB E1 com catalisador P prensados a 90 s e 120 s

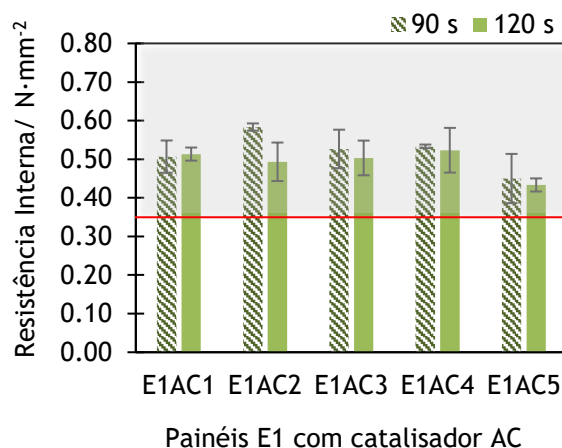


Figura 4.12 Resistência Interna dos PB E1 com catalisador AC, prensados a 90 s e 120 s

Os resultados referentes ao teor de água presente nos vários painéis da classe E1 produzidos com tempos de prensagem de 90 s e 120 s apresentam-se nas Figura 4.13, da Figura 4.14 da e Figura 4.15. Para que um painel seja classificado como P2, os valores obtidos para este parâmetro devem constar do intervalo [5 %, 13 %], sendo que o mesmo se encontra representado nos gráficos mencionados através das linhas vermelhas assinaladas horizontalmente.

Relativamente ao teor de água verifica-se que todos os painéis E1 produzidos respeitam os critérios da NP EN 312:2017, independentemente do tempo de prensagem e do tipo de catalisador utilizado.

Relativamente ao tempo de prensagem utilizado, observa-se em todos os casos uma ligeira diminuição de teor de água nos painéis produzidos com tempo de prensagem de 120 s. Apesar de ligeira, esta variação é coerente, uma vez que um maior tempo de prensagem possibilita a evaporação de uma maior quantidade de água presente nas partículas de madeira.

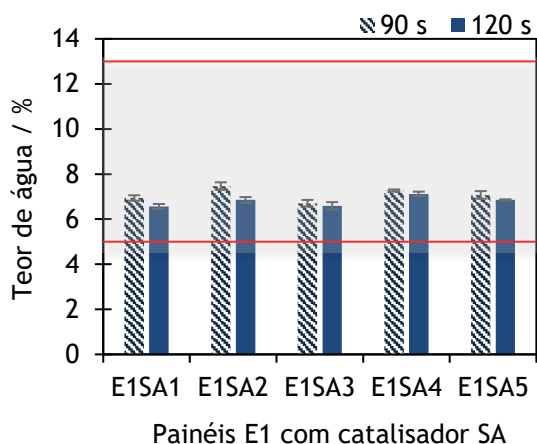


Figura 4.13 Teor de água dos PB E1 com catalisador SA, prensados a de 90 s e 120 s

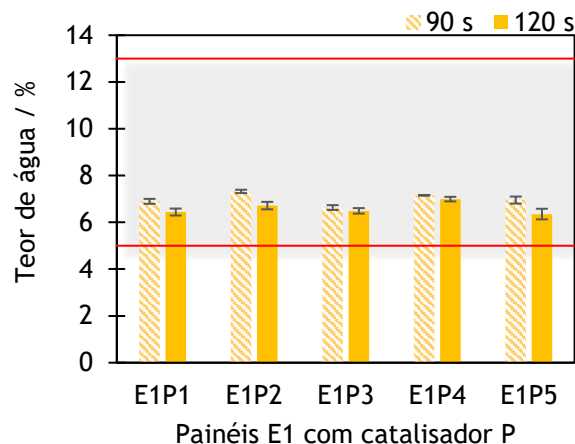


Figura 4.14 Teor de água dos PB E1 com catalisador P, prensados a 90 s e 120 s

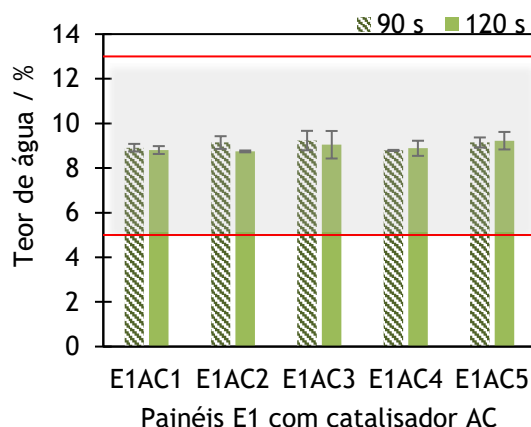


Figura 4.15 Teor de água dos PB E1 com catalisador AC, prensados a 90 s e 120 s

Relativamente ao tipo de catalisador utilizado, verifica-se que os valores obtidos nos painéis com SA e P são similares. Os painéis produzidos com catalisador AC apresentam valores de teor de água elevados (valor médio de 9,0 %), o que configura um aumento médio de cerca de 23 % comparativamente aos valores apresentados para os painéis produzidos com o catalisador convencional.

Durante o processo de cura, reações de condensação entre os oligómeros dispersos na mistura. Este processo liberta moléculas de água que se ligam aos poros das partículas de madeira. Tendo em conta os teores de água elevados nos painéis produzidos com AC, poderá inferir-se que a presença de ácido cítrico potencia estas reações de condensação da resina, bem como reações com a superfície das partículas de madeira.

Poderá ainda considerar-se que a libertação do vapor de água e outros gases voláteis do painel, após o processo de prensagem, não ocorreu eficientemente, ficando as moléculas de água retidas nos poros das partículas de madeira.

Os gráficos das *Figura 4.16*, *Figura 4.17* e *Figura 4.18* apresentam os resultados relativos ao inchamento em espessura dos vários painéis da classe E1 produzidos para os tempos de prensagem 90 s e 120 s. Apesar da NP EN 312:2017 não definir um valor de especificação para a classe P2, relativamente a esta propriedade, normas internas consideram como valor de referência para o inchamento em espessura um valor de 30 %.

Considerando os gráficos das figuras mencionados, verifica-se que quer o catalisador SA como AC apresentam para todos os casos, valores de inchamento em espessura iguais ou inferiores ao valor estipulado. Por outro lado, os resultados associados aos painéis produzidos com catalisador P, revelam valores superiores a esta referência.

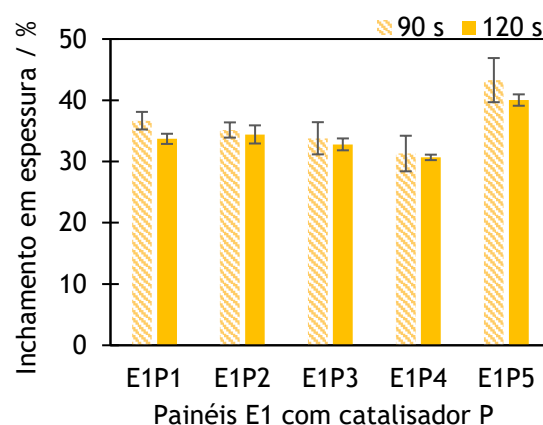
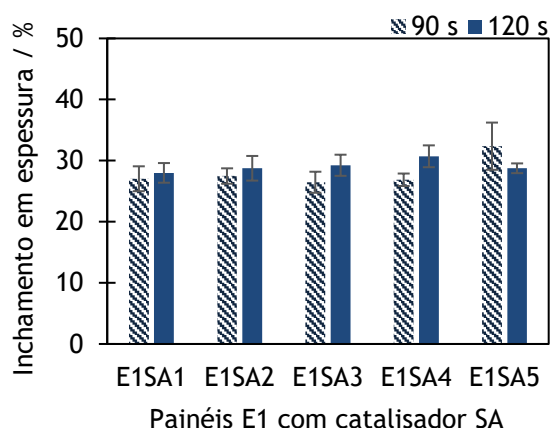


Figura 4.16 Inchamento em espessura dos PB E1 com catalisador SA, prensados a 90 s e 120 s *Figura 4.17* Inchamento em espessura dos PB E1 com catalisador P, prensados a 90 s e 120 s

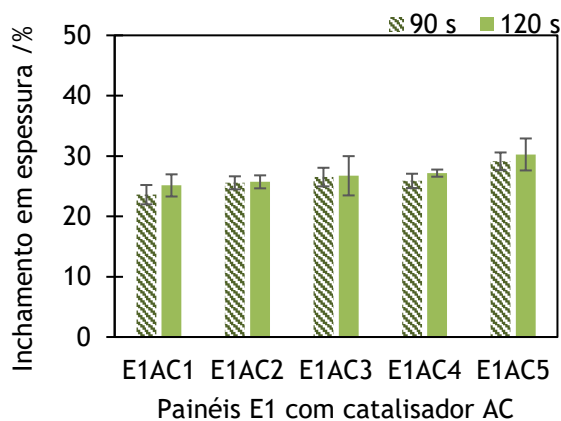


Figura 4.18 Inchamento em espessura dos PB E1 com catalisador AC, prensados a 90 s e 120 s

Relativamente aos painéis produzidos com catalisador P e com tempo de prensagem de 90 s, os valores mais elevados de inchamento em espessura são expectáveis, uma vez que estes mesmos painéis apresentam valores de resistência interna (*Figura 4.11*) e massa volúmica (*Figura 4.8*) abaixo dos valores de referência. Compreenda-se que um painel que apresente ligações fracas e uma menor compactação das partículas de madeira, forma um painel mais poroso, o que por

seguinte, facilita a entrada das moléculas de água para o mesmo, potenciando a deformação do painel e a rotura das ligações. Relativamente aos painéis produzidos com um tempo de prensagem de 120 s, estes apresentam um valor de inchamento do painel próximo do valor de referência.

Como foi demonstrado anteriormente, o painel mencionado, possui um valor de resistência interna abaixo do exigido pela norma associada, o que implica à partida, um processo de cura deficiente. Pode associar-se a uma cura ineficiente uma maior degradação do sistema adesivo o que favorece o fluxo de moléculas de água para o interior do painel.

Os gráficos da *Figura 4.19* e da *Figura 4.21* apresentam os valores de teor de formaldeído (mg / 100 g de placa seca anidra) relativos aos painéis produzidos com tempos de prensagem de 90 s e 120 s. No caso do gráfico da *Figura 4.20*, apenas são apresentados os resultados relativos aos painéis com tempos de prensagem de 120 s.

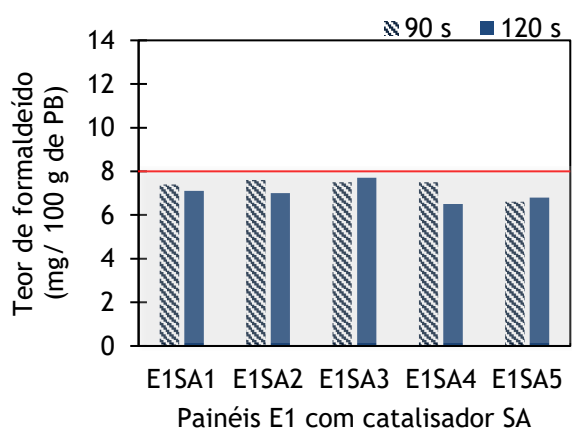


Figura 4.19 Teor de formaldeído (mg/100 g de placa seca anidra) dos PB E1 com catalisador SA, prensados a 90 s e 120 s

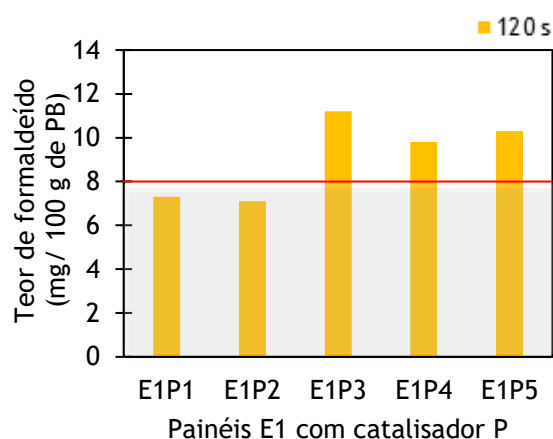


Figura 4.20 Teor de formaldeído (mg/100 g de placa seca anidra) dos PB E1 com catalisador P, prensados a 120 s

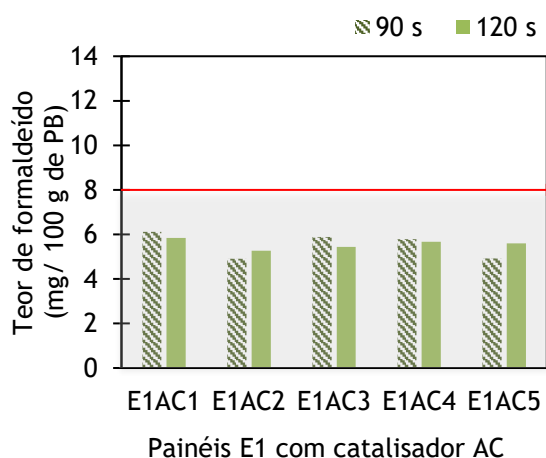


Figura 4.21 Teor de formaldeído (mg/100 g de placa seca anidra) dos PB E1 com catalisador AC, prensados a 90 s e 120 s

De salientar ainda, que nos gráficos apresentados a reta vermelha assinalada horizontalmente, indica o valor máximo (8 mg/ 100 g de placa seca anidra) de formaldeído admitido para que o painel seja classificado como E1.

Considerando os resultados relativos ao teor de formaldeído nos painéis produzidos com os catalisadores SA e AC, *Figura 4.19* e *Figura 4.21* respetivamente, verifica-se que todos se encontram dentro do limite estabelecido pela norma, sendo desta forma classificados como painéis do tipo E1. Observa-se ainda que para tempos de prensagem maiores são obtidos, usualmente, valores de teor de formaldeído menores. Com o aumento do tempo de prensagem, a possibilidade de ocorrer a reação entre o sulfato de amónio e o formaldeído livre é maior, o que terá posteriormente impacto no formaldeído livre no sistema.

Relativamente à fração mássica de catalisador aplicada, verifica-se que o painel E1SA5 com concentrações de catalisador na camada interna e externa de 3,0 % e 1,0 % respetivamente, apresenta o menor valor de teor de formaldeído. Efetivamente, é de esperar que com o aumento global de SA disponível, maior será a capacidade de captação do formaldeído livre. No entanto, apesar do painel E1SA5 corroborar esta ideia, a variação de quantidade de catalisador nos restantes painéis não apresenta uma tendência que permita assegurar que com o aumento da quantidade de catalisador SA ocorre a diminuição de formaldeído livre.

Considerando o gráfico da *Figura 4.20*, verifica-se que apenas os painéis produzidos com uma fração mássica de 1,5 % de catalisador P na camada interna cumprem os requisitos estabelecidos pela norma.

De salientar que, tratando-se de um catalisador comercial e desconhecendo-se a sua composição química não é possível inferir os mecanismos de reação desencadeados. No entanto, tendo em conta o carácter ácido do catalisador supõe-se que não efetue qualquer tipo de reação com o formaldeído livre. De um modo geral, seria de esperar que os valores de formaldeído fossem mais elevados que os dos restantes catalisadores, que possuem um componente captador de formaldeído (sulfato de amónio).

Com o aumento da fração de catalisador P aplicada verificam-se emissões de formaldeído mais elevadas. Uma das causas deste fenómeno poderá estar associada à degradação das partículas de madeira, promovida pelo carácter ácido do catalisador.

Relativamente à aplicação do catalisador AC, *Figura 4.21*, verifica-se que todos os painéis produzidos revelam valores de teor de formaldeído a baixo do limite máximo admitido. Maioritariamente, os painéis produzidos com tempo de prensagem de 120 s apresentam um teor de formaldeído menor. Constata-se que os resultados não apresentam uma relação direta entre a variação da fração mássica de catalisador e os valores de formaldeído obtido.

Os painéis produzidos com catalisador AC, com tempo de prensagem de 90 s, quando comparados com os produzidos com o catalisador SA, apresentam em média uma diminuição de 25 % de formaldeído emitido. Com uma prensagem de 120 s, a redução da emissão de formaldeído é de 20 %.

A presença de sulfato de amónio no catalisador AC constitui o principal responsável pela captação do formaldeído livre existente, uma vez que reage com este. Por outro lado, o ácido cítrico fomenta a reação de condensação da resina, favorecendo a formação de uma estrutura tridimensional compacta. A aplicação deste componente ácido poderá favorecer a reação do formaldeído com a cadeia polimérica, tendo impacto na redução do formaldeído emitido.

Relativamente a este caso, outra hipótese pode ser formulada. Verificou-se que os painéis produzidos com catalisador AC apresentavam um teor de água de em média 9,0 %, *Figura 4.14*. O formaldeído tem uma elevada afinidade com as moléculas de água, sendo capaz de formar ligações pontes de hidrogénio. Este fenómeno, poderá causar entraves à extração do formaldeído com tolueno (etapa realizada no método do perforador), apresentando desta forma um valor de emissões de formaldeído abaixo do real.

A equação (Equação 3.5) que visa corrigir os valores de formaldeído em função do teor de água foi utilizada neste caso. No entanto, o valor médio de teor de água (9,0 %) apresentado nas placas, é próximo do valor superior do intervalo em que a equação é aplicada (intervalo $3\% \leq H \leq 10\%$, em que H é o valor de teor de água), podendo a correção não ser totalmente descritiva do fenómeno.

4.3.2 Caracterização dos PB - CARB II

Com o intuito de averiguar se o catalisador comercial P teria aplicabilidade em algum dos sistemas adesivos produzidos pela EuroResinas—Indústrias Químicas S.A., e tendo em conta os resultados elevados relativos ao teor de formaldeído apresentados na produção de painéis E1, procurou-se testar este catalisador numa resina com menor razão F/U. A resina utilizada (resina C), constitui o sistema adesivo usado industrialmente para a produção de painéis do tipo P2 e classificáveis como CARB II.

As frações de catalisador utilizadas em cada camada dos painéis encontram-se expressas na *Tabela 4.2*, exibida anteriormente. Os catalisadores testados foram SA e P, a camada externa é, em todos os casos, constituída por uma fração de 1,0 % de catalisador. Relativamente à camada interna, foram testadas frações mássicas de 2,0 % e 2,5 % de catalisador.

Os gráficos das *Figura 4.22* e *Figura 4.23*, apresentam os valores de massa volúmica referentes aos painéis produzidos como catalisador SA e P, respetivamente, e submetidos a tempos de

prensagem de 90 s e 120 s. Nestes, é possível constatar que independentemente do catalisador utilizado, o aumento do tempo de prensagem promove o aumento dos valores de massa volúmica e que apenas os painéis prensados num período de tempo de 120 s, possuem valores de massa volúmica próximos do estipulado teoricamente ($650 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

A aplicação de um tempo de prensagem mais elevado possibilita o desenvolvimento dos fenómenos de transferência de calor que ocorrem ao longo do painel. Desta forma, a cura da camada interna do painel será favorecida, formando ligações mais coesas entre a resina e as partículas do painel. Por conseguinte, o painel apresentar-se-á mais compacto, e o efeito de *spring back* (expansão, em espessura, do painel devido ao processo de prensagem) será menor, conduzindo desta forma a valores de massa volúmica mais elevados.

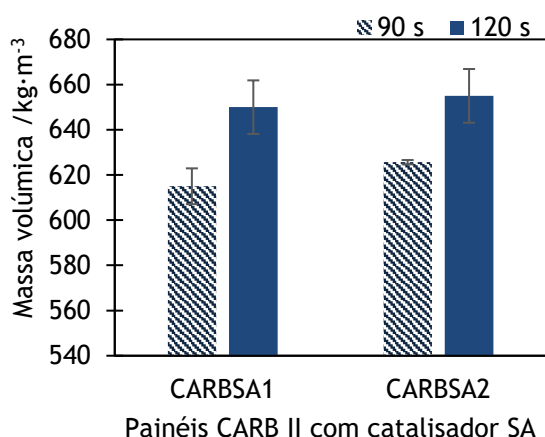


Figura 4.22 Massa volúmica dos PB CARB II com catalisador SA, prensados a 90 s e 120 s

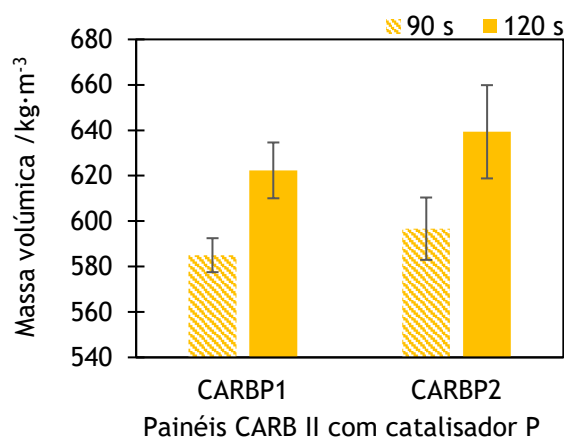


Figura 4.23 Massa volúmica dos PB CARB II com catalisador P, prensados a 90 s e 120 s

Os gráficos da Figura 4.24 e da Figura 4.25, apresentam os valores de resistência interna referentes aos painéis produzidos como catalisador SA e P, submetidos a tempos de prensagem de 90 s e 120 s.

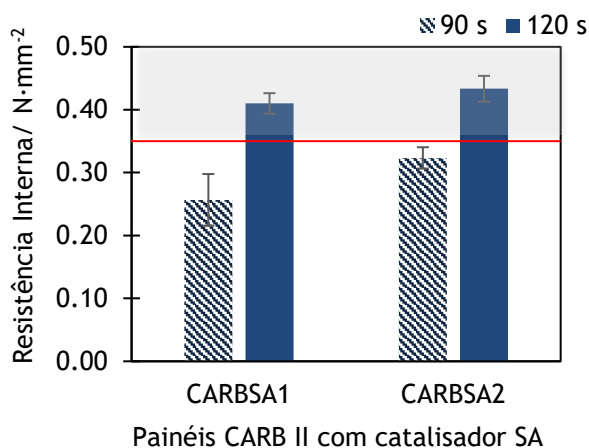


Figura 4.24 Resistência Interna dos PB CARB II com catalisador SA, prensados a 90 s e 120 s

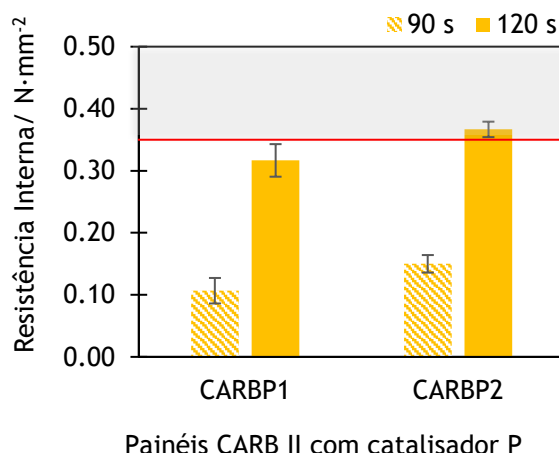


Figura 4.25 Resistência Interna dos PB CARB II com catalisador P, prensados a 90 s e 120 s

Pode observar-se que apenas os painéis CARBSA1, CARBSA2 e CARBP2 prensados durante um período de 120 s, apresentam valores de resistência interna de acordo com a NP EN 312:2017.

As resinas apresentam uma razão F/U menor, pelo que a concentração de formaldeído não reagido será significativamente menor. Consequentemente a probabilidade do sulfato amónio reagir com o formaldeído livre será menor. O aumento do tempo de prensagem aumenta a probabilidade de a reação ocorrer, influenciando positivamente o processo de cura da resina, promovendo a adesão entre a resina e as partículas de madeira.

A aplicação de uma fração mássica de catalisador maior na camada interna, promove, em ambos os casos, valores de resistência interna mais elevados. Uma maior disponibilidade de SA na mistura, *Figura 4.24*, aumenta a probabilidade de o formaldeído livre reagir, favorecendo o processo de cura. No caso do catalisador P, *Figura 4.25*, aumenta o carácter ácido do sistema adesivo favorecendo a reticulação do mesmo.

Comparando os resultados da aplicação de catalisador P com o catalisador SA, verifica-se novamente, que os valores de resistência interna são mais baixos para o primeiro caso. Como se verifica que com um maior tempo de prensagem, os valores obtidos com o catalisador P são melhores, a hipótese de pré-cura é descartada. Porém, supõe-se que a camada externa do painel sofra um processo de cura rápido impedindo a migração do vapor de água para o interior do painel. Sendo este o mecanismo responsável pela transferência de calor para o centro do painel, a sua falta, implicará uma cura deficiente do centro do painel.

Por outro lado, o carácter ácido do catalisador P poderá ser responsável pela degradação das partículas de madeira, colocando em causa a adesão da resina às partículas de madeira.

Os gráficos da *Figura 4.26* e da *Figura 4.27*, apresentam o teor de água (%) referentes aos painéis produzidos como catalisador SA e P, respetivamente, submetidos a tempos de prensagem de 90 s e 120 s.

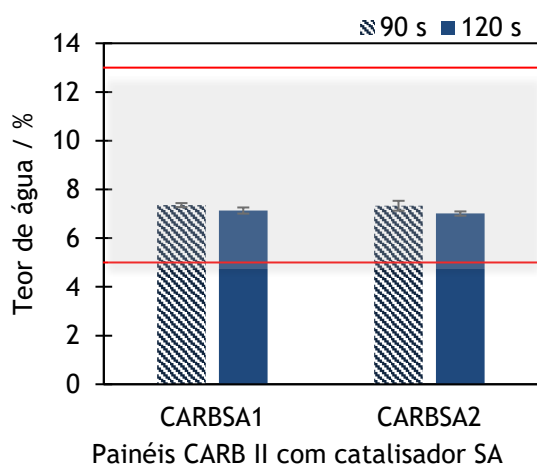


Figura 4.26 Teor de água dos PB CARB II com catalisador SA, prensados a 90 s e 120 s

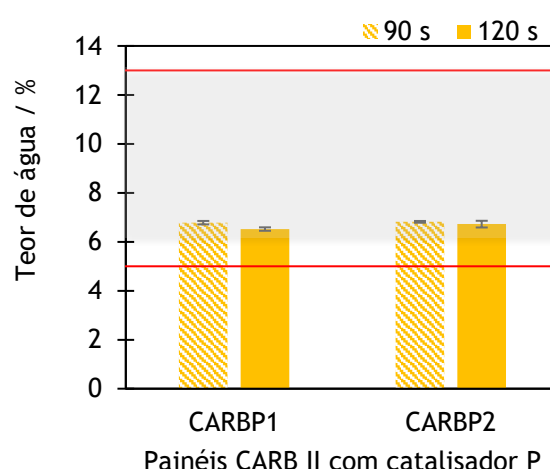


Figura 4.27 Teor de água dos PB CARB II com catalisador P prensados a 90 s e 120 s

Observa-se que todos os painéis produzidos se encontram dentro do intervalo admitido pela NP EN 312:2017, o que os classifica como painéis do tipo P2 relativamente a este parâmetro.

Os gráficos da *Figura 4.28* e da *Figura 4.29*, apresentam os valores de inchamento em espessura referentes aos painéis produzidos como catalisador SA e P submetidos a tempos de prensagem de 90 s e 120 s. Todos os painéis apresentam valores próximos do valor referência (30 %).

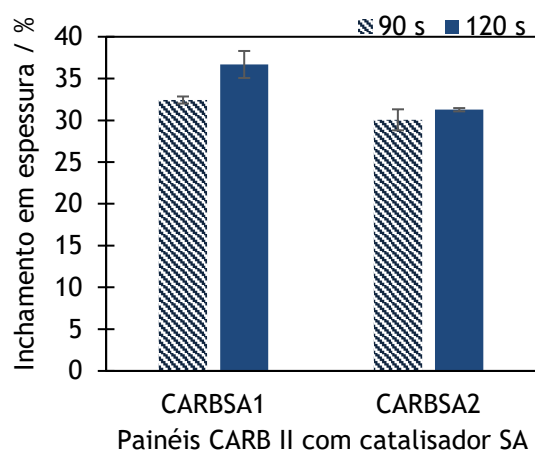


Figura 4.28 Inchamento em espessura dos PB CARB II com catalisador SA, prensados a 90 s e 120 s

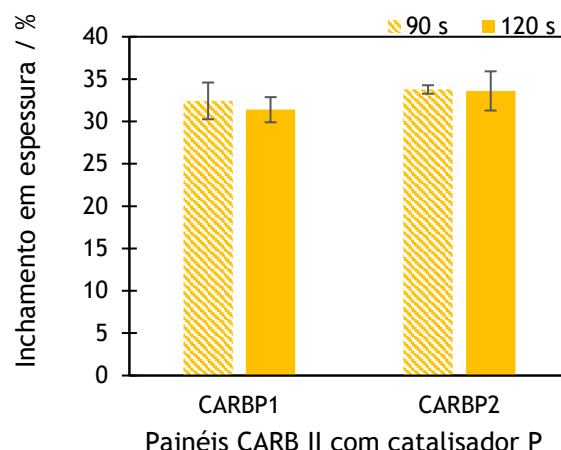


Figura 4.29 Inchamento em espessura dos PB CARB II com catalisador, prensados a 90 s e 120 s

Os gráficos da *Figura 4.30* e *Figura 4.31* apresentam os valores de teor de formaldeído (mg / 100 g de placa seca anidra) relativos aos painéis produzidos com os catalisadores SA e P. No caso do catalisador P, os painéis produzidos com tempo de prensagem de 90 s não foram testados.

Tendo em conta que é utilizada uma resina com baixo teor de formaldeído cuja aplicabilidade é a produção de painéis CARB II, o limite máximo de teor de formaldeído admitido é de 5,6 mg/ 100 g de placa seca anidra. Este valor encontra-se representado nos gráficos mencionados, através de uma reta horizontal vermelha.

Constata-se que a utilização do catalisador P não permite a produção de painéis classificáveis com CARB II e é de salientar, que o painel CARBP2 com maior fração mássica de catalisador conduziu a um painel com maior teor de formaldeído. Poderá considerar-se que estes resultados são consequência da degradação da resina e/ou da madeira, devido ao carácter do catalisador. Contudo, verifica-se que os painéis com maior emissão de formaldeído, apresentam também valores de resistência interna mais elevada (*Figura 4.25*), resultados que não são coerentes com a degradação da resina e/ou madeira. Constata-se que este efeito também é observado nos painéis E1 produzidos com catalisador P.

Uma hipótese que poderá justificar estes resultados prende-se com o facto de a aplicação de um catalisador com carácter ácido e temperaturas moderadas promove a formação de ligações metileno-éter, entre os oligómeros disponíveis na mistura adesiva. Estas ligações, comparativamente às ligações metileno são mais fracas (Conner, 1996). Conjetura-se que a extração com tolueno que decorre a uma temperatura de aproximadamente 110 °C, poderá destruir as ligações metileno-éter. A degradação da resina durante o processo de extração poderá estar na origem da libertação de formaldeído.

Para determinar a veracidade desta suposição, a análise de teor de formaldeído deve ser realizada através de outro método, como por exemplo o método da camara de gás.

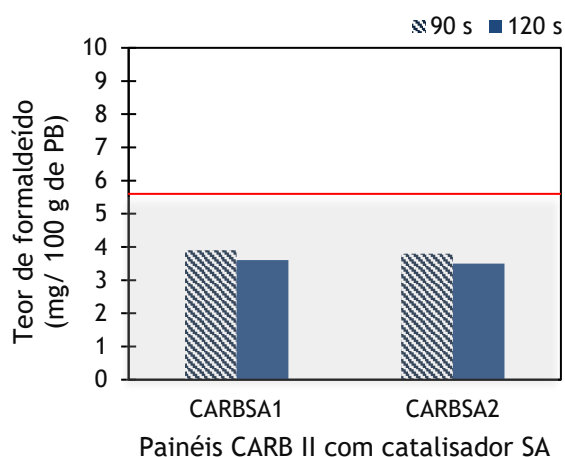


Figura 4.30 Teor de formaldeído (mg/100 g de placa seca anidra) dos PB CARB II com catalisador SA, prensados a 90 s e 120 s

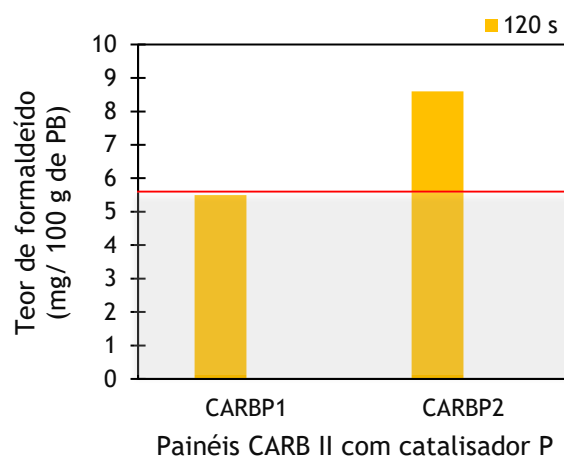


Figura 4.31 Teor de formaldeído (mg/100 g de placa seca anidra) dos PB CARB II com catalisador P, prensados a 120 s

5 Conclusões

Atualmente a indústria dos derivados de madeira depara-se com um conjunto de desafios associados ao processo de cura da resina ureia-formaldeído quando aplicada à produção de painéis de aglomerado de partículas de madeira. Estes problemas relacionam-se essencialmente com o catalisador utilizado. Desta forma, existe um profundo interesse no desenvolvimento de um novo catalisador que seja capaz de solucionar problemas como o efeito de pré-cura e que seja capaz de promover um tempo de cura reduzido. Pretende-se ainda, que a sua ação seja independente da concentração de formaldeído existente, tendo, no entanto, um papel ativo como captador do formaldeído não reagido.

O projeto apresentado teve como foco determinar a aplicabilidade de um catalisador comercial P na produção de painéis de aglomerado de madeira do tipo P2. Com o intuito de compreender se este se encontra apto a resolver alguns dos desafios apresentados, satisfazendo simultaneamente, os requisitos físico-mecânicos impostos pelas normas vigentes.

Com o objetivo de compreender se a ação do catalisador P seria independente da concentração de formaldeído da resina em que era aplicado, foram utilizadas 3 resinas. As resinas A e B são utilizadas para a produção de painéis PB classe E1 e a grande diferença entre elas reside na razão molar F/U final, que varia entre 1,1 e 1,2 no caso da resina A e 0,9 e 1,0 no caso da resina B. Por outro lado, a resina C é utilizada na produção de PB CARB II e tem como principais características a sua baixa razão molar F/U (entre 0,9 e 1,0) e a incorporação em baixas percentagens de uma amina diferente da ureia.

Determinaram-se as curvas de catálise para as três resinas mencionadas. Verificou-se que independentemente da fração mássica e de resina utilizadas os valores de reatividade apresentados eram inferiores aos obtidos com o catalisador convencional (padrão), SA. Este resultado indica que o catalisador P poderá promover um tempo de cura reduzido.

Através da análise das curvas de catálise foi possível observar que apenas é possível utilizar frações mássicas de catalisador P compreendidas no intervalo de 0,8 % a 3,0 %. Acima do valor máximo, observa-se a gelificação imediata do sistema adesivo.

O tempo de vida útil de um sistema adesivo composto por resina A e as várias, foram avaliadas a temperaturas de 20 °C, 30 °C e 40 °C. Constatou-se que o tempo de vida útil dos sistemas é inferior a 60 min e diminuí drasticamente com o aumento da temperatura.

Com base nos valores de reatividade apresentados nas curvas de catálise efetuados, foram definidas as frações mássicas a aplicar na produção de PB E1 e PB CARB II.

Foram produzidos painéis PB E1 e PB CARBII com o catalisador P, com uma temperatura de prensagem de 190°C e tempos de prensagem de 90 s e 120 s.

Averiguaram-se as propriedades dos painéis através da determinação da massa volúmica, a resistência interna, o teor de água, o inchamento em espessura e ainda o teor de formaldeído.

De uma forma geral, os painéis produzidos com tempos de prensagem de 90 s apresentam valores inferiores aos admitidos pelos requisitos das normas vigentes.

Pressupõe-se que com a aplicação de um tempo de prensagem reduzido, ocorra a pré-cura da camada externa do painel. Este efeito impede o desenvolvimento dos fenómenos de transferência de calor que permitem uma cura adequada da camada interna do painel. Como consequência foram observados valores de massa volúmica e resistência interna baixos.

Com uma prensagem de 120 s os resultados obtidos foram superiores e usualmente atingiram os valores mínimos exigidos, no entanto, bastante inferiores aos obtidos com o catalisador convencional.

Relativamente ao teor de formaldeído verificou-se que os painéis produzidos com frações mássicas de catalisador P mais baixas, apresentam valores de teores de formaldeído dentro das especificações das normas. Este resultado indica que o catalisador poderá promover a degradação da resina e/ou das partículas de madeira.

Em suma, relativamente ao catalisador comercial P, constatou-se que este não seria adequado para a produção de painéis de aglomerado de madeira do tipo P2 e classe E1 ou da classe CARB II.

Para além do catalisador P, foi ainda efetuado um breve estudo sobre a reatividade de alguns sistemas adesivos com catalisadores multicomponente, de forma a averiguar se constituíam resposta a algum dos desafios apresentados. Os catalisadores testados foram soluções de sulfato de amónio e ácidos (ácido cítrico e ácido oxálico), definidos como AC e OX, e soluções de ureia nitrato de amónio com concentrações 30 % e 80 %, definidos como UAN30 e UAN80.

Pretendia-se que no primeiro caso, a presença de um ácido promove-se um tempo de cura reduzido, garantindo, no entanto, baixas emissões de formaldeído, devido à presença de sulfato de amónio. A adição de ureia a soluções de nitrato de amónio, possuía um particular interesse para sistemas nos quais se pretende assegurar uma remoção eficaz do formaldeído livre.

Estes catalisadores foram aplicados às resinas A e B e a reatividade dos sistemas determinada. Constatou-se que efetivamente os catalisadores AC e OX apresentavam valores de reatividade menores do que com o uso do catalisador convencional. Os catalisadores UAN30 e UAN80 apresentaram uma reatividade semelhante à do sulfato de amónio.

Apenas o catalisador AC foi testado relativamente ao tempo de vida útil, verificando-se, tal como no caso do catalisador P, valores inferiores a 60 minutos.

Foram produzidos painéis E1 e determinadas as suas propriedades físico-mecânicas. A solução AC revelou-se um catalisador eficaz para a produção de painéis E1 com tempos de prensagem de 90 s e 120 s. Os resultados de resistência interna, massa volúmica e inchamento em espessura foram semelhantes aos produzidos com o catalisador convencional, no entanto, verificam-se valores mais elevados de teor de água e valores de teores de formaldeído mais baixos.

Os resultados apresentados por estas duas últimas propriedades, sugerem que a presença de ácido cítrico na solução poderá desencadear um mecanismo de reação ligeiramente diferente, do apresentado pelo catalisador SA.

Assim, através deste projeto foi possível descartar a hipótese de utilização de um catalisador comercial, bem como sugerir um catalisador mais reativo que permite a produção de painéis da classe P2 de acordo com os requisitos legais.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Este projeto permitiu descartar a hipótese de utilização do catalisador comercial P, relativamente à sua aplicação em painéis de aglomerado de partículas de madeira do tipo P2. Constatou-se ainda, que independentemente da razão F/U da resina, a capacidade de captação de formaldeído por parte deste catalisador é insuficiente.

Verificou-se que a utilização de um catalisador multicomponente, constituído por um catalisador latente (sulfato de amónio) e um ácido (ácido cítrico), (catalisador denominado AC) permite a produção de painéis do tipo P2, que satisfazem as normas portuguesas vigentes e apresenta uma capacidade de redução do teor de formaldeído superior à verificada pelo catalisador convencional. Este catalisador satisfaz a necessidade da indústria relativamente à aceleração do processo de cura, constituindo desta forma uma solução viável para aplicação durante o período de inverno. Efetuou-se ainda um breve estudo sobre a reatividade dos sistemas adesivos com aplicação de uma solução de ácido oxálico e sulfato de amónio (catalisador OX). As semelhanças com o catalisador AC, indicam que poderá ser uma solução igualmente interessante para este propósito.

Duas soluções de ureia e nitrato de amónio com diferentes concentrações UAN30 e UAN80, foram testadas relativamente à sua reatividade. Revelando um comportamento semelhante ao obtido pelo catalisador convencional.

Relativamente ao efeito de pré-cura, observado na produção industrial durante o período de verão, nenhum dos catalisadores testados apresentou resultados mais favoráveis do que o usado atualmente. As sugestões inicialmente apresentadas (soluções multicomponente de sulfato de amónio e hexamina/borato de sódio) não foram testadas.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

A seleção de um catalisador que fosse capaz de conjugar capacidades que satisfizessem todos os desafios apresentados pela indústria apresentou-se como um propósito ambicioso e que requeria um maior período de tempo para o seu desenvolvimento. Assim, vários tipos de catalisadores foram propostos com intuito de satisfazer uma questão em particular (efeito pré-cura, aceleração do processo de cura, redução das emissões de formaldeído, redução da dependência de formaldeído no processo de cura), assegurando, simultaneamente, resultados físico-mecânicos de acordo com as normas vigentes.

Para além de o processo de produção de painéis se apresentar moroso, inicialmente verificaram-se alguns problemas nos injetores, resultantes da cura antecipada da resina.

Para a determinação das propriedades dos painéis foi necessário efetuar a lixagem e corte dos painéis. Este procedimento foi executado pela equipa de investigação do IPV, pelo que esta etapa do projeto dependeu substancialmente da disponibilidade dos mesmos.

Como trabalho futuro, sugere-se a produção de painéis onde o catalisador P é aplicado na camada interna e o catalisador SA aplicado na camada externa. Desta forma, pretende-se que não ocorra uma cura demasiado rápida na camada externa, permitindo o desenvolvimento dos fenómenos de transferência de calor que asseguram a cura adequada da camada interna.

Relativamente ao catalisador AC, será importante efetuar um estudo sobre a razão entre os dois componentes (sulfato de amónio e ácido cítrico), de forma a encontrar um valor ótimo que permita um aumento do tempo de vida útil do sistema adesivo e a redução do tempo de cura.

Será também interessante efetuar o teste *ABES (Automated Bond Evaluation System)*, de forma a compreender o tempo que efetivamente o sistema adesivo demora a curar, quando aplicado a um substrato de madeira. Desta forma, poderá compreender-se se o impacto da aplicação de ácido cítrico permitiria uma redução no tempo de prensagem.

Relativamente à questão do efeito de pré-cura, uma abordagem aliciante prende-se com a utilização de ácidos microencapsulados.

Sugere-se como trabalho futuro a abordagem feita por Singh *et al.* (2018), em que um ácido é encapsulado em nanopartículas de sílica altamente hidrofóbicas. Na sua pesquisa, constatam que o encapsulante é robusto para ácidos e que a libertação destes é somente, efetuada quando se verificam temperaturas superiores a 80 °C ou é sujeito a esmagamento mecânico. Apesar do mecanismo ter sido desenvolvido para o cisalhamento de xisto, as características apresentadas vão ao encontro das necessidades apresentadas neste projeto.

6.3 Apreciação Final

Esta dissertação permitiu expandir o meu conhecimento na área das resinas aplicadas à indústria da madeira, bem como me permitiu adquirir experiência na execução de alguns métodos de aferição das propriedades físico-mecânicas de painéis de aglomerado de partículas de madeira.

O desenvolvimento do projeto na equipa de I&D da EuroResinas - Indústrias Químicas S.A permitiu experienciar e compreender a realidade associada à investigação direcionada para um fim industrial.

Referências

- Atar, I. Neli, G., Ayrimis, N.,Baharoglu, M., San, B.,Bardak, S.,(2014), Effects Of Hardener Type, Urea Usage And Conditioning Period On The Quality Properties Of Particleboard, *Materials and Design*. Elsevier Ltd
- Carvalho, L.M., Martins, J., Costa, C., (2010) Transport Phenomena. *In H. Thoemen, M. Irle and M. Sernek (Eds.) Wood-Based Panels: An Introduction to Specialists* (pp. 123-176): London: Brunel University Press. (ISBN 978-1-902316-82-6)
- Chen, Y. Z. e Xiao, H.,(2017) Characterization of Pre-Curing Behavior of Urea-Formaldehyde Resin Affected by Different Temperatures, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 77
- Conner, A.H., (1996) Urea-Formaldehyde Adhesive Resins, *Polimeric Materials Encyclopedia*, J.C. Salamone, Editor., CRC Press. P.8496-8501
- Conner, A.H., (2001) Wood Adhesives. *Encyclopedia of materials: science and technology*. Elviesier Science, Ltd., Amsterdam, New York
- Costa, N., Pereira, J., Martins, J., Ferra, J., Cruz, P., Magalhães, F., Mendes, A., Carvalho, L., (2012) Alternative To Latent Catalysts For Curing UF Resins Used In The Production Of Low Formaldehyde Emission Wood-Based Panels, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 33, p. 56-60. doi: 10.1016/j.ijadhadh.2011.11.003
- Costa, N., Pereira, J., Martins, J., Ferra, J., Cruz, P., Magalhães, F., Mendes, A., Carvalho, L., (2013) Formaldehyde Emission In Wood Based Panels: Effect Of Curing Reactions, *International Wood Products Journal*, 5, p. 146-150.
- Dorieh, A., Mahmoodib, N., Mamaghanib, M., Pizzi, A., Zeydib, M.M., Moslemid, A.,(2019) New Insight Into The Use Of Latent Catalysts For The Synthesis Of Urea Formaldehyde Adhesives And The Mechanical Properties Of Medium Density Fiberboards Bonded With Them, *European Polymer Journal*. Elsevier Ltd, 112, p. 195-205. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2019.01.002.
- Dunky, M., (1998) Urea-Formaldehyde (UF) Adhesive Resins For Wood, *International Journal of Adhesion and Adhesives*. Elsevier Ltd, 18(2), p. 95-107. doi: 10.1016/S0143-7496(97)00054-7.
- Dongbin, F., Jianzhang, L., e An, M. (2006) Curing Characteristics of Low Molar Ratio Urea-Formaldehyde Resin. *Journal Of Adhesion and Interface* 7(4):p. 45-52
- Eom Y-G, Kim J-S, Kim S, Kim J-A, Kim H-J., (2006) Reduction of formaldehyde emission from particleboards by bio-scavengers. *Mokchae Konghak*;34: p.29-41.
- Elbert, B. A. A. (1995) Influence Of Hardener Systems And Wood On The Formaldehyde Emission From Urea-Formaldehyde Resin And Particleboards, 49, p. 358-362.

- FAO (2017) *GLOBAL FOREST PRODUCTS FACTS AND FIGURES OF 2016*.
- Frihart, C.R.,(2005) Wood Adhesion and Adhesives, in *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composite*. CRC Press: Boca Raton, Fla p.215-278
- Ferra J., Henriques A., Mendes A. (2011) Comparison Of UF Syn- Thesis By Alkaline-Acid And Strongly Acid Processes. *J Appl Polym Sci*. Ghani,
- Gonçalves, C., Pereira, J., Almeida, M., Paiva, N. T., Ferra, J. M.,· Martins, J. M., Magalhães, F., Barros-Timmons, A. · Carvalho, L. H. (2019) Impact Of Alkaline-Acid And Strongly Acid Process On The Synthesis Of Urea-Formaldehyde Resins And Derived Composites: A Comparison Study, *European Journal of Wood and Wood Products*. Springer Science and Business Media LLC.
- IARC (2006) INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Formaldehyde , 2-Butoxyethanol., *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*. Available at: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol62/>.
- INE (2017) *Estatísticas Agrícolas 2016*.
- INE (2020) *Nomenclatura Combinada - 2020*. Edição 201. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004, ISSN 1645-2992. ISBN 978-989-25-0509-1
- Irle, M., Barbu, M. C. (2010) Wood-Based Panel Technology. In H. Thoemen, M. Irle and M. Sernek (Eds.) *Wood-Based Panels: An Introduction to Specialists* (pp. 1-94): London: Brunel University Press. (ISBN 978-1-902316-82-6)
- IUPAC (1988) *Compendium of chemical Terminology: IUPAC Recommendations*. doi: 10.1016/0022-328x(88)83113-9.
- Istek, A. e Sıradağ, H. , (2013), The Effect of Density on Particleboard Properties ,*International Caucasian Forestry Symposium*, Atvin, Turkey
- Izran, K. (2009) Fire Propagation an Strenght Performance of Fire Retardant-treated Hibiscus cannabinus Particleboard, *Asian Journal Applied Sciences* 2 (5): 46-155
- Joshi, S. (2008) The Sick Building Syndrome, *Indian Journal of Occupational and Environmental Medicine*, pp. 61-64. doi: 10.4103/0019-5278.43262.
- Kotova, V. V et al. (2008) Hantzsch Reaction In Urea Formaldehyde Resins, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 81(5), pp. 864-866. doi: 10.1134/S1070427208050388.
- Kotova, V. V, Maslosh, V. Z. and Maslosh, O. V (2013) Dicarboxylic Acids Amides as an Acceptor of Formaldehyde in Urea-Formaldehyde Resins, *Russian Journal of Applied Chemistry*. Pleiades Publishing, 86(6), pp. 898-901. doi: 10.1134/S1070427213060098.
- Kurta, S. A. et al. (2014) Effects of Compounded Curing Agents on Properties and Performance of Urea Formaldehyde Resin, *Journal of Polymers and the Environment*. Springer US, 56(1), p. 0. doi: 10.1007/s10924-016-0913-1.

- Lei, H. *et al.* (2008) Influence Of Nanoclay On Urea-Formaldehyde Resins For Wood Adhesives And Its Model, *Journal of Applied Polymer Science*, 109(4), pp. 2442-2451. doi: 10.1002/app.28359.
- Myers, G. E. and Koutsky, J. A. (1990) Formaldehyde Liberation and Cure Behavior of Urea-Formaldehyde Resins, *Holzforschung*.
- NP EN ISO 12460-5:2017 - Placas de derivados de madeira - Determinação do teor de formaldeído- Parte 5: Método de extração (dito método do perforador)
- NP EN 317:2002—Aglomerado de partículas de madeira e aglomerado de fibras de madeira - Determinação do inchamento em espessura após imersão em água
- NP EN 319:2002—Aglomerado de partículas de madeira e aglomerado de fibras de madeira - Determinação da resistência à tração perpendicular às faces da placa
- NP EN 322:1993—Placas de derivados de madeira - Determinação do teor de água
- NP EN 323:2002—Placas de derivados de madeira - Determinação da massa volúmica
- NP EN 325:2013—Determinação das dimensões dos provetes
- NP EN 13986:2004+A1 2018 — Placas de derivados de madeira para utilização na construção - Características, avaliação da conformidade e marcação
- Niemz, P. (2010) Water Absorption of Wood and Wood-Based Panels- Significant Influencing Factors. In H. Thoemen, M. Irle and M. Sernek (Eds.) *Wood-Based Panels: An Introduction to Specialists* (pp. 95-122): London: Brunel University Press. (ISBN 978-1-902316-82-6)
- Park, B. D., Kang, E. C. e Park, J. Y. (2006) Differential Scanning Calorimetry Of Urea-Formaldehyde Adhesive Resins, Synthesized Under Different Ph Conditions, *Journal of Applied Polymer Science*, 100(1), pp. 422-427. doi: 10.1002/app.23164.
- Pizzi, A. e Mittal, K. L. (2003) *Handbook of Adhesive Technology*. Second Edi. New York, USA: Marcel Dekker, Inc.
- Popović, M. *et al.* (2011) Curing Characteristics Of Low Emission Urea-Formaldehyde Adhesive In The Presence Of Wood, *Wood Research*, 56(4), pp. 589-600.
- Quem Somos | Sonae Arauco. Available at : https://www.sonaearauco.com/pt/empresa/quem-somos_2455.html (Accessed: 25 November 2019).
- Sonae Indústria. Available at: <https://www.sonaeindustria.com/pt/sonae-industria/apresentacao> (Accessed: 25 November 2019).
- Singh, R, Panthi, K., Mohanty, K.K. (2018) Microencapsulation of Acids by Nanoparticles for Acid Treatment of Shales, *Ennergy and Fuels* 31(11), pp.11755-11764
- Siimer, K., Kaljuvee, T. and Christjanson, P. (2003) Thermal Behaviour Of Urea-Formaldehyde Resins During Curing, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*,

72(2), pp. 607-617. doi: 10.1023/A:1024590019244.

- Stefke, B. and Dunky, M. (2006) Catalytic Influence Of Wood On The Hardening Behavior Of Formaldehyde-Based Resin Adhesives Used For Wood-Based Panels, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 20(8), pp. 761-785. doi: 10.1163/156856106777638752.
- Šumigin, D. and Meier, P. (2009) Application Of The New Catalyst Manufactured On The Basis Of Ammonium Nitrate In The Production Of Particle Boards, *Proceedings of the 5th meeting of the Nordic-Baltic Network in Wood Material Science and Engineering (WSE)*, Copenhagen, Denmark
- Tomita, B. e Hirose, Y. (1976) Urea-Formaldehyde Resins : NMR Study on Base- Catalyzed Reaction of Formaldehyde with Urea in Deuterium Oxide, 14, pp. 387-401.
- *Types of Wood-Based Panels and their Economic Impact - European Panel Federation*, Available at: <https://europanel.org/the-wood-based-panel-industry/types-of-wood-based-panels-economic-impact/> (Accessed: 8 November 2019).
- Xing, C., Zhang, S. Y. and Deng, J. (2004) The Effect Of Urea-Formaldehyde Resin Pre-Cure On The Internal Bond Of Medium Density Fiberboard, *Holz als Roh - und Werkstoff*, 62(6), pp. 439-444. doi: 10.1007/s00107-004-0512-z.
- Xing, C., Zhang, S. Y. and Deng, J. (2004) Effect of wood acidity and catalyst on UF resin gel tim, *Holzforschung*, Vol. 58, pp. 408-412, 2004
- Yu, C. W. F. and Kim, J. T. (2012) Long-Term Impact Of Formaldehyde And VOC Emissions From Wood-Based Products On Indoor Environments; And Issues With Recycled Products, *Indoor and Built Environment*, 21(1), pp. 137-149. doi: 10.1177/1420326X11424330.

Anexo 1 Valores experimentais

Tabela I 1 Valores obtidos nos diversos testes de caracterização físico-mecânica dos painéis de aglomerado de partículas de madeira produzidos com catalisador SA com sistema adesivo utilizado para produção de painéis de classe E1

Painel	Tempo de prensagem (s)	Massa volúmica ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	Resistência interna ($\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$)	Inchamento em espessura (%)	Teor de água (%)	Teor de formaldeído (mg de formaldeído/100 g de placa seca anidra)
E1SA1	90	642 ± 10	$0,54 \pm 0,04$	$27,03 \pm 2,04$	$6,94 \pm 0,12$	7,4
	120	659 ± 8	$0,63 \pm 0,05$	$28,00 \pm 1,61$	$6,56 \pm 0,11$	7,1
E1SA2	90	642 ± 19	$0,50 \pm 0,03$	$27,48 \pm 1,26$	$7,47 \pm 0,17$	7,6
	120	657 ± 10	$0,55 \pm 0,11$	$28,75 \pm 2,02$	$6,85 \pm 0,13$	7,0
E1SA3	90	648 ± 12	$0,59 \pm 0,06$	$26,46 \pm 1,72$	$6,71 \pm 0,15$	7,5
	120	651 ± 4	$0,69 \pm 0,07$	$29,24 \pm 1,73$	$6,59 \pm 0,16$	7,7
E1SA4	90	632 ± 10	$0,51 \pm 0,02$	$26,87 \pm 1,02$	$7,27 \pm 0,05$	7,5
	120	657 ± 16	$0,51 \pm 0,03$	$30,71 \pm 1,79$	$7,12 \pm 0,10$	6,5
E1SA5	90	635 ± 9	$0,46 \pm 0,07$	$32,36 \pm 3,86$	$7,07 \pm 0,17$	6,6
	120	644 ± 10	$0,49 \pm 0,07$	$28,75 \pm 0,80$	$6,86 \pm 0,02$	6,8

Tabela 1 2 Valores obtidos nos diversos testes de caracterização físico-mecânica dos painéis de aglomerado de partículas de madeira produzidos com catalisador P com sistema adesivo utilizado para produção de painéis de classe E1

Painel	Tempo de prensagem (s)	Massa volúmica ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	Resistência interna ($\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$)	Inchamento em espessura (%)	Teor de água (%)	Teor de formaldeído (mg de formaldeído/100 g de placa seca anidra)
E1P1	90	621 ± 10	0,18 ± 0,03	36,67 ± 1,44	6,90 ± 0,11	—
	120	658 ± 10	0,41 ± 0,03	33,70 ± 0,83	6,44 ± 0,15	7,3
E1P2	90	626 ± 13	0,22 ± 0,04	35,15 ± 1,24	7,32 ± 0,07	—
	120	652 ± 11	0,41 ± 0,05	34,42 ± 1,48	6,72 ± 0,16	7,1
E1P3	90	611 ± 5	0,25 ± 0,02	33,79 ± 2,63	6,63 ± 0,10	—
	120	658 ± 9	0,43 ± 0,03	32,80 ± 0,97	6,49 ± 0,12	11,2
E1P4	90	625 ± 7	0,32 ± 0,03	31,31 ± 2,91	7,15 ± 0,01	—
	120	641 ± 12	0,54 ± 0,04	30,68 ± 1,01	6,99 ± 0,10	9,8
E1P5	90	564 ± 23	0,04 ± 0,02	43,29 ± 3,60	6,95 ± 0,15	—
	120	638 ± 13	0,32 ± 0,03	40,04 ± 0,93	6,35 ± 0,23	10,3

Tabela 13 Valores obtidos nos diversos testes de caracterização físico-mecânica dos painéis de aglomerado de partículas de madeira produzidos com catalisador AC com sistema adesivo utilizado para produção de painéis de classe E1

Painel	Tempo de prensagem (s)	Massa volúmica ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	Resistência interna ($\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$)	Inchamento em espessura (%)	Teor de água (%)	Teor de formaldeído (mg de formaldeído/100 g de placa seca anidra)
E1AC1	90	640 ± 17	$0,51 \pm 0,04$	$23,60 \pm 1,60$	$8,91 \pm 0,17$	6,11
	120	658 ± 12	$0,51 \pm 0,02$	$25,13 \pm 1,84$	$8,81 \pm 0,18$	5,85
E1AC2	90	655 ± 6	$0,58 \pm 0,01$	$25,56 \pm 1,08$	$9,14 \pm 0,28$	4,91
	120	646 ± 5	$0,49 \pm 0,05$	$25,72 \pm 1,08$	$8,75 \pm 0,04$	5,27
E1AC3	90	667 ± 5	$0,53 \pm 0,05$	$26,51 \pm 1,54$	$9,23 \pm 0,43$	5,89
	120	648 ± 8	$0,50 \pm 0,04$	$26,72 \pm 3,25$	$9,04 \pm 0,62$	5,44
E1AC4	90	638 ± 8	$0,53 \pm 0,00$	$25,88 \pm 1,19$	$8,79 \pm 0,02$	5,78
	120	640 ± 16	$0,52 \pm 0,06$	$27,16 \pm 0,59$	$8,88 \pm 0,34$	5,67
E1AC5	90	650 ± 13	$0,45 \pm 0,06$	$29,12 \pm 1,47$	$9,14 \pm 0,23$	4,92
	120	655 ± 5	$0,43 \pm 0,02$	$30,26 \pm 2,65$	$9,23 \pm 0,39$	5,59

Tabela I 4 Valores obtidos nos diversos testes de caracterização físico-mecânica dos painéis de aglomerado de partículas de madeira produzidos com catalisador SA e P com sistema adesivo utilizado para produção de painéis de classe CARB II

Painel	Tempo de prensagem (s)	Massa volúmica ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	Resistência interna ($\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$)	Inchamento em espessura (%)	Teor de água (%)	Teor de formaldeído (mg / 100 g de placa seca anidra)
CARBSA1	90	615 ± 1	$0,26 \pm 0,04$	$32,43 \pm 0,42$	$7,36 \pm 0,08$	3,9
	120	650 ± 12	$0,41 \pm 0,02$	$36,68 \pm 1,62$	$7,13 \pm 0,13$	3,6
CARBSA2	90	626 ± 18	$0,32 \pm 0,02$	$30,05 \pm 1,26$	$7,33 \pm 0,20$	3,8
	120	655 ± 12	$0,43 \pm 0,02$	$31,27 \pm 0,20$	$7,01 \pm 0,09$	3,5
CARBP1	90	585 ± 7	$0,11 \pm 0,02$	$32,43 \pm 2,17$	$6,78 \pm 0,07$	—
	120	622 ± 12	$0,32 \pm 0,03$	$31,39 \pm 1,48$	$6,52 \pm 0,07$	5,5
CARBP2	90	597 ± 14	$0,15 \pm 0,01$	$33,77 \pm 0,50$	$6,82 \pm 0,04$	—
	120	639 ± 21	$0,37 \pm 0,01$	$33,60 \pm 2,31$	$6,72 \pm 0,14$	8,6