



M 2020

DESENVOLVIMENTO DE UMA CORRELAÇÃO ENTRE O MÉTODO DO PERFORADOR E MÉTODO DE ANÁLISE DE GÁS PARA DETERMINAÇÃO DO TEOR/EMIÇÃO DE FORMALDEÍDO

ANA CATARINA PINTO GONÇALVES

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

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

Dissertação de Mestrado

de

Ana Catarina Pinto Gonçalves

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

EuroResinas - Indústrias Químicas, S.A.



Orientador na FEUP: Prof. Luísa Carvalho

Orientador na FEUP: Prof. Fernão Magalhães

Coordenador na EuroResinas - Indústrias Químicas, S.A.: Dra. Nádia Paiva



julho de 2020

Agradecimentos

A realização deste projeto apenas foi possível com o apoio e consideração de diversas partes a quem dirijo, de seguida, os meus sinceros agradecimentos.

À coorientadora empresarial deste projeto, a Doutora Nádia Paiva, e aos orientadores académicos a Professora Luísa Carvalho e ao Professor Fernão D. Magalhães por toda a disponibilidade, orientação, por todos os conhecimentos transmitidos e esclarecimento de dúvidas ao longo do decorrer do projeto.

Ao Engenheiro Roberto Magalhães e ao Professor Jorge Martins por todo o conhecimento partilhado e disponibilidade transmitida ao longo do projeto.

A toda a equipa da EuroResinas - Indústrias Químicas, S.A., pela disponibilidade e simpatia durante toda esta etapa e às minhas colegas de estágio, Ana Silva e Ana Gonçalves, pelo companheirismo durante este percurso.

Aos meus pais e à minha irmã pela compreensão, paciência, sacrifício e por sempre acreditarem em mim durante todo este percurso fazendo com que tudo tenha mais sentido. À minha madrinha por tudo o que faz por mim. Sem vocês nada disto seria possível.

Às minhas amigas de faculdade Rita Sousa e Alice Du por todo o apoio e bons momentos passados ao longo destes cinco anos.

À Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto e à EuroResinas - Indústrias Químicas, S.A., por me proporcionarem esta oportunidade que contribuiu para o meu desenvolvimento profissional e pessoal.

A Prof.^a Luisa H. Carvalho e o Prof. 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).

Projeto Innosurf - Superfícies Inovadoras, projeto financiado pelo programa Portugal 2020 com o n.º POCI-01-0247-FEDER-33768, cofinanciado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) através do COMPETE2020-Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI).

Resumo

A indústria de painéis de derivados de madeira aplica resinas sintéticas à base de formaldeído na sua produção. Este facto levanta preocupações ao nível da saúde humana, dado que o formaldeído consiste num composto químico que se encontra no estado gasoso à temperatura ambiente sendo inflamável e reativo. Em 2006 foi reclassificado como cancerígeno para os seres humanos pela Agência Internacional de Pesquisa em Cancro (IARC), o que levou o mercado a procurar diminuir os níveis de emissão de formaldeído.

O método mais utilizado atualmente pela indústria para determinar o teor de formaldeído contido nos painéis de derivado de madeira é o método do perforador, devido ao baixo custo do equipamento e reduzido tempo de análise. Apresenta o inconveniente da utilização de tolueno e não medir a emissão do formaldeído.

Já o método de análise de gás, determina a emissão de formaldeído em painéis de derivados de madeira em ambiente acelerado. Este método é mais fácil de operar a nível laboratorial, tem maior sensibilidade na determinação do formaldeído e com melhor correlação ao método de referência (método da câmara, EN 717-1).

Com a exigência por parte do mercado na diminuição dos níveis de emissão de formaldeído, surge o objetivo deste projeto: a criação de uma correlação entre o método do perforador e o método de análise de gás. Para tal foram realizadas análises a um conjunto de amostras de painéis de aglomerado de partículas de madeira, PB, e de fibras de madeira obtidos por via seca, MDF, pelo método do perforador e pelo método de análise de gás em paralelo. Foram ainda acondicionados alguns provetes de PB e de MDF em câmara climática (23 °C e humidade relativa 45 %, 20 °C e humidade relativa 35 %, 20 °C e humidade relativa 85 %), que após o acondicionamento foram analisados pelo método de análise de gás e pelo método do perforador para determinar o teor e a emissão de formaldeído.

Através dos resultados obtidos, foi possível determinar a existência de duas correlações fortes para o MDF, para espessuras inferiores a 5 mm e espessuras superiores a 12 mm, e duas correlações fortes para os painéis de PB com resistência a humidade e os painéis de PB com baixo teor de formaldeído que obedecem à legislação CARB II. Também foi possível obter uma correlação intermédia para PB com espessuras inferiores a 22 mm e uma correlação fraca para PB com resistência ao fogo. Constatou-se, por fim, que após os acondicionamentos na humidade relativa mais elevada, havia uma maior libertação de formaldeído, enquanto que para humidades relativas mais baixas os valores de formaldeído obtidos foram mais baixos.

Palavras Chave: formaldeído, método do perforador, método de análise de gás, correlação

Abstract

The wood-based panel industry uses formaldehyde-based synthetic resins to his production. This raises concerns about human health, given that formaldehyde is a chemical compound that is in a gaseous state at room temperature, being flammable and reactive. In 2006 it was reclassified as a carcinogen in humans by the International Cancer Research Agency (IARC), which led the market to reduce formaldehyde emission levels.

The method currently most used by the industry to determine the formaldehyde content in wood-based panels is the perforator method, due to the low cost of the equipment and reduce analysis time. It presents the drawback of using toluene and does not measure formaldehyde emission.

The gas analysis method, determines the emission of formaldehyde in panels of wood derivatives in an accelerated environment. This method is easier to operate at the laboratory level, has superior sensitivity in the determination of formaldehyde and better correlation with the reference method (chamber, EN 717-1).

Due to the future requirements of the replacement of the perforator method by the gas analysis method, appears the objective of this project, the creation of a correlation between the perforator method and the gas analysis method. For this purpose, analyses were performed on a set of samples of particle agglomerate panels, PB, and wood fibers obtained by dry route, MDF, by the perforator method and by the gas analysis method in parallel. Some PB and MDF samples were also conditioned in climate chamber (23 °C and relative humidity 45 %, 20 °C and relative humidity 35 % and 20 °C and relative humidity 85 %), which were analyzed after conditioning by the gas analysis method and perforator methods to determine the formaldehyde content and emission.

Through the results obtained, it was possible to determine the existence of two strong correlations for MDF, for thicknesses lower than 5 mm and thicknesses higher than 12 mm, and two strong correlations for the PB panels with resistance to humidity and the PB panels with low formaldehyde content that comply with CARB II legislation. It was also possible to obtain an intermediate correlation for PB with thicknesses less than 22 mm and a weak correlation for PB with fire resistance. It was also possible to verified that after the conditioning at higher relative humidity, there was a higher release of formaldehyde, while for lower relative humidity the formaldehyde values obtained were lower.

Keywords: formaldehyde, perforator method, gas analysis method, correlation

Declaração

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

Assinar e datar

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	2
1.3	Contributos da autora para o Trabalho	2
1.4	Organização da Tese	2
2	Contexto e Estado da Arte	5
2.1	Formaldeído.....	5
2.2	Aplicações do Formaldeído.....	6
2.2.1	Resina Ureia-Formaldeído	7
2.2.2	Resina Melamina-Formaldeído	7
2.2.3	Resina Melamina-Ureia-Formaldeído	7
2.2.4	Resina Fenol-Formaldeído	8
2.2.5	Resina Melamina-Ureia-Fenol-Formaldeído	8
2.2.6	Painéis de Derivados da Madeira.....	8
2.3	Métodos de Determinação do teor/emissão de Formaldeído	10
2.3.1	Método da Câmara	10
2.3.2	Método do Frasco	11
2.3.3	Método do Exsicador.....	11
2.3.4	Método de Análise de Gás	12
2.3.5	Método do Perforador	13
2.4	Limites legais	14
3	Materiais e Métodos	17
3.1	Amostragem.....	17
3.2	Humidade	20
3.3	Método do Perforador	20
3.3.1	Preparação dos provetes.....	21
3.3.2	Reagentes	21

3.3.3	Instalação	21
3.3.4	Processo de extração	22
3.3.5	Método Acetilacetona	23
3.3.6	Análise dos Resultados	23
3.3.7	Curva de Calibração	24
3.4	Método de Análise de Gás	24
3.4.1	Preparação dos provetes.....	24
3.4.2	Reagentes	24
3.4.3	Instalação	25
3.4.4	Procedimento.....	26
3.4.5	Método acetilacetona	27
3.4.6	Análise dos Resultados	27
3.4.7	Curva de Calibração	27
4	Resultados e Discussão.....	29
4.1	Correlação entre o método do perforador e o método de análise de gás.....	29
4.1.1	MDF	29
4.1.2	PB	32
4.2	Influência da Humidade.....	37
5	Conclusões	43
6	Avaliação do trabalho realizado.....	45
6.1	Objetivos Realizados	45
6.2	Limitações e Trabalho Futuro	45
6.3	Apreciação Final	45
7	Referências	47
Apêndice A - Resultados experimentais do MDF		51
Apêndice B - Resultados experimentais do PB		61
Apêndice C - Análise da massa volúmica para MDF $\leq 5,00$ mm		75
Apêndice D - Análise da massa volúmica para MDF $\leq 12,00$ mm.....		77
Apêndice E - Análise da massa volúmica para PB $\leq 22,00$ mm		79

Apêndice F - Análise da massa volúmica para amostras com resistência à humidade.....	81
Apêndice G - Análise da massa volúmica para amostras com resistência ao fogo	83
Apêndice H - Análise da massa volúmica para amostras AC12,2 e AC16.....	85

Lista de Figuras

<i>Figura 2.1 - Estrutura molecular do formaldeído.</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2.2 - Aplicação do formaldeído.[13].....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 2.3 - Classificação de painéis de derivados de madeira.[19]</i>	<i>9</i>
<i>Figura 2.4 - Método da Câmara.[20]</i>	<i>11</i>
<i>Figura 2.5 - Método do exsiccador.[20].....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 2.6 - Método de análise de Gás.....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 2.7 - Método do perforador.[20]</i>	<i>13</i>
<i>Figura 3.1 - Instalação e legenda do Método do Perforador.[6]</i>	<i>22</i>
<i>Figura 3.2 - Instalação e legenda do método de análise de gás.[9]</i>	<i>26</i>
<i>Figura 4.1 - Amostras de MDF do método de análise de gás em função método do perforador.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 4.2 - Correlação entre os valores determinados pelo método da análise de gás e o método do perforador para amostras de MDF ≤ 5 mm</i>	<i>31</i>
<i>Figura 4.3 - Correlação entre os valores determinados pelo método da análise de gás e o método do perforador para amostras de MDF ≥ 12 mm</i>	<i>32</i>
<i>Figura 4.4 - Amostras de PB do método de análise de gás em função do método do perforador.....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 4.5 - Correlação entre os valores determinados pelo método da análise de gás e o método do perforador para amostras de PB ≤ 22 mm</i>	<i>34</i>
<i>Figura 4.6 - Correlação entre os valores determinados pelo método da análise de gás e o método do perforador para amostras com resistência à humidade.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 4.7 - Correlação entre os valores determinados pelo método da análise de gás e o método do perforador para amostras resistentes ao fogo.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 4.8 - Correlação entre os valores determinados pelo método da análise de gás e o método do perforador para as amostras AC12,2 e AC16.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 4.9 - Resultados obtidos pelo método de análise de gás após acondicionamento para os provetes AB18, MB3, MB12G e MB22G.</i>	<i>38</i>
<i>Figura 4.10 - Resultados obtidos pelo método do perforador após acondicionamento para os provetes AB18, MB3, MB12G e MB22G.</i>	<i>38</i>
<i>Figura 4.11 - Resultados obtidos pelo método de análise de gás após acondicionamento para os provetes AB30G, AB22G, MB19G, AB16G, AC19G, AC16G.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 4.12 - Resultados obtidos pelo método do perforador após acondicionamento para os provetes AB30G, AB22G, MB19G, AB16G, AC19G, AC16G.</i>	<i>40</i>

<i>Figura 4.13 - Resultados obtidos pelo método de análise de gás após acondicionamento para os provetes MD2,7, MC2,5, AC16, AC12,2, AB30H, AB16F, AB12F</i>	<i>41</i>
<i>Figura 4.14 - Resultados obtidos pelo método do perforador após acondicionamento para os provetes MD2,7, MC2,5, AC16, AC12,2, AB30H, AB16F, AB12F.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura C.1 - Resultados obtidos pelo método de análise de gás em função da massa volúmica para as amostras de MDF $\leq 5,00$ mm</i>	<i>75</i>
<i>Figura C.2 - Resultados obtidos pelo método do perforador em função da massa volúmica para as amostras de MDF $\leq 5,00$ mm</i>	<i>75</i>
<i>Figura D.1 - Resultados obtidos pelo método de análise de gás em função da massa volúmica para as amostras de MDF $\geq 12,00$ mm.</i>	<i>77</i>
<i>Figura D.2 - Resultados obtidos pelo método do perforador em função da massa volúmica para as amostras de MDF $\geq 12,00$ mm.</i>	<i>77</i>
<i>Figura E.1 - Resultados obtidos pelo método de análise de gás em função da massa volúmica para as amostras de PB $\leq 22,00$ mm.</i>	<i>79</i>
<i>Figura E.2 - Resultados obtidos pelo método do perforador em função da massa volúmica para as amostras de PB $\leq 22,00$ mm.</i>	<i>79</i>
<i>Figura F.1 - Resultados obtidos pelo método de análise de gás em função da massa volúmica para as amostras com resistência à humidade.</i>	<i>81</i>
<i>Figura F.2 - Resultados obtidos pelo método do perforador em função da massa volúmica para as amostras com resistência à humidade.</i>	<i>81</i>
<i>Figura G.1 - Resultados obtidos pelo método de análise de gás em função da massa volúmica para as amostras com resistência ao fogo.</i>	<i>83</i>
<i>Figura G.2 - Resultados obtidos pelo método do perforador em função da massa volúmica para as amostras com resistência ao fogo.</i>	<i>83</i>
<i>Figura H.1 - Resultados obtidos pelo método de análise de gás em função da massa volúmica para as amostras AC12,2 e AC16.</i>	<i>85</i>
<i>Figura H.2 - Resultados obtidos pelo método do perforador em função da massa volúmica para as amostras AC12,2 e AC16.</i>	<i>85</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 2.1 - Propriedades do formaldeído .[1], [13], [14]</i>	<i>5</i>
<i>Tabela 2.2 - Limites máximos de emissão de formaldeído (PB, MDF, PW, OSB, LVL) Adaptado de Athanassiadou et al.,2007 [2], [22]</i>	<i>15</i>
<i>Tabela 3.1 - Sintaxe da identificação das amostras ensaiadas.</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 3.2 - Amostragem MDF</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 3.3 - Amostragem PB</i>	<i>19</i>
<i>Tabela 3.4 - Amostragem PB (continuação).</i>	<i>20</i>
<i>Tabela 3.5 - Condições de acondicionamento em câmara climática.[7]</i>	<i>20</i>
<i>Tabela 3.6 - Reagentes[6]</i>	<i>21</i>
<i>Tabela 3.7 - Reagentes[9]</i>	<i>25</i>
<i>Tabela A.1 - Resultados da experiência do método de análise de gás do MDF.</i>	<i>51</i>
<i>Tabela A.2 - Resultados da experiência do método de análise de gás do MDF (Continuação).....</i>	<i>52</i>
<i>Tabela A.3 - Resultados da experiência do método de análise de gás do MDF (Continuação).....</i>	<i>53</i>
<i>Tabela A.4 - Resultados da experiência do método de análise de gás do MDF (Continuação).....</i>	<i>54</i>
<i>Tabela A.5 - Resultados da experiência do método de análise de gás do MDF (Continuação).....</i>	<i>55</i>
<i>Tabela A.6 - Resultados da experiência do método de análise de gás do MDF (Continuação).....</i>	<i>56</i>
<i>Tabela A.7 - Resultados laboratorial pelo método do perforador MDF.</i>	<i>57</i>
<i>Tabela A.8 - Resultados laboratorial pelo método do perforador MDF(Continuação)</i>	<i>58</i>
<i>Tabela A.9 - Resultados laboratorial pelo método do perforador MDF(Continuação)</i>	<i>59</i>
<i>Tabela B.1 - Resultados da experiência do método de análise de gás do PB.....</i>	<i>61</i>
<i>Tabela B.2 - Resultados da experiência do método de análise de gás do PB.(Continuação).....</i>	<i>62</i>
<i>Tabela B.3 - Resultados da experiência do método de análise de gás do PB.(Continuação).....</i>	<i>63</i>
<i>Tabela B.4 - Resultados da experiência do método de análise de gás do PB.(Continuação).....</i>	<i>64</i>
<i>Tabela B.5 - Resultados da experiência do método de análise de gás do PB.(Continuação).....</i>	<i>65</i>
<i>Tabela B.6 - Resultados da experiência do método de análise de gás do PB.(Continuação).....</i>	<i>66</i>
<i>Tabela B.7 - Resultados da experiência do método de análise de gás do PB.(Continuação).....</i>	<i>67</i>
<i>Tabela B.8 - Resultados da experiência do método de análise de gás do PB.(Continuação).....</i>	<i>68</i>
<i>Tabela B.9 - Resultados da experiência do método de análise de gás do PB.(Continuação).....</i>	<i>69</i>
<i>Tabela B.10 - Resultados laboratorial pelo método do perforador PB.....</i>	<i>70</i>

<i>Tabela B.11 - Resultados laboratorial pelo método do perforador PB. (Continuação).....</i>	<i>71</i>
<i>Tabela B.12 - Resultados laboratorial pelo método do perforador PB. (Continuação).....</i>	<i>72</i>
<i>Tabela B.13 - Resultados laboratorial pelo método do perforador PB. (Continuação).....</i>	<i>73</i>

Notação e Glossário

A_S	Absorvância da solução de extração analisada	
A_b	Absorvância de uma solução de água destilada	
G_i	Valor da análise de gás	mg/m ² h
G_m	Valor médio do valor da análise de gás	mg/m ² h
m_0	Massa do provete após a secagem	g
m_1	Massa do provete depois da secagem	g
m_H	Massa do provete utilizada para a análise da extração	g
H	Teor de água	%
r	Coeficiente de correlação	
R^2	Coeficiente de determinação	
VP	Valor do Perforador	mg formaldeído / 100 g placa seca anidra
F	Área total das superfícies de emissão	m ²
V	Volume do balão volumétrico	mL
f	Declive da curva de calibração	mg/mL
x	Valor do método do perforador	mg formaldeído / 100 g placa seca anidra
y	Valor do método de análise de gás	mg/m ² h

Índices

i índice horas

Lista de Siglas

ANSI	American National Standards Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
CARB	<i>Californian Air Resources Board</i>
EN	European Standard
IARC	Agência Internacional em Pesquisa em Cancro, <i>International Agency for Research on Cancer</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
LVL	Madeira Microlamelada Colada, Laminated Veneer Lumber
MDF	Painéis de aglomerado de fibras obtidas por via seca, <i>Medium Density fiberboard</i>
MF	Melamina-formaldeído
MUF	Melamina-ureia-formaldeído
MUPF	Melamina-ureia-fenol-formaldeído
NP	Norma Portuguesa
OMS	Organização Mundial de Saúde
OSB	<i>Painéis de aglomerado de partículas de madeira longas e orientadas, Oriented-Strand Board</i>
PB	Painéis de aglomerado de partículas de madeira, <i>Particleboard</i>
PF	Fenol-formaldeído
PW	Contraplacado, plywood
RH	Humidade Relativa
SWP	Placas de Madeira Maciça, solid wood panel
TAC	<i>Toxic Air Contaminants</i>
UF	Ureia-formaldeído

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

O formaldeído é um composto químico com características inflamáveis e altamente reativas à temperatura ambiente. A utilização do formaldeído passa por vários ramos industriais e atua como intermediário na produção de vários compostos químicos como hexametilenotetramina, trimetilolpropano, butano-1,4-diol, pentaeritritol e resinas termoendurecíveis.[1] [2]

As resinas termoenderucíveis são utilizadas na produção de painéis de derivados de madeira, que ao conterem na sua composição formaldeído, levanta grande preocupação pelo impacto negativo na saúde.

Ao longo do tempo o formaldeído tem tendência a se libertar dos painéis de derivados de madeira, o que levanta questões quanto às condições de saúde a que os seres humanos são expostos em ambientes fechados. Desde 1980 que a Agência Internacional de Pesquisa em Cancro (*International Agency for Research on Cancer, IARC*) tem realizado pesquisas sobre as suas propriedades cancerígenas, sendo que em 2006 a *IARC* reclassificou o formaldeído como cancerígeno.[3]-[5] Desta forma, há uma exigência sobre a indústria para que se diminua os níveis de emissão de formaldeído.

O método do perforador, seguindo a norma NP EN ISO 12460-5:2017, determina o teor de formaldeído contido numa placa de derivado de madeira. Este é o mais método mais utilizado a nível industrial, devido ao seu baixo custo de equipamento e de tempo de análise. [6]

Dadas as exigências do mercado, surge a necessidade de uma avaliação correta da emissão de formaldeído. O método de análise de gás determina a emissão de formaldeído em ambiente acelerado, seguindo a norma NP EN ISO 12460-3:2018, é fácil de operar a nível laboratorial, tem uma maior sensibilidade na determinação do formaldeído e uma melhor correlação com o método de referência.[7] [8] [9]

Com estas imposições presentes surge este projeto que tem como objetivo o desenvolvimento de uma correção entre o método do perforador e o método de análise de gás para determinação do teor/emissão de formaldeído, em colaboração com a EuroResinas - Indústrias Químicas, S.A. empresa que faz parte do grupo Sonae Arauco.

Para o delineamento do projeto foram analisados painéis de aglomerado de partículas de madeira (*particleboard*, PB) e painéis de aglomerado de fibras de madeira obtido por via seca (*Medium Density fiberboard*, MDF) pelo método do perforador (NP EN ISO 12460-5:2017) e pelo método de análise de gás (NP EN ISO 12460-3:2018) em paralelo. Foram ainda acondicionadas (23 °C e humidade relativa 45 %, 20 °C e humidade relativa 85 % e 20 °C e humidade relativa

35 %) determinados provetes de PB e de MDF que posteriormente foram analisados pelo método do perforador (NP EN ISO 12460-5:2017) e pelo método de análise de gás (NP EN ISO 12460-3:2018), em paralelo, para determinar o teor e a emissão de formaldeído.

1.2 Apresentação da Empresa

O grupo Sonae Arauco foi criado em 2016 como resultado duma parceria estratégica entre a Sonae Indústria e a Arauco. Atualmente, é uma das maiores produtoras mundiais de painéis de derivados de madeira. A sua sede encontra-se em Portugal, mais precisamente na Maia, com 9 unidades Industriais e comerciais chegando assim a mais de 75 países.[10]

A EuroResinas - Indústrias Químicas S.A., faz parte do grupo Sonae Arauco, tendo sido constituída em 1994 dedicando-se ao fabrico e comercialização de resinas sintéticas de formaldeído e à produção de papel impregnado com resina melamina-formaldeído e resina fenol-formaldeído, utilizados para a produção de laminados. Possui a sua sede na Maia, uma unidade industrial em Sines e um laboratório de Investigação e Desenvolvimento (I&D) que se encontra no Parque de Ciência e Tecnologia da Universidade do Porto (UPTEC), onde foi desenvolvido este projeto. [12], [13]

1.3 Contributos da autora para o Trabalho

O Formaldeído encontra-se presente nos painéis de derivados da madeira sendo prejudicial para a saúde humana. Desta forma realizei várias análises em amostras industriais com diferentes características utilizando o método do perforador e o método da análise de gás para obter a quantidade e a emissão de formaldeído presente nas amostras.

1.4 Organização da Tese

A dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos. O primeiro capítulo é composto pelo enquadramento e a apresentação do projeto, assim como, uma apresentação da empresa onde a dissertação foi realizada e os contributos desta dissertação.

No segundo capítulo é realizada uma revisão bibliográfica dos temas relevantes para a dissertação: as propriedades do formaldeído, os diferentes tipos de resinas, os processos de produção dos painéis de aglomerado de partículas e MDF e os diversos métodos de determinação de formaldeído.

No terceiro capítulo apresentam-se os materiais e métodos utilizados no trabalho, bem como os métodos de determinação do teor e da emissão de formaldeído.

No quarto capítulo encontram-se os resultados obtidos através dos métodos do capítulo anterior, a sua correlação e a discussão dos resultados.

No quinto capítulo são apresentadas as conclusões do projeto.

No sexto capítulo é realizada uma avaliação do projeto, relativo aos objetivos que foram atingidos, as limitações, trabalho futuro e uma apreciação final do projeto.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Formaldeído

O formaldeído (CH_2O) foi descoberto em 1855 pelo cientista *Alexander Butlerow*. [13] É um aldeído com uma cadeia linear que à temperatura ambiente encontra-se no estado gasoso sendo muito reativo e inflamável. É solúvel em água, etanol e éter dietílico e em condições atmosféricas é foto-oxidado a dióxido de carbono. [14] A sua estrutura molecular encontra-se representada na figura 2.1. [1]

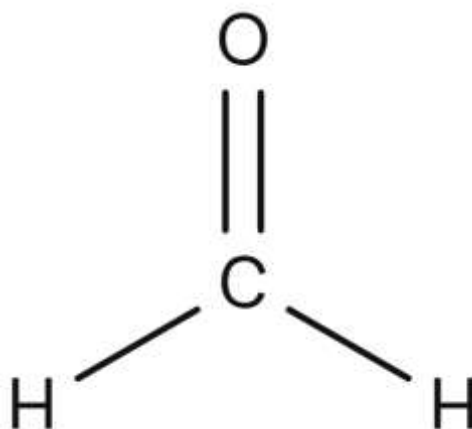


Figura 2.1 - Estrutura molecular do formaldeído.

A comercialização do formaldeído é realizada através de solução aquosa com 37 % estabilizada em metanol. [13] Na Tabela 2.1 encontram-se algumas das suas propriedades.

Tabela 2.1 - Propriedades do formaldeído . [1], [13], [14]

Nome IUPAC	Metanal
Número CAS	50-00-0
Massa molecular	30,03 g·mol ⁻¹
Densidade	1,03 - 1,07 (ar = 1)
Ponto de fusão	-92 °C
Ponto de ebulição	-19,5 °C
Solubilidade em água	400 g·L ⁻¹ a 20 °C
Pressão de vapor	5,19×10 ⁵ Pa a 25 °C

O formaldeído consiste num poluente com muitas fontes internas e externas. Como fontes externas incluem-se as plantas, fábricas, emissões dos automóveis e também casos mais específicos, como incêndios florestais e outras combustões naturais que aumentam a quantidade de formaldeído no ar. Como fontes internas incluem-se os painéis de derivados de madeira que libertam a maior quantidade, mas também matérias de isolamento, têxteis, tintas, vernizes e materiais de pavimento.[15]

Os seres humanos estão em contacto constante com produtos que emitem formaldeído, sem se aperceberem. Quando esta exposição é de baixa emissão são sentidos poucos efeitos secundários. Mas quando expostos a elevadas quantidades como acontece à saída da prensa, no processo de prensagem de painéis, a inalação de formaldeído pode provocar efeitos como desconforto ao odor, irritação dos olhos e vias respiratórias superiores e efeitos pulmonares como reações alérgicas e asma. Estes efeitos ocorrem devido à afinidade do formaldeído com a água.[13]

Há vários anos que se sabe que o formaldeído apresenta efeitos secundários para pessoas que se encontrem expostas a elevadas quantidades. Em 1980 iniciaram-se pesquisas laboratoriais para analisar os efeitos do formaldeído. Através de ensaios toxicológicos em ratos expostos a formaldeído verificou-se que, após algum tempo, desenvolveram cancro.[13]

Em março de 1992 o formaldeído foi classificado como *Toxic Air Contaminant* (TAC) o que significa que este se trata de um poluente que aumenta o risco de doença nos seres humanos.[16] A IARC da Organização Mundial de Saúde (OMS) tem analisando desde cedo os efeitos do formaldeído. Durante vários anos este era considerado um “potencial causador de cancro”. Em 2006 a IARC reclassificou o formaldeído como cancerígeno para os humanos.[3]-[5], [17]

2.2 Aplicações do Formaldeído

O formaldeído é uma matéria-prima utilizada em vários processos industriais, devido às suas propriedades desinfetantes, de biocida e de conservação que o torna bastante apelativo.[13]

Nas aplicações do formaldeído temos as resinas termoendurecíveis e os compostos químicos como hexametilenotetramina, trimetilolpropano, butano-1,4-diol, pentaeritritol. De forma indireta é aplicado em painéis de derivados de madeira, materiais de cortiça, materiais de espuma de ureia-formaldeído, produtos de papel, têxteis, materiais de revestimento, produtos de limpeza, cosmética e lâ mineral/vidro. Na figura 2.2 encontram-se algumas aplicações do formaldeído na indústria.[13]

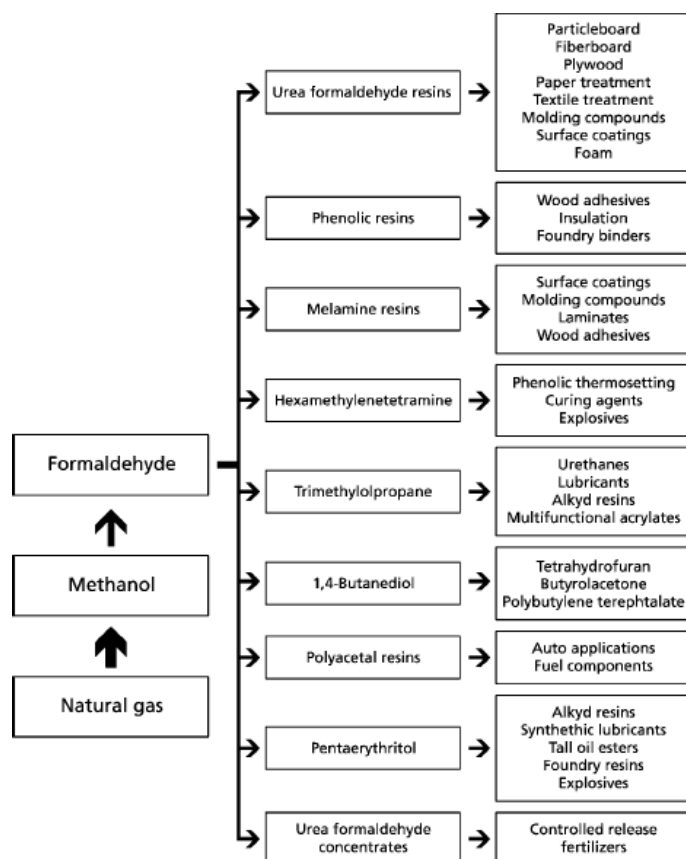


Figura 2.2 - Aplicação do formaldeído.[13]

2.2.1 Resina Ureia-Formaldeído

A resina de ureia-formaldeído (UF) é o polímero mais utilizado no fabrico de painéis de derivados de madeira, como PB, MDF e mobiliário. A sua utilização em grande escala provém do seu baixo preço de venda, uma cura rápida, e uma boa resistência quando curado. Por outro lado, em ambientes húmidos verifica-se a diminuição da sua resistência não estando apta a ser utilizado no exterior. As emissões do formaldeído desta resina podem diminuir quando adicionados outros compostos como a melamina e o fenol. [2], [13], [18]

2.2.2 Resina Melamina-Formaldeído

A resina de melamina-formaldeído (MF) é uma resina de alto custo devido ao elevado valor da melamina. É utilizada para a impregnação de papel, podendo também ser utilizada na produção de painéis de derivados de madeira como PB, MDF e contraplacado quando são desejadas características como resistência à humidade.[2], [18]

2.2.3 Resina Melamina-Ureia-Formaldeído

As resinas melamina-ureia-formaldeído (MUF) são resinas mais dispendiosas do que as UF, mas não tanto com as MF. A MUF aparece como solução de um problema de resistência à humidade por parte da UF com a adição de uma melamina, que aumenta o valor de produção, mas melhora

a placa tornando-a mais apta para utilizações em condições húmidas, havendo ainda libertação de formaldeído em menor quantidade que nas UF. [13], [18]

2.2.4 Resina Fenol-Formaldeído

A resina fenol-formaldeído (PF) possui uma elevada estabilidade térmica, resistência ao fogo, resistência à humidade e uma baixa emissão de formaldeído. Estas características tornam-na uma resina aplicável em várias áreas de fabrico como fibras de vidro, isolamento de lã de rocha, painéis de derivados de madeira e impregnação de papel kraft para laminados.[2], [18]

Apresenta ainda uma cura demorada a elevadas temperaturas, o que pode causar uma maior absorção da resina por parte das partículas não permitindo a agregação de todas as partículas numa só, diminuindo a produtividade.[13], [18]

2.2.5 Resina Melamina-Ureia-Fenol-Formaldeído

A melamina-ureia-fenol-formaldeído (MUPF) é produzida a partir da adição de fenol na MUF, o que leva a uma diminuição da emissão de formaldeído não sendo tão dispendiosa como a PF. Os painéis são resistentes à humidade e têm uma menor emissão de formaldeído.[13], [18]

2.2.6 Painéis de Derivados da Madeira

Os painéis de derivados de madeira são produzidos utilizando madeira com diferentes geometrias (fibras, partículas, fios, partículas longas, folha e madeira maciça) unidas com uma resina e consolidadas numa prensa de pratos quentes. A prensa aplica calor e pressão para ativar quimicamente a resina e ligar o material para produzir um painel com boas propriedades físico mecânicas. [2] Na figura 2.3 encontram-se resumidos e classificados os painéis de derivados de madeira, segundo o tamanho da partícula, massa volúmica e tipo de processo. [19]

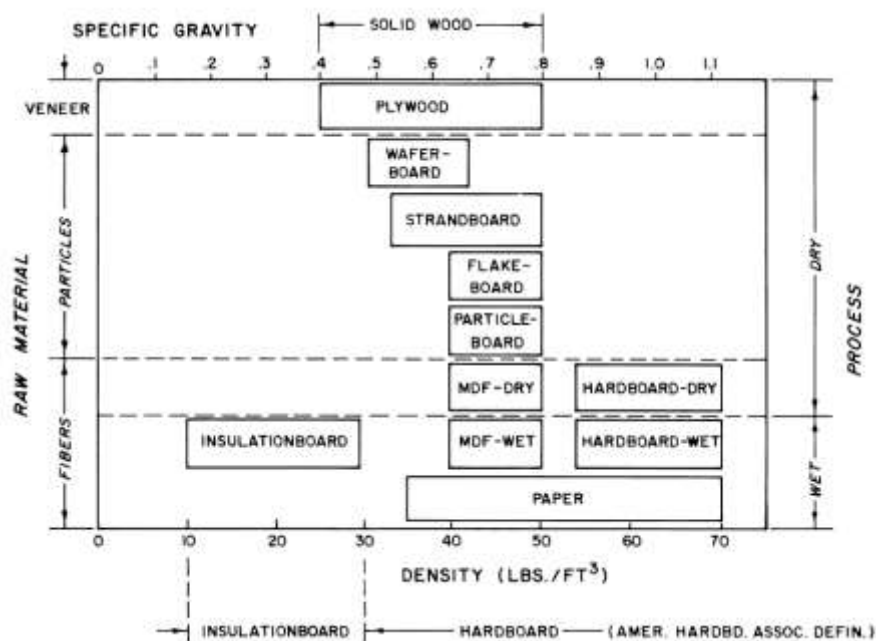


Figura 2.3 - Classificação de painéis de derivados de madeira.[19]

Os painéis de derivados de madeira apresentam várias vantagens relativamente à madeira maciça como um custo mais baixo, uma degradação mais demorada e uma maior diversidade de espessuras e larguras. Contudo, apresentam uma menor resistência à flexão, quando comparados com a madeira maciça. Os derivados da madeira podem ainda ser produzidos com características específicas como baixa condutividade térmica, resistência ao fogo e com diferentes superfícies decorativas.[18]

2.2.6.1 Painéis de aglomerado de partículas de madeira

Os painéis de aglomerado de partículas de madeira (PB) são painéis composto por partículas de madeira de diferentes tamanhos. Normalmente são constituídos por três camadas, em que as camadas externas são constituídas por partículas mais finas, enquanto que a camada interna por partículas mais grossas.[2], [18]

A matéria-prima utilizada para o fabrico de PB são partículas pequenas que são secas para ficar com um teor de água entre 2 e 7 %. De seguida é-lhes adicionado o adesivo. Dependendo das características desejadas, é lhes adicionado um adesivo específico, sendo o mais utilizado a resina UF. Posteriormente a mistura das partículas e do adesivo é disposta de forma a criar as três camadas e o colchão formado é prensado a temperaturas e pressões elevadas. Conclui-se o ciclo com um arrefecimento da placa após a prensagem, seguido das operações de acabamento.[2]

As especificações finais do PB respeitam a norma NP EN 312.[18]

2.2.6.2 Painéis de aglomerado de fibras obtidas por via seca

O painel de aglomerado de fibras obtidas por via seca (MDF) consiste num painel composto por fibras lenhocelulósicas fabricado por via seca, isto é, em que o teor de água da fibra na etapa de formação é inferior a 20 %.

A matéria-prima (fibra) é obtida através de um processo de desfibrção termomecânica, que consiste na combinação de calor e energia mecânica para obter as fibras lenhocelulósicas. De seguida pulveriza-se as fibras com uma resina sintética, sendo a mais utilizada a UF, podendo variar conforme as especificações do produto final. Seguidamente, as fibras passam num secador e após uma etapa de formação em que se forma um colchão de fibras, este é prensado a pressões e temperaturas elevadas. Após arrefecimento e estabilização, os painéis passam por um processo de acabamento (corte e lixagem).[2], [18]

As especificações finais do MDF respeitam a norma EN 622-5.[18]

2.3 Métodos de Determinação do teor/emissão de Formaldeído

Os métodos para avaliar o formaldeído podem ser divididos em duas categorias: os que medem a quantidade de formaldeído que é libertado ao longo do ensaio e os que determinam a quantidade de formaldeído no painel, desconhecendo se é libertado ao longo do tempo. Existem vários métodos para avaliar o formaldeído sendo, de seguida, descritos alguns dos mais conhecidos.[2]

2.3.1 Método da Câmara

O método da câmara (EN 717-1: 2004) é o procedimento mais próximo de uma emissão real de formaldeído. Este ensaio é realizado com uma dada amostra, sobre condições reais do interior de uma habitação, o que torna os resultados obtidos deste método mais fidedignos.

Neste método utiliza-se uma câmara de aço ou vidro que poderá variar entre os 12 m³, 1 m³ ou 225 L na qual são colocadas amostras a uma temperatura de 23 °C com uma humidade relativa de 45 % e uma taxa de renovação de ar de 1/h. As amostras são colocadas dentro da câmara, sendo periodicamente recolhido o ar à saída da câmara para frascos de lavagem contendo água, onde ocorre a absorção do formaldeído. A concentração de formaldeído é determinada pelo método da acetilacetona e o ensaio tem a duração mínima de 10 dias se a concentração de formaldeído decrescer menos de 5 % nos últimos 4 dias antes do término do ensaio. Se esta condição não é atingida o teste deve continuar. Se ao fim de 28 dias ainda não se tiver atingido o estado estacionário o ensaio termina. Existem ainda as normas ASTM E 1333, ASTM D 6007, JIS A 1901, JIS A 1922, ISO 12460-1 ou ISO 12460-2 que utilizam câmaras de diferentes tamanhos e o ensaio é realizado em diferentes condições .[2], [13]

Devido ao facto da análise ser demorada e o custo deste equipamento ser elevado, a sua implementação a nível industrial é árdua. Na figura 2.4 encontra-se uma representação do método.



Figura 2.4 - Método da Câmara.[20]

2.3.2 Método do Frasco

O método do frasco foi desenvolvido em 1975 por *Roffael* no *Fraunhofer Institute for Wood Research WKI*. Consiste num método rápido, que analisa a emissão de formaldeído, no qual se suspende um provete dentro de um recipiente fechado com água destilada a 40 °C durante 3 h. Posteriormente analisa-se a concentração de formaldeído por fotometria pelo método da acetilacetona. Este método de ensaio segue a norma EN 717-3.[2], [21]

Este teste apesar do seu baixo custo não é aceite pelo mercado.[2], [21]

2.3.3 Método do Exsicador

O método do exsicador é um método económico, que determina a emissão de formaldeído. Os provetes são colocados num exsicador sobre uma rede de aço inoxidável por baixo da qual existe um prato com água destilada a 20 °C com uma humidade relativa de 65 %, durante 24 h. A análise da concentração de formaldeído é realizada fotometricamente pelo método da acetilacetona. Este método segue a norma da ISO 12460-4, mas existem outras normas como ASTM D 5582, JIS A 1460, JAS MAFF 235, JAS 233, AS/NZS 4266.16 que utilizam este tipo de equipamento. [2], [13]

Este teste apresenta a vantagem de ser de baixo custo, mas o tempo de pré-condicionamento da amostra, de uma semana, provoca um alongamento do teste. Na figura 2.5 encontra-se uma representação deste.



Figura 2.5 - Método do exsicador.[20]

2.3.4 Método de Análise de Gás

O método de análise de gás quantifica a emissão de formaldeído num ambiente acelerado. O ensaio ocorre dentro de um equipamento onde é colocada a amostra durante 4 h, a uma temperatura de 60 °C, um teor de humidade inferior a 3 % e um fluxo de ar de 1 L/min com uma sobrepressão de 1000 a 1200 Pa. Em cada hora é recolhido o ar à saída da câmara para um par de frascos de lavagem distinto, contendo água, onde ocorre a absorção do formaldeído. É analisada a concentração de formaldeído a cada hora através do método da acetilacetona. A norma seguida para este método é a NP EN ISO 12460-3:2018. [2], [13]

Este teste é vantajoso dado o seu tempo de análise, também possui uma implementação fácil e tem manuseamento automático. Apresenta um fator negativo que é o elevado custo do equipamento, que se encontra na figura 2.6.[2], [13]



Figura 2.6 - Método de análise de Gás

2.3.5 Método do Perforador

O método do perforador determina a quantidade de formaldeído presente numa amostra. É o mais acessível de realizar numa base diária sendo o que é atualmente utilizado na indústria para controlo de produção em fábrica.[2], [13], [21]

O processo de extração de formaldeído consiste na colocação de aproximadamente 110 g de uma amostra num balão volumétrico juntamente com tolueno. O balão é encaixado no perforador sendo de seguida aquecido. Após se atingir o ponto de ebulição o formaldeído começa a ser capturado na água destilada presente no corpo do perforador. A extração tem uma duração de aproximadamente 2 h e 15 min. [2], [13], [21] Após o ensaio é necessário esperar que o corpo do perforador arrefeça antes de recolher a água que se vai analisar, de seguida, é necessário lavar e preparar o perforador para o próximo ensaio. O que faz com que o “tempo de ocupação” do equipamento seja próximo de 4 horas, semelhante ao método de análise de gás. Procede-se à análise da concentração de formaldeído por fotometricamente através do método do acetilacetona. A norma seguida para este método é a NP EN ISO 12460-5:2017.

O método do perforador destaca-se pela velocidade da análise e o baixo custo de equipamento. Mas devido à utilização de produtos tóxicos, como o tolueno, levantam-se questões sobre os impactos ambientais e da segurança dos trabalhadores.

Na figura 2.7 apresenta-se o equipamento utilizado.[2], [13], [21]



Figura 2.7 - Método do perforador.[20]

2.4 Limites legais

Devido à exposição dos seres humanos a ambientes com elevados níveis de concentração de formaldeído, diversas organizações e países estabeleceram limites de emissão. Estes são classificados em cada norma de produção. No caso dos produtos de produção europeia os limites são apresentados pela NP EN 13986:2004+A1 2018, que classifica a emissão de formaldeído em duas classes: E1 e E2.

Os produtos com destino ou produzidos no Japão, possuem limites mais restritos segundo as normas JIS A 5908 e JIS A 5905 as classes F**, F*** e F****. A classe F** é equivalente à classe E1 Europeia, enquanto que as classes F*** e F**** têm valores de emissão muito baixos. Sendo que, a classe F**** fica próximo da emissão de madeira maciça não tratada, entre 0,5-2 mg/100 g.[22]

Para os produtos com destino ou produzidos nos Estados Unidos os limites de emissão de formaldeído são estabelecidos pela ANSI A208.1 & 2, e pelo California Air Resources Board (CARB). De acordo com a ASTM E1333, a Fase 1 do CARB é próxima à classe E1 (e F**), enquanto o limite da Fase 2 é semelhante à F***. Paralelamente ao cumprimento dos limites de emissão, os painéis de derivados de madeira e produtos de acabamento para venda/utilização na Califórnia deverão ser certificados por um laboratório de certificação aprovado pelo CARB, a menos que sejam aprovados como Ultra Low Emission Formaldehyde (ULEF) ou no-added formaldehyde (NAF). [22]

Na tabela 2.2 encontra-se os limites máximos da emissão de formaldeído.[2]

Tabela 2.2 - Limites máximos de emissão de formaldeído (PB, MDF, PW, OSB, LVL) Adaptado de Athanassiadou et al.,2007 [2], [22][23]

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

A determinação de correlações entre os diferentes métodos de medição do formaldeído, apresenta algumas dificuldades devido a diferenças operacionais de cada método.[24] No entanto, verifica-se a existência de correlações satisfatórias entre diferentes métodos.[25], [26] Tal é possível averiguar através de uma correlação que foi estabelecida para o método da

câmara, entre a norma EN 717-1 e a norma ASTM D 607, para um nível de emissões de formaldeído < 0,05 ppm no qual se obteve para o PB, um coeficiente de correlação de 0,957, e para MDF, um coeficiente de correlação de 0,972.[26]

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo serão abordados os métodos utilizados para a determinação do teor/emissão de formaldeído, segundo as normas NP EN ISO 12460-5:2017 e NP EN ISO 12460-3:2018, e a comparação dos valores obtidos em amostras previamente acondicionadas em diferentes condições de temperatura e humidade relativa (RH).

3.1 Amostragem

Para a realização dos ensaios e do acondicionamento foram utilizadas diversas amostras. Foi desenvolvida uma sintaxe para a identificação de cada amostra, contendo quatro secções que se descrevem na tabela 3.1

Tabela 3.1 - Sintaxe da identificação das amostras ensaiadas.

Primeira Secção	Segunda Secção	Terceira Secção	Quarta Secção
Género	Limites Legais	Espessura	Característica do painel
	B - E1	mm	F - Resistente ao Fogo
A - PB	C - CARBII		G - Resistente a Humidade
M - MDF	D - E05		H - <i>Flooring</i> Alta Densidade
	E - JIS		Omissão - Restantes

Todas as amostras que foram testadas simultaneamente pelo método do perforador e pelo método de análise de gás encontram-se listadas nas tabelas 3.2, 3.3 e 3.4. Nas tabelas 3.2, 3.3 e 3.4 encontram-se ainda assinaladas as amostras que foram acondicionadas para avaliar o impacto da humidade relativa nos resultados dos ensaios e a massa volúmica de cada amostra.

Tabela 3.2 - Amostragem MDF

Painel	Condicionamento	Massa volúmica (kg/m³)
MC18		699
MC19,1		770
MC16		769
MB12G	23 °C e 45 % RH	824
	20 °C e 85 % RH	
MB19G	20 °C e 35 % RH	850
	20 °C e 85 % RH	
MB22G	23 °C e 45 % RH	788
	20 °C e 85 % RH	
MB5		904
MB3	23 °C e 45 % RH	949
	20 °C e 85 % RH	
MD2,7	20 °C e 35 % RH	862
	20 °C e 85 % RH	
MC2,5	20 °C e 35 % RH	876
	20 °C e 85 % RH	

Tabela 3.3 - Amostragem PB

Painel	Condicionamento	Massa Volúmica (kg/m ³)
AC16G	20 °C e 35 % RH	650
	20 °C e 85 % RH	
AB16G	20 °C e 35 % RH	646
	20 °C 85 % RH	
AC19G	20 °C e 35 % RH	672
	20 °C e 85 % RH	
AB22G	20 °C e 35 % RH	631
	20 °C e 85 % RH	
AB30G	20 °C e 35 % RH	608
	20 °C e 85 % RH	
AB16F		714
AB12F	20 °C e 35 % RH	726
	20 °C e 85 % RH	
AB16		674
AB22		667
AB18	23 °C e 45 % RH	667
	20 °C e 85 % RH	
AB30		619
AC12,2	20 °C e 35 % RH	673
	20 °C e 85 % RH	
AC25,3		647
AC16	20 °C e 35 % RH	647
	20 °C e 85 % RH	
AC12		645

Tabela 3.4 - Amostragem PB (continuação).

Painel	Condicionamento	Massa Volúmica (kg/m ³)
AC13,4		665
AC22		638
AB38H		670
AB30H		702
AB30b		662
AE12		713

3.2 Humidade

Realizar alterações nas condições de humidade ambientais pode provocar impactos significativos no valor analítico dos métodos testados. Para averiguar o impacto da humidade relativa no método do perforador e no método de análise de gás foram acondicionados diversos provetes, apresentando nas condições descritas na tabela 3.5.[7]

Tabela 3.5 - Condições de acondicionamento em câmara climática.[7]

Condições Climáticas	
23 °C	45 % RH
20 °C	85 % RH
20 °C	35 % RH

Os provetes ficaram sobre acondicionamento em câmara climática durante 7 dias.[7] Após o condicionamento dos provetes foram realizados ensaios pelo método do perforador e pelo método de análises de gás. As provetes acondicionadas são apresentadas na tabela 3.2 e na tabela 3.3.

3.3 Método do Perforador

O método do perforador segue a norma NP EN ISO 12460-5:2017. O valor obtido através deste método consiste no “teor de formaldeído” presente nas amostras analisadas. O ensaio foi realizado em duplicado em algumas amostras e os valores individuais de cada ensaio cumpriram sempre o desvio máximo de 0,5 mg/100 g placa seca anidra definido na norma.[6]

3.3.1 Preparação dos provetes

Foram retirados provetes da mesma placa, com dimensões de 25 mm x 25 mm x espessura. Estes provetes foram embalados hermeticamente e à temperatura ambiente desde a sua produção e corte até à sua análise.

Para qualquer ensaio realizado foi necessário determinar o teor de água da placa colocando uma amostra de 4 provetes com uma massa de pelo menos 20 g na estufa, à temperatura de $(103 \pm 2) ^\circ\text{C}$, até obter uma massa constante. As amostras analisadas encontram-se na tabela 3.2, na tabela 3.3 e na tabela 3.4.[6]

3.3.2 Reagentes

Os reagentes utilizados e as quantidades necessárias para cada ensaio encontram-se na tabela 3.6.[6]

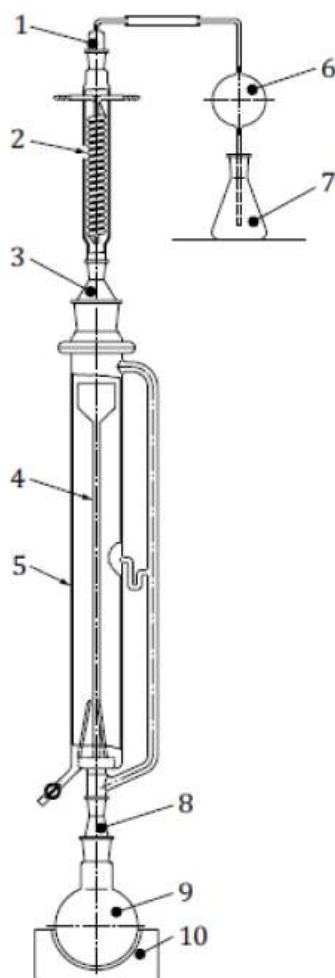
Tabela 3.6 - Reagentes[6]

Tolueno	600 mL
Solução de Acetilacetona	10 mL
Solução de Acetato de Amónio	10 mL
Água Destilada/desmineralizada	2000 mL

O tolueno utilizado tem concentração de 99,8 % e é fornecido pela Fisher Chemical enquanto que as soluções de acetilacetona e acetato de amónio foram preparadas no laboratório. A solução de acetilacetona é preparada num balão volumétrico de 1000 mL, onde se coloca 4 mL de acetilacetona e se perfaz com água destilada. A solução de acetato de amónio é preparada num balão volumétrico de 1000 mL, onde se coloca 200 g de acetato de amónio e perfaz com água destilada.[6]

3.3.3 Instalação

Na figura 3.1 encontra-se uma representação esquemática da instalação do perforador. [6]



Legenda:

- | | |
|---|---|
| 1 adaptador cônico 29/32 | 6 (duplo) tubo de segurança |
| 2 refrigerador de serpentina de Dimroth | 7 balão cônico de 250 ml |
| 3 adaptador cônico 45/40 a 71/51 | 8 adaptador cônico 29/32 a 45/40 |
| 4 placa de vidro poroso | 9 balão de fundo redondo 1000 ml com gargalo esmerilado 45/40 |
| 5 perforador | 10 manta de aquecimento |

Figura 3.1 - Instalação e legenda do Método do Perforador.[6]

3.3.4 Processo de extração

Para iniciar a extração é necessário pesar aproximadamente 110 g de amostra, colocar no balão de fundo redondo, (Item n.º 9) e adicionar 600 mL de tolueno. De seguida, colocar no corpo do perforador 1000 mL de água destilada garantindo que o espaço entre o nível superior da água e a saída do sifão se encontra entre 20 mm e 30 mm. Posteriormente, deve ser conectado o balão de fundo redondo ao perforador, adicionar cerca de 100 mL de água destilada ao balão cônico (Item n.º 7) e ligar ao equipamento principal.[6]

Após a instalação estar toda conectada, liga-se a refrigeração (item n.º 2) e o aquecimento (item n.º 10). A extração dura (120 ± 5) min após o início da ebulição. Durante e após a extração

é importante tomar especial atenção ao balão cônico (Item n.º 7) para que não ocorra refluxo.[6]

Passado os (120 ± 5) min o equipamento é desligado e deixado a arrefecer. Depois de arrefecido o conteúdo de água presente no corpo do perforador (Item n.º 5) e no balão cônico (Item n.º 7), são recolhidos para um balão volumétrico de 2000 mL. Deve-se, de seguida, enxaguar o corpo do perforador por duas vezes, com 200 mL de água destilada, deixando de lado o resto de tolueno. Adiciona-se esta água ao balão de 2000 mL e perfaz com água destilada.[6]

Por fim, o corpo do perforador deve ser lavado, e o tolueno deve ser retirado para um reservatório próprio para ser posteriormente tratado.[6]

3.3.5 Método Acetilacetona

São retirados 10 mL da solução aquosa obtida após extração e transferidos para um balão volumétrico de 50 mL. É-lhe adicionado 10 mL da solução de acetilacetona e 10 mL da solução de acetato de amónio e, de seguida, deve ser aquecido num banho de água a 60 °C durante 10 min. O balão depois deve ser arrefecido durante 15 min num banho de água ou durante 1 h à temperatura ambiente e protegido da luz solar.[6]

Quando a solução estiver arrefecida mede-se a absorvância num espectrofotómetro UV/Vis, a um comprimento de onda de 412 nm, com uma célula de 10 mm de percurso ótico.[6]

3.3.6 Análise dos Resultados

Para determinar o teor de água, H , utiliza-se a equação 1, sendo a massa antes da secagem, m_1 , e a massa depois da secagem, m_0 . [6]

$$H = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

O teor de formaldeído, denominado por valor do perforador, VP , é obtido através da equação 2, onde A_s corresponde à absorvância da solução de extração analisada, A_b corresponde à absorvância de uma solução de água destilada, f é o declive da curva de calibração em mg/mL, V volume do balão volumétrico em mL, m_H corresponde à massa de amostra utilizada para a análise da extração em g e H o teor de água em % calculado pela equação 1.[6]

$$\text{Valor do perforador} = \frac{(A_s - A_b) \times f \times (100 + H) \times V}{m_H} \quad \text{Equação 2}$$

O valor do perforador de uma placa de madeira é o valor médio dos resultados de duas extrações ou de apenas uma extração para efeitos de controlo de produção.

Quando analisado aglomerado de partículas e aglomerado de partículas de madeira longas e orientada (OSB), para teores de água entre $3\% \leq H \leq 10\%$, o valor do perforador a reportar deve ser multiplicado por F que é determinado pela equação 3.[6]

$$F = -0,133H + 1,86 \quad \text{Equação 3}$$

Para análises do MDF para teores de água entre $4\% \leq H \leq 9\%$, determina-se o F pela equação 3. Quando o teor de água da placa se encontra entre $H < 4\%$ e $H > 9\%$ o F é calculado pela equação 4.[6]

$$F = 0,636 + 3,12e^{(-0,346H)} \quad \text{Equação 4}$$

3.3.7 Curva de Calibração

Para determinar a curva de calibração utilizou-se uma solução padrão de formaldeído fornecida pela empresa Hach.

Começa-se por preparar seis soluções de calibração de 0, 5, 10, 20, 50 e 100 mL de uma solução-padrão de formaldeído diluídas em água destilada, num balão volumétrico de 100 mL. Posteriormente retira-se 10 mL de cada uma dessas soluções, 10 mL de uma solução de acetilacetona e mais 10 mL de uma solução de acetato de amônio para balões volumétricos de 50 mL. Colocam-se os balões em banho termostático a 60 °C durante 10 min e após este período deixa-se arrefecer as soluções à temperatura ambiente e protegidas da luz durante 1 h. Mede-se então a absorvância das soluções num comprimento de onda de 412 nm, com uma célula de 10 mm de percurso ótico e traça-se a reta de calibração [6] O valor obtido e utilizado de declive da reta de calibração foi de 13,16 mg/L.

3.4 Método de Análise de Gás

O método de análise de gás utilizado está de acordo com a norma NP EN ISO 12460-3:2018. Esta determina a emissão acelerada de formaldeído a partir de placas de derivados de madeira.[9]

3.4.1 Preparação dos provetes

Os provetes utilizados para a realização do método, apresentam as dimensões (400 ± 1) mm x (50 ± 1) mm x espessura da placa, o que corresponde a uma área de emissão total de 0,04 m². Após o corte, cada provete é embalado hermeticamente e armazenado à temperatura ambiente.[9]

Para iniciar o ensaio é necessário que os provetes tenham os bordos selados com fita adesiva de alumínio, resistente a temperaturas elevadas. [9] Os provetes analisados encontram-se na tabela 3.2, na tabela 3.3 e na tabela 3.4.

3.4.2 Reagentes

Os reagentes utilizados em cada ensaio encontram-se na tabela 3.7. [9]

Tabela 3.7 - Reagentes[9]

Solução de Acetilacetona	40 mL
Solução de Acetato de Amónio	40 mL
Água Destilada/desmineralizada	1000 mL

As soluções de acetilacetona e acetato de amónio foram preparadas no laboratório. A solução de acetilacetona é preparada num balão volumétrico de 1000 mL, onde se coloca 4 mL de acetilacetona e se perfaz com água destilada. A solução de acetato de amónio é preparada num balão volumétrico de 1000 mL, onde se coloca 200 g de acetato de amónio e perfaz com água destilada.

3.4.3 Instalação

Na figura 3.2 encontra-se uma representação esquemática da instalação do método de análise de gás.[9]

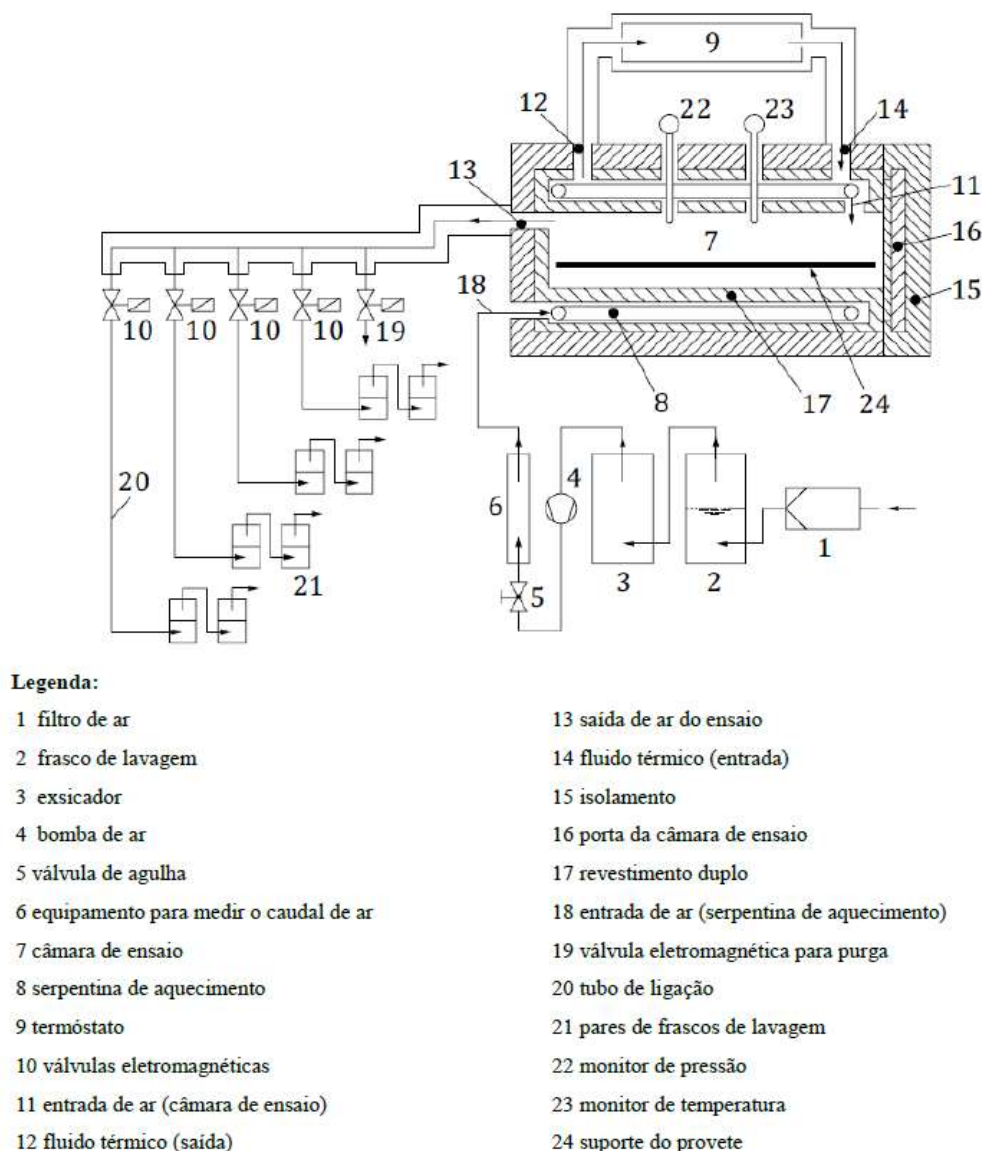


Figura 3.2 - Instalação e legenda do método de análise de gás.[9]

3.4.4 Procedimento

Inicia-se a determinação da emissão de formaldeído, colocando na câmara (Item n.º 16), pré aquecida a $(60 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ um provete com os bordos selados. [9]

Ligam-se dois frascos de lavagem (Item n.º 21) contendo cada um entre 20 mL e 40 mL de água destilada, com um tubo flexível (Item n.º 20), à saída de cada válvula eletromagnética (Item n.º 10). O volume de água nos frascos de lavagem permite manter uma sobrepressão de (1100 ± 100) Pa na câmara de ensaio.[9]

O provete é exposto uniformemente ao ar aquecido $(60 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$ praticamente isento de formaldeído e humidade. Regula-se o caudal de ar a circular no interior da câmara para (60 ± 3) L/h através da válvula agulha (Item n.º 5). Sendo o ar conduzido através das válvulas eletromagnéticas para o interior dos frascos de lavagem.[9]

O ensaio tem uma duração de 4 h, sendo que em intervalos de uma hora as válvulas eletromagnéticas direcionam a saída da câmara de ensaio para uma nova série de frascos de lavagem. Após cada hora é transferido o conteúdo dos pares de frascos de lavagem para um balão volumétrico de 250 mL.[9]

3.4.5 Método acetilacetona

O método acetilacetona utilizado é igual ao mencionado no ponto 3.1.5. mas utiliza-se uma célula de 50 mm de percurso ótico.

3.4.6 Análise dos Resultados

Para determinar o valor da análise de gás (G_i) (mg/m² h), utiliza-se a equação 5, onde i corresponde a primeira, segunda, terceira e quarta hora, A_s corresponde a absorvância da solução dos frascos de lavagem, A_b corresponde a absorvância de uma solução de água destilada, f é o declive da curva de calibração em mg/mL, V volume do balão volumétrico em mL, F área total das superfícies de emissão em m². [9]

$$G_i = \frac{(A_s - A_b) \times f \times V}{F} \quad \text{Equação 5}$$

O valor médio da análise de gás do formaldeído (G_m) (mg/m² h) determina-se pela equação 6 quando o valor de G_1 é superior ao valor de G_2 , caso contrário utiliza-se a equação 7. Este fator deve-se ao facto da temperatura não atingir imediatamente os 60 °C na amostra. [9]

$$G_m = \frac{G_1 + G_2 + G_3 + G_4}{4} \quad \text{Equação 6}$$

$$G_m = \frac{G_2 + G_3 + G_4}{3} \quad \text{Equação 7}$$

3.4.7 Curva de Calibração

A curva de calibração é determinada conforme o ponto 3.1.7 divergindo apenas na utilização de uma célula de 50 mm de percurso ótico. O valor obtido e utilizado de declive da reta de calibração foi de 2,68 mg/L.

4 Resultados e Discussão

Ao longo do projeto foram realizados diversos ensaios a amostras de MDF e PB utilizando os métodos do perforador e o método de análise de gás. Sendo que, para cada amostra foram realizados ensaios em simultâneo nos dois métodos. Após a aquisição dos dados verificou-se que o MDF e o PB têm comportamentos distintos, havendo assim a necessidade de realizar correlações independentes para cada produto.

Foram ainda analisados os impactos da variação da humidade num conjunto de amostras e os seus comportamentos após o acondicionamento em câmara climática durante uma semana.

4.1 Correlação entre o método do perforador e o método de análise de gás

4.1.1 MDF

Todas as amostras de MDF foram realizadas a pares pelo método do perforador e pelo método de análise de gás. Os resultados obtidos para o MDF para ambos os ensaios encontram-se no apêndice A.

Na figura 4.1 são apresentados os resultados das amostras de MDF sem condicionamento e as amostras acondicionadas do método de análise de gás em função do método do perforador. É de mencionar que foram excluídos 4 provetes acondicionados para a realização da correlação que não estão apresentados na figura 4.1, devido a valores elevados de humidade que não respeitavam a norma NP EN ISO 12460-5:2017.

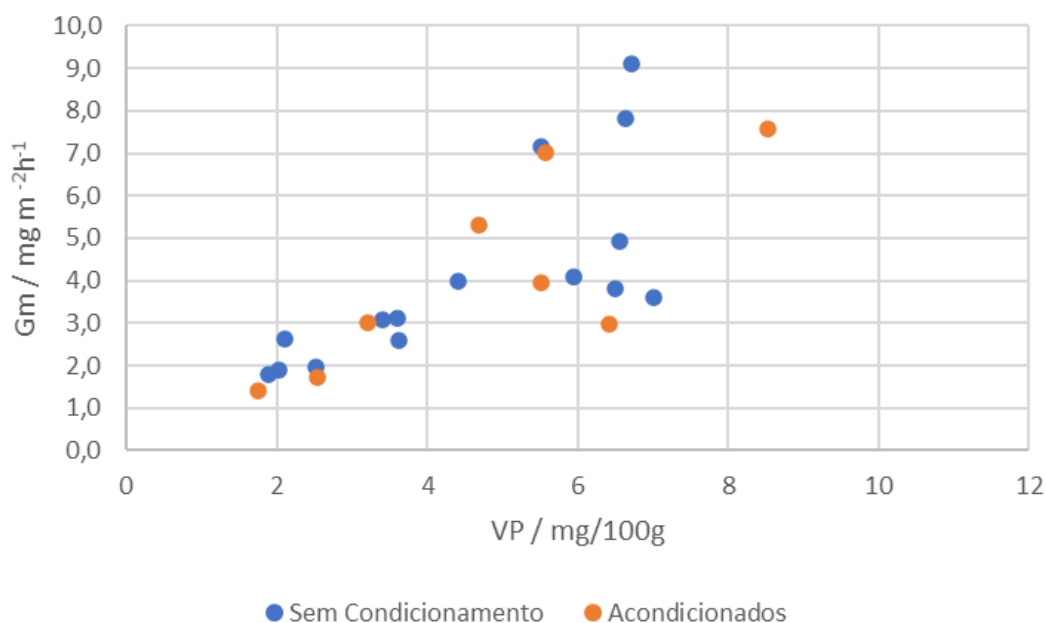


Figura 4.1 - Amostras de MDF do método de análise de gás em função método do perforador.

Analisando a figura 4.1 verifica-se que as amostras acondicionadas na câmara climática seguem a mesma tendência das amostras não acondicionadas. Calculou-se o coeficiente de correlação (r), o indicador do grau de relacionamento entre as duas variáveis em estudo, em que, quanto mais próximo de um melhor é o relacionamento. Para a figura 4.1 obteve-se um r de 0,752. Apesar do coeficiente de correlação ser relativamente elevado, verificou-se que agrupando os resultados obtidos por espessuras obtém-se uma melhor correlação entre G_m e VP .

Foram então separados os provetes por espessura inferior ou igual a 5 mm e provetes de espessura superior ou igual a 12 mm. Os resultados são apresentados a seguir.

4.1.1.1 MDF com espessura inferior ou igual a 5 mm

Foram selecionadas todas as amostras com uma espessura inferior ou igual a 5 mm, o que correspondeu a um total de 13 provetes analisados. Utilizando estes provetes estabeleceu-se a correlação presente na figura 4.2.

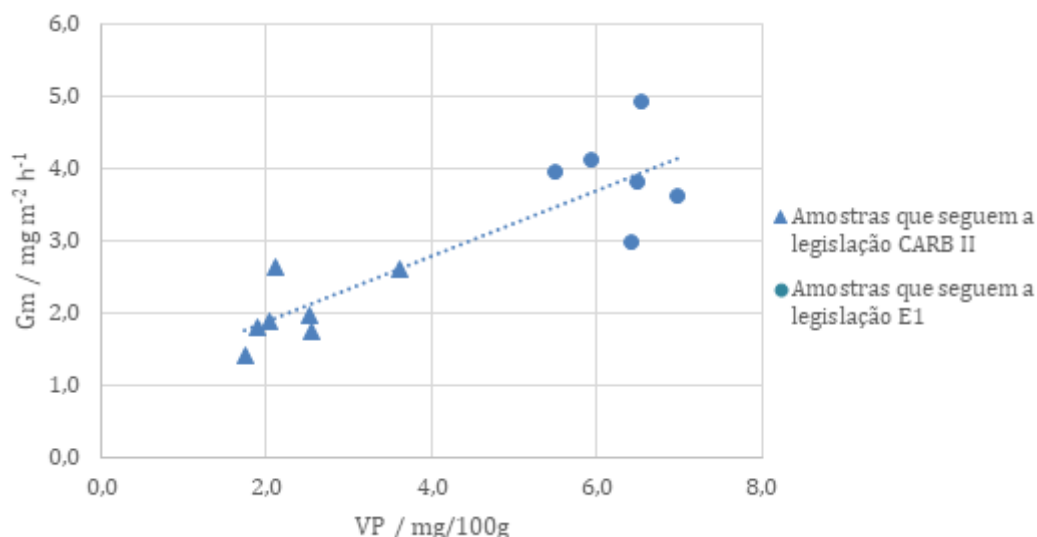


Figura 4.2 - Correlação entre os valores determinados pelo método da análise de gás e o método do perforador para amostras de MDF ≤ 5 mm

Analisando a figura 4.2 é possível observar duas áreas distintas de teor/emissão, uma área correspondente a valores inferiores de teor/emissão que se distingue pela utilização de triângulos para representar as amostras que seguem a legislação CARB II. A outra área corresponde a níveis superiores de teor/emissão que se distingue pela utilização de círculos para representar as amostras que seguem a legislação E1.

Analisando o teor e a emissão de formaldeído em função da massa volúmica das amostras verifica-se que as amostras com teor e emissão mais baixo apresentam massas volúmicas mais baixas, enquanto que as amostras de teor e emissão mais elevado apresentam massas volúmicas superiores, como é possível verificar nas figuras C1 e C2 do anexo C.

Utilizando os resultados apresentados na figura 4.2 determinou-se um modelo linear, apresentado na equação 8, e o respetivo coeficiente de determinação, R^2 .

$$y = 0,457x + 0,962$$

$$R^2 = 0,776$$

Equação 8

Calculou-se o coeficiente de correlação, r para o qual se obteve um valor de 0,881 o que indica que existe um forte relacionamento entre as duas variáveis.

Determinou-se ainda o nível de significância, valor de prova, quando é inferior a 0,05 permite afirmar que existe uma relação entre as duas variáveis e quanto mais próximo de zero for, melhor é a relação entre as variáveis. O valor de prova obtido foi de $6,98 \times 10^{-5}$.

Através dos resultados obtidos é possível determinar que existe uma correlação entre o método do perforador e o método de análise de gás para MDF ≤ 5 mm.

4.1.1.2 MDF com espessura superior ou igual a 12 mm

Foram selecionadas todas as amostras com uma espessura superior ou igual a 12 mm, o que correspondeu a um total de 10 provetes analisados. Utilizando estes provetes estabeleceu-se a correlação presente na figura 4.3.

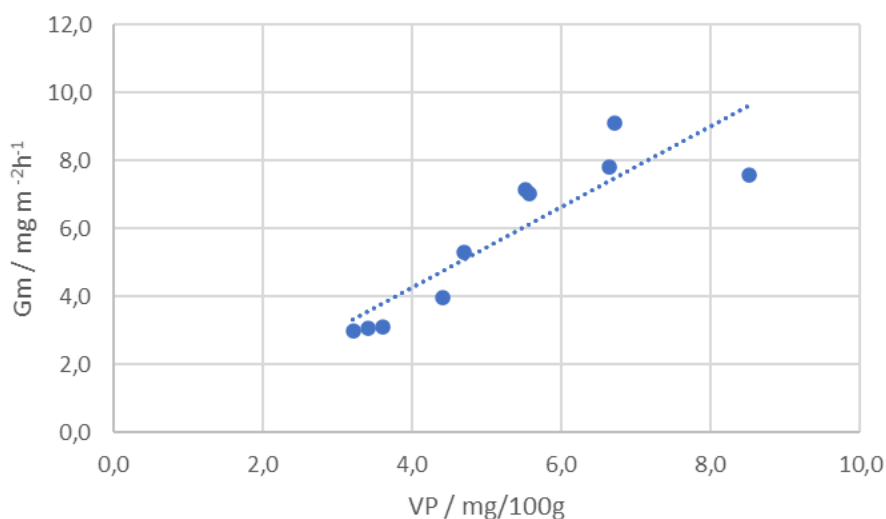


Figura 4.3 - Correlação entre os valores determinados pelo método da análise de gás e o método do perforador para amostras de MDF ≥ 12 mm

Analisando o comportamento da emissão e do teor de formaldeído em função da massa volúmica, presente na figura D1 e D2 do anexo D, verifica-se uma distribuição regular concordante com a observada na figura 4.3. Uma vez que, as amostras com menor massa volúmica são as que têm um teor e emissão inferiores enquanto que as amostras de maior massa volúmica imitem um teor e emissão superior.

Utilizando os resultados apresentados na figura 4.3 foi possível traçar um modelo linear apresentado na equação 9 e o respetivo coeficiente de determinação, R^2 .

$$y = 1,19x - 0,496$$
$$R^2 = 0,780$$

Equação 9

Calculou-se o r no qual se obteve um valor de 0,883 e o valor de prova obtido foi de $7,13 \times 10^{-4}$.

Assim analisando todos os valores obtidos é possível determinar que existe uma correlação entre o método do perforador e o método de análise de gás para MDF ≥ 12 mm.

4.1.2 PB

Todas as amostras de PB foram ensaiadas aos pares pelo método do perforador e pelo método de análise de gás. Os resultados obtidos para o PB para ambos os ensaios encontram-se no apêndice B.

Na figura 4.4 são representados os resultados das amostras de PB sem condicionamento e as amostras acondicionadas do método de análise de gás em função do método do perforador. É de mencionar que foram excluídos 10 provetes acondicionados para a realização da correlação, que não se encontram apresentados na figura 4.4, devido a valores elevados de humidade que não respeitavam a norma NP EN ISO 12460-5:2017.

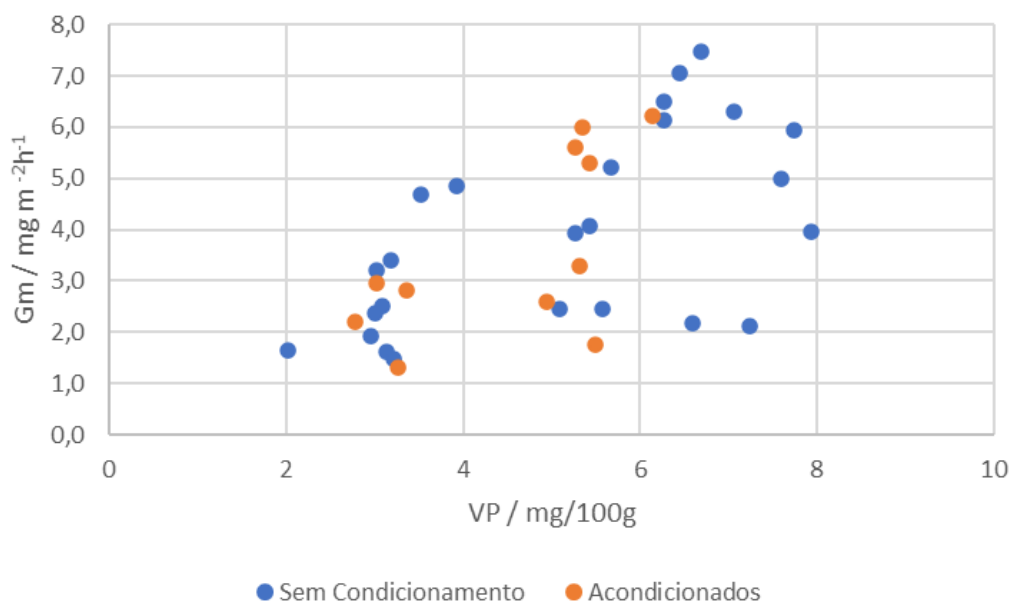


Figura 4.4 - Amostras de PB do método de análise de gás em função do método do perforador.

Na figura 4.4 verifica-se que os painéis acondicionados na câmara climática seguem a mesma tendência das amostras não acondicionadas. Obteve-se um r de 0,594.

Não sendo possível estabelecer uma correlação geral com todas as amostras analisadas foi necessário realizar uma divisão dos resultados para obter a melhor correlação entre G_m e VP , que irão ser apresentadas de seguida.

4.1.2.1 PB espessura inferiores ou igual a 22 mm

Foram selecionadas todas as amostras com espessuras inferiores ou iguais a 22 mm, o que correspondeu a um total de 26 provetes analisados. Utilizando estes provetes estabeleceu-se a correlação presente na figura 4.5.

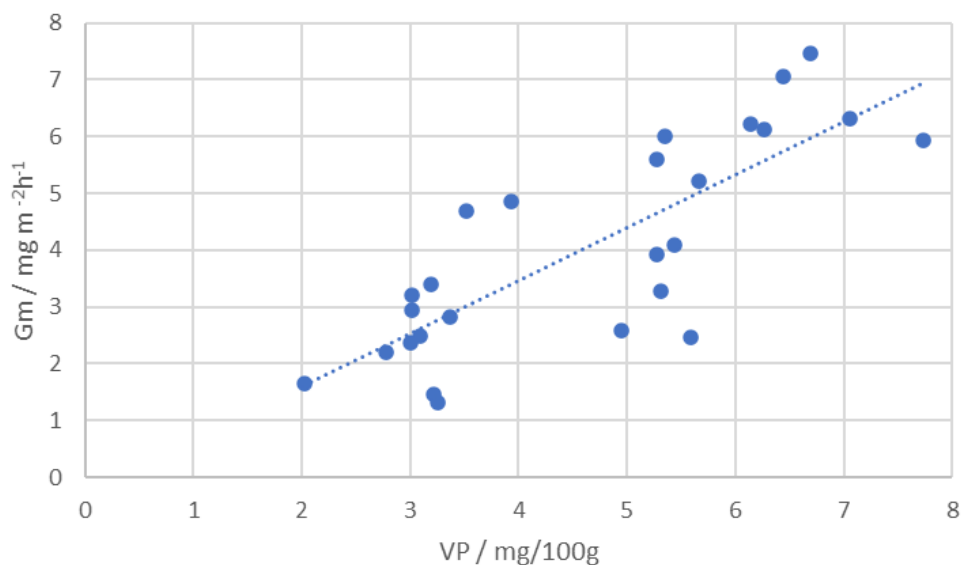


Figura 4.5 - Correlação entre os valores determinados pelo método da análise de gás e o método do perforador para amostras de $PB \leq 22 \text{ mm}$

Analizando o teor e a emissão de formaldeído em função da massa volúmica das amostras de $PB \leq 22,0 \text{ mm}$ averigua-se uma distribuição aleatória tanto para o teor como para a emissão de formaldeído para as massas volúmicas dos provetes, como é possível verificar nas figuras E1 e E2 do apêndice E.

Através dos resultados apresentados na figura 4.5 estabeleceu-se o modelo linear apresentado na equação 10 e o R^2 .

$$y = 0,931x - 0,253$$

Equação 10

$$R^2 = 0,640$$

Calculou-se o r no qual se obteve um valor de 0,800 e o valor de prova obtido foi de $9,30 \times 10^{-7}$.

Analizando todos os valores obtidos é possível determinar que existe uma correlação entre o método do perforador e o método de análise de gás para $PB \leq 22,00 \text{ mm}$.

4.1.2.2 Amostras resistentes à humidade

Foram selecionadas as amostras de aglomerado de partículas com resistência à humidade, o que correspondeu a um total de 10 provetes analisados. Utilizando estes provetes estabeleceu-se a correlação presente na figura 4.6.

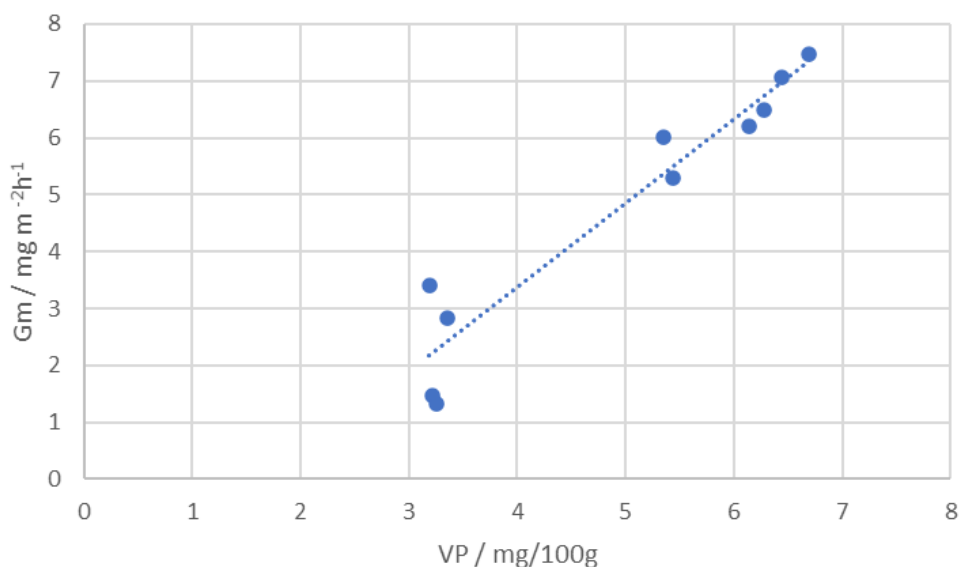


Figura 4.6 - Correlação entre os valores determinados pelo método da análise de gás e o método do perforador para amostras com resistência à humidade.

Realizando uma análise da massa volúmica das amostras e dos resultados obtidos para o método do perforador e para o método de análise verifica-se que os provetes com menor massa volúmica apresentam um teor e emissão mais baixo do que os provetes com maior massa volúmica. Este fator deve-se aos limites legais das amostras com maior massa volúmica que obedecem aos limites CARB II enquanto as amostras de menor massa volúmica obedecem aos limites da classe E1. Tal pode ser verificado nas figuras F1 e F2 do apêndice F.

Através dos resultados apresentados na figura 4.6 estabeleceu-se um modelo linear apresentado na equação 11 e o R^2 .

$$y = 1,47x - 2,51$$

$$R^2 = 0,921$$

Equação 11

Calculou-se o r no qual se obteve um valor de 0,960 e o valor de prova obtido foi de $1,08 \times 10^{-5}$.

Analisando todos os valores obtidos é possível determinar que existe uma correlação entre o método do perforador e o método de análise de gás para os provetes com resistência à humidade.

4.1.2.3 Amostras resistentes ao fogo

Foram selecionadas todas as amostras com resistência ao fogo, o que correspondeu a um total de 5 provetes analisados. Utilizando estes provetes estabeleceu-se a correlação presente na figura 4.7.

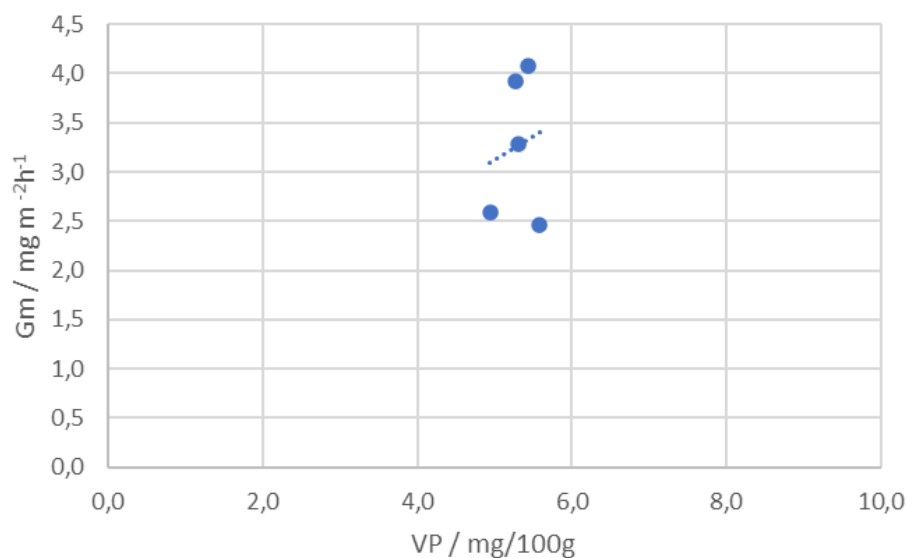


Figura 4.7 - Correlação entre os valores determinados pelo método da análise de gás e o método do perforador para amostras resistentes ao fogo.

Através dos resultados apresentados na figura 4.7 ajustou-se um modelo linear apresentado na equação 12 e o R^2 .

$$y = 0,469x + 0,780$$

Equação 12

$$R^2 = 0,0229$$

Para verificar a correlação calculou-se o r no qual se obteve um valor de 0,150 e o valor de prova obtido foi de 0,808.

Analisando a emissão e o teor de formaldeído para as massas volúmicas dos painéis com resistência ao fogo verificou-se que o provete com maior massa volúmica acomoda o valor mais elevado de uma emissão, enquanto que o provete com massa volúmica inferior uma menor emissão de formaldeído, mas ambos apresentam teores de formaldeído semelhantes. É possível verificar este comportamento no apêndice G, através das figuras G1 e G2.

Com os resultados obtidos para o método do perforador e para o método de análise de gás que não foi possível estabelecer estabelecida uma relação para as amostras com resistência ao fogo.

4.1.2.4 Amostras AC12,2 e AC16

Selecionou-se as amostras de PB AC12,2 e AC16 com limite de emissão CARB II, que corresponde a um total de 4 provetes analisados. Com estes provetes estabeleceu-se a correlação apresentada na figura 4.8.

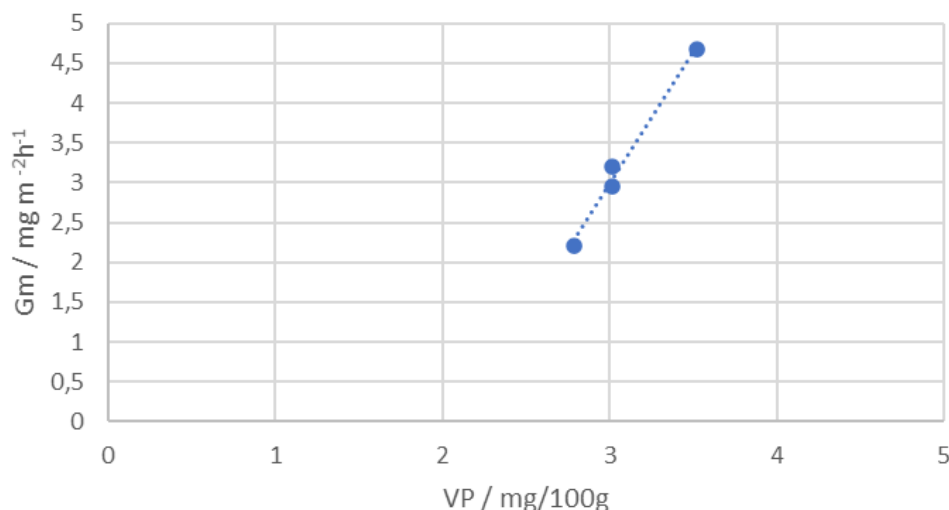


Figura 4.8 - Correlação entre os valores determinados pelo método da análise de gás e o método do perforador para as amostras AC12,2 e AC16.

Através dos resultados apresentados na figura 4.8 traçou-se o modelo linear apresentado na equação 13 e o R^2 .

$$y = 3,32x - 6,98$$

Equação 13

$$R^2 = 0,987$$

Para verificar a correlação foi calculado o r , tendo-se obtido um valor de 0,994. O valor de prova obtido foi de $6,44 \times 10^{-3}$.

Analisando as massas volúmicas de AC12,2 e AC16 para os valores obtidos pelo método do perforador e pelo método de análise de gás verifica-se que o provete com menor massa volúmica corresponde à emissão e teor de formaldeído mais elevado enquanto que o provete de menor massa volúmica apresenta uma emissão e teor inferiores, presentes nas figuras H1 e H2 do apêndice H.

É possível determinar com os resultados obtidos para o método do perforador e para o método de análise de gás que as amostras AC12,2 e AC16 estabelecem uma correlação entre os dois métodos.

4.2 Influência da Humidade

Para a realização destes ensaios foram acondicionados três grupos de amostras, numa câmara climática durante 7 dias. Após o acondicionamento cada provete foi analisado pelo método de análise de gás e pelo método do perforador.

O primeiro grupo de provetes analisado foi AB18, MB3, MB12G e MB22G. Iniciou-se com um condicionamento de 23 °C e 45 % RH durante 7 dias. De seguida adicionou-se 4 novos provetes do primeiro grupo na câmara climática a 20 °C e 85 % RH durante 7 dias.

Na figura 4.9 encontram-se os valores obtidos pelo método de análise de gás para cada provete depois dos diferentes condicionamentos. Na figura 4.10 encontram-se os valores obtidos pelo método do perforador, para cada provete após acondicionamento.

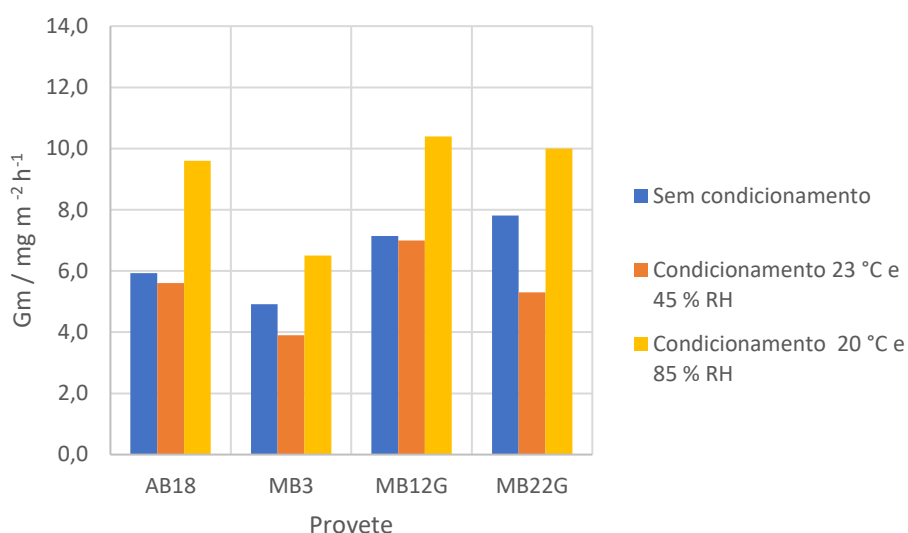


Figura 4.9 - Resultados obtidos pelo método de análise de gás após acondicionamento para os provetes AB18, MB3, MB12G e MB22G.

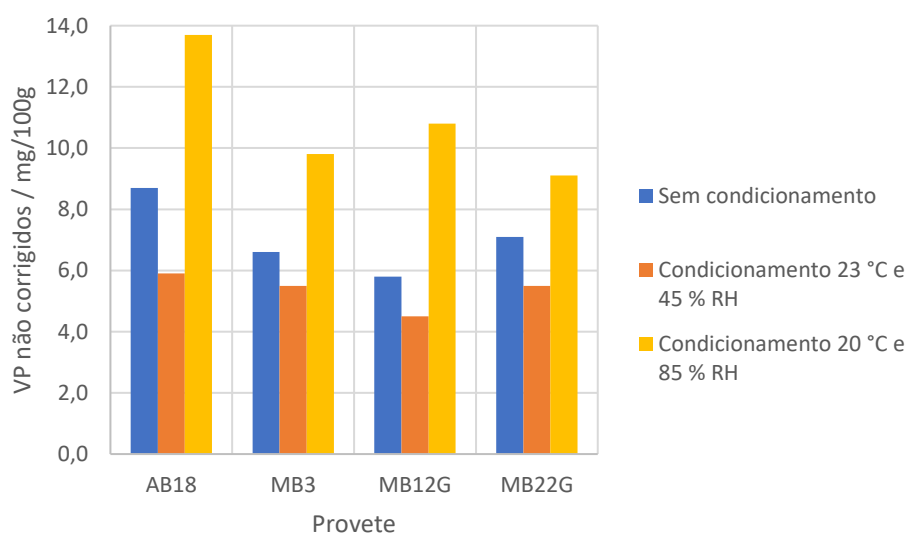


Figura 4.10 - Resultados obtidos pelo método do perforador após acondicionamento para os provetes AB18, MB3, MB12G e MB22G.

Analisando os resultados obtidos nas figuras 4.9 e 4.10 verifica-se que para o acondicionamento de 23 °C e 45 % RH os provetes apresentam uma emissão e teor de formaldeído inferior aos

provetes sem condicionamento. Para o acondicionamento de 20 °C e 85 % RH os provetes apresentam uma emissão e teor de formaldeído bastante superior aos provetes sem condicionamento. Com base nesta análise tomou-se a decisão de acondicionar mais dois novos grupos de amostras, um em condições de 20 °C e 85 % RH e outro alterando o acondicionamento de 23 °C e 45 % RH para 20 °C e 35 % RH, para verificar o comportamento das amostras em condições de menor humidade relativa.

O segundo grupo de provetes analisados foi AB30G, AB22G, MB19G, AB16G, AC19G, AC16G. Estes foram selecionados por serem um conjunto de provetes resistentes à humidade. Colocou-se os seis provetes sob um condicionamento de 20 °C e 85 % RH durante 7 dias na câmara climática. Posteriormente adicionou-se outros seis provetes do segundo grupo na câmara climática a 20 °C e 35 % RH durante 7 dias.

Os resultados obtidos para o segundo grupo de amostras após o acondicionamento encontram-se na figura 4.11 pelo método de análise de gás e na figura 4.12 segundo o método do perforador.

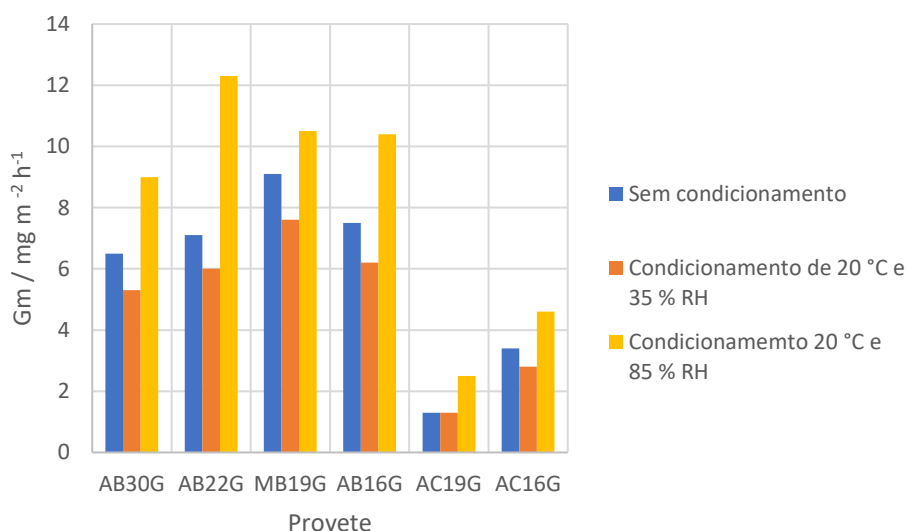


Figura 4.11 - Resultados obtidos pelo método de análise de gás após acondicionamento para os provetes AB30G, AB22G, MB19G, AB16G, AC19G, AC16G.

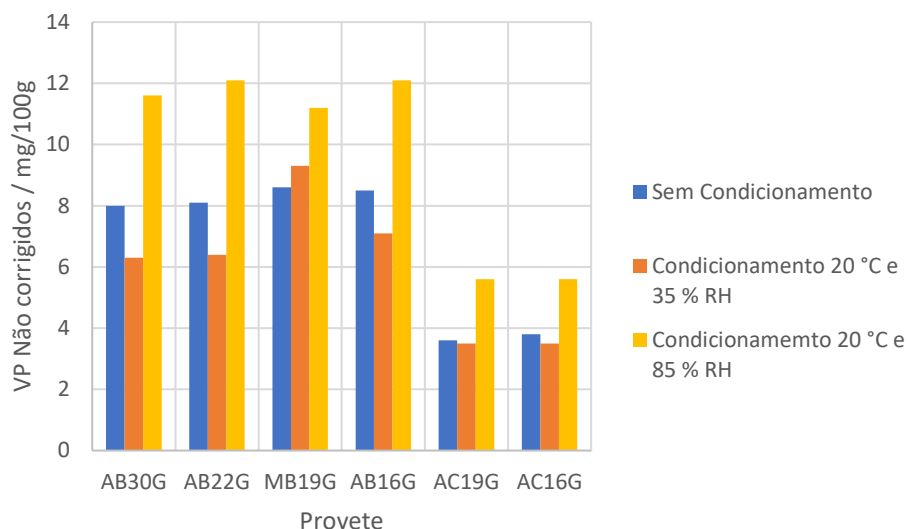


Figura 4.12 - Resultados obtidos pelo método do perforador após acondicionamento para os provetes AB30G, AB22G, MB19G, AB16G, AC19G, AC16G.

Analizando os resultados presentes nas figuras 4.11 e 4.12 verifica-se que os provetes que foram sujeitos a um acondicionamento de 20 °C e 35 % RH apresentam uma diminuição da emissão e do teor de formaldeído quando comparados com os valores não condicionados, enquanto que para os provetes sujeitos a um acondicionamento de 20 °C e 85 % RH verifica-se um aumento da emissão e do teor do formaldeído comparativamente aos valores não acondicionados.

No acondicionamento de 20 °C e 35 % RH o provete encontra-se com uma humidade relativa superior à do meio envolvente, o que promove a difusão de humidade do interior do provete para o meio envolvente. Após o condicionamento o provete encontra-se com um teor de água menor o que diminui a libertação de formaldeído durante os ensaios do método de análise de gás e do método do perforador devido à afinidade do formaldeído com a água.

No acondicionamento de 20 °C e 85 % RH o provete encontra-se com uma humidade relativa inferior à do meio envolvente, o que provoca a difusão de humidade do meio envolvente para o interior do provete. Após o condicionamento o provete encontra-se com um maior teor de água o que leva a uma libertação de formaldeído superior durante os ensaios do método de análise de gás e do método do perforador devido à afinidade do formaldeído com a água.

Por fim, condicionou-se um terceiro grupo de provetes de MD2,7, MC2,5, AC16, AC12,2, AB30H, AB16F, AB12F. Iniciou-se com condicionamento de 20 °C e 35 % RH durante 7 dias para cada provete do terceiro grupo de amostras. Posteriormente adicionou-se outros seis provetes do terceiro grupo na câmara climática a 20 °C e 85% RH, durante 7 dias.

Os resultados obtidos para o terceiro grupo de amostras após o acondicionamento encontram-se na figura 4.13 pelo método de análise de gás e na figura 4.14 segundo a método do perforador.

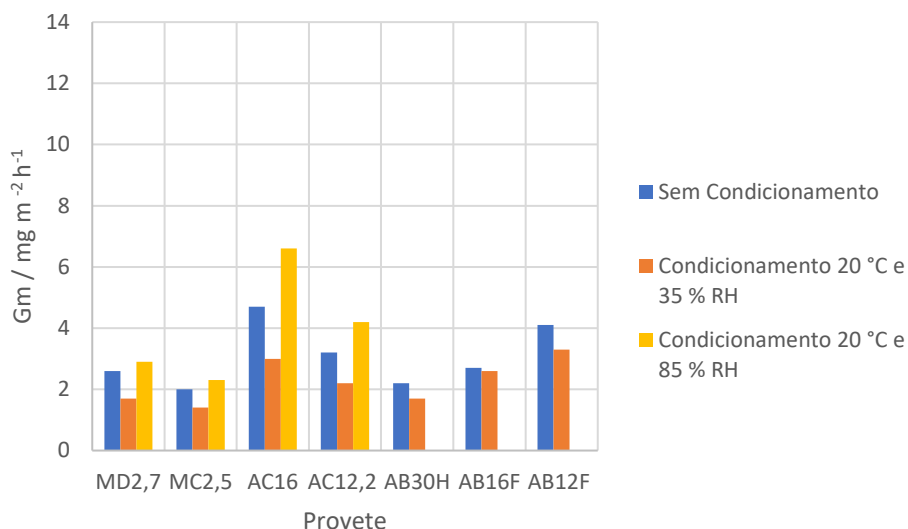


Figura 4.13 - Resultados obtidos pelo método de análise de gás após acondicionamento para os provetes MD2,7, MC2,5, AC16, AC12,2, AB30H, AB16F, AB12F .

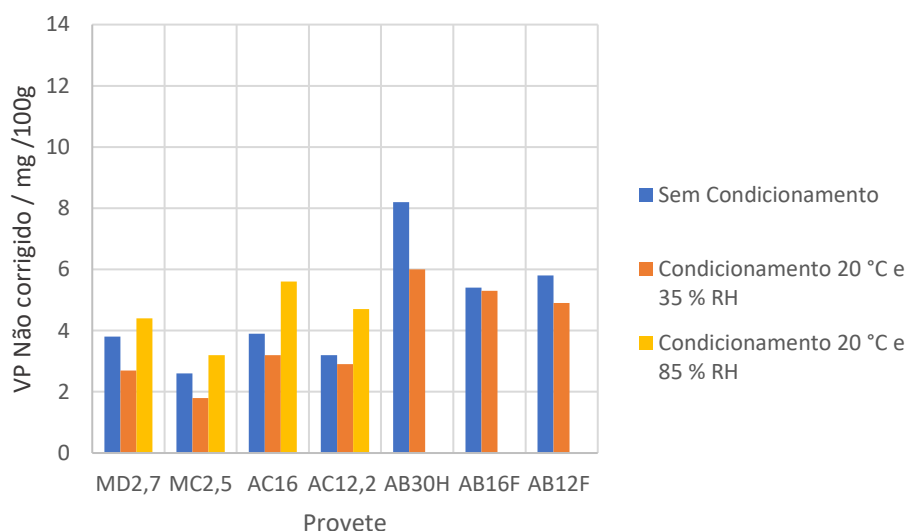


Figura 4.14 - Resultados obtidos pelo método do perforador após acondicionamento para os provetes MD2,7, MC2,5, AC16, AC12,2, AB30H, AB16F, AB12F.

Os resultados apresentados nas figuras 4.13 e 4.14 encontram-se de acordo com as análises efetuadas anteriormente, referente ao condicionamento de 20 °C e 35 % RH os valores da emissão e do teor de formaldeído são inferiores aos dos provetes não condicionados. Quanto ao condicionamento de 20 °C e 85 % RH verificou-se que para os provetes MD2,7, C2,5, AC16 e AC12,2 os resultados pelo método de análise de gás e pelo método do perforador encontram-se de acordo com as observações anteriores. Os resultados dos provetes AB30H, AB16F e AB12F para o condicionamento de 20 °C e 85 % RH foram excluídos, devido a uma falha no funcionamento da câmara climática durante o acondicionamento.

Conclui-se assim que os níveis de emissão e de teor de formaldeído são dependentes das condições atmosféricas de armazenamento, que afetam o teor e emissão das amostras ensaiadas.

5 Conclusões

O presente projeto teve como objetivo estabelecer uma correlação entre o método do perforador e o método de análise de gás para painéis de derivados de madeira (PB e MDF). Para tal foram analisadas diversas amostras de MDF e PB para ambos os métodos. Foram selecionadas algumas amostras para acondicionamentos numa câmara climática (23 °C e 45 % RH, 20 °C e 85 % RH, 20 °C e 35 % RH), posteriormente foram analisadas em paralelo para o método do perforador e para o método de análise de gás.

Para avaliar as correlações foram utilizados parâmetros estatísticos: o coeficiente de correlação, r , e o valor de prova.

Foram analisados os resultados obtidos após o acondicionamento e verificou-se que nem todos os provetes satisfazem os requisitos da norma NP EN ISO 12460-5:2017, tendo sido excluídos 14 provetes acondicionados a 20 °C e 85 % RH devido aos valores elevados de teor de humidade obtidos.

Estabelecer correlações entre os dois métodos representou um desafio dado que têm princípios diferentes. O método do perforador determina o teor de formaldeído presente no painel, enquanto que o método de análise de gás determina a emissão de formaldeído do painel, assim não foi possível estabelecer uma correlação geral para os materiais de MDF e PB. Como tal, foram analisadas as correlações para cada material individualmente.

Para o MDF foram estabelecidas duas correlações para painéis com espessuras ≤ 5 mm na qual se obteve um r de 0,881 e um valor de prova de $6,98 \times 10^{-5}$ e para painéis com espessuras ≥ 12 mm na qual se obteve um r de 0,883 e um valor de prova de $7,13 \times 10^{-4}$. As correlações obtidas para o MDF apresentam um forte grau de relacionamento entre o método do perforador e o método de análise de gás confirmando-se a existência de uma correlação forte para MDF ≤ 5 mm e para MDF ≥ 12 mm.

Para o PB obteve-se as seguintes correlações: para painéis com espessura ≤ 22 mm um r de 0,800 e um valor de prova de $9,30 \times 10^{-7}$; para painéis resistentes à humidade um r de 0,960 e um valor de prova $1,08 \times 10^{-5}$; para painéis resistentes ao fogo um r de 0,151 e um valor de prova de 0,808; e para os painéis AC12,2 e AC16 um r de 0,994 e um valor de prova $6,44 \times 10^{-3}$. Verifica-se que as melhores correlações estabelecidas para os painéis de PB foram os de resistência à humidade e os painéis AC12,2 e AC16. Os painéis com espessura ≤ 22 mm apresenta um forte grau de relacionamento entre o método do perforador e o método de análise de gás. Para o PB com resistência ao fogo o grau de relação entre o método do perforador e o método de análise de gás é fraco não apresentando uma correlação significativa entre os dois.

Foi ainda estudado o comportamento dos painéis de PB e de MDF quando alterada a humidade relativa através de um acondicionamento a 23 °C e 45 % RH, 20 °C e 85 % RH e 20 °C e 35 % RH, durante 7 dias e após este período os provetes foram analisados em pares segundo o método de análise de gás e o método do perforador.

Através dos resultados obtidos averiguou-se que, para o acondicionamento de 23 °C e 45 % RH, os níveis de emissão e de teor de formaldeído diminuíam, tal como para os painéis que foram acondicionados a 20 °C e 35 % RH. O mesmo não se verifica quando os provetes são acondicionados a 20 °C e 85 % RH pois, neste acondicionamento, ocorre um aumento dos níveis de emissão e de teor de formaldeído. Este fator ocorre porque após o acondicionamento de menor humidade relativa há uma maior dificuldade em libertar o formaldeído em oposição ao acondicionamento com humidades relativas superiores em que o formaldeído se liberta com maior facilidade.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

O objetivo deste projeto consiste no desenvolvimento de uma correlação entre o método do perforador e o método de análise de gás. Este objetivo foi cumprido tendo sido possível estabelecer diferentes correlações para o MDF, tendo em consideração as espessuras das placas. Para o PB foram estabelecidas correlações por espessura de placas, para placas com resistências à humidade, resistência ao fogo e para placas com baixo teor de formaldeído que obedecem à legislação CARB II.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

A principal dificuldade neste projeto foi a pandemia covid-19, cujo aparecimento obrigou a uma pausa dos trabalhos laboratoriais. Após a situação acalmar foi possível regressar ao trabalho laboratorial. Para uma continuação deste projeto, no futuro, seria interessante realizar um estudo dos impactos das diversas fases de produção de PB (ciclo de prensagem e quantidade de resina usada na camada externa), verificar o impacto da densidade da placa na emissão/teor de formaldeído e submeter os provetes a acondicionamentos na câmara climática durante mais tempo de forma a assegurar que os provetes atingem o teor de água de equilíbrio.

6.3 Apreciação Final

A presente tese de mestrado satisfaz o objetivo proposto, na medida em que foram estabelecidas correlações permitindo assim a determinação do teor/emissão de formaldeído do PB e do MDF. Acreditando que será possível a implementação futura destas correlações a nível industrial.

7 Referências

- [1] H. R. Gerberich and G. C. Seaman, "Formaldehyde," *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley e Sons, vol. 12, Ch. 5, pp. 1-22, 2000.
- [2] L. H. Carvalho, F. D. Magalhães, and J. M. Ferra, "Formaldehyde Emissions from Wood-Based Panels -Testing Methods and Industrial Perspective," *Formaldehyde: Chemistry, Applications and Role in Polymerization*, Nova Science Publishers, pp. 73-107, 2012.
- [3] W. H. O. IARC, "Agents Classified by the IARC Monographs, Volumes 1-125," 2020. Disponível em: <https://monographs.iarc.fr/agents-classified-by-the-iarc/> [Acedido: 03 de Abril de 2020].
- [4] IARC, "Formaldehyde," *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, World Health Organization Publications, vol. 100F, Ch. 25 ,pp. 401-435, 2016.
- [5] I. W. G. on the E. of C. R. to Humans, *IARC Monographs on the Evaluation of carcinogenic risks to humans: Wood Dust and Formaldehyde*, World Health Organization, vol. 62, pp. 1-405, 1995.
- [6] NP EN ISO 12460-5 2017 - "Placas de derivados madeira - Determinação do teor de formaldeído - Parte 5:Método de extração (dito método do perforador)," IPQ.
- [7] M. Ohmeyer, J. Kickhofen, V. Steckel, and J. Hasener, "Testing parameters affecting the gas analysis value of particleboard," *International Wood Products Journal*, 5(3), 156-160 , 2014.
- [8] E. P. Agency, "Technical Issues; Formaldehyde Emission Standards for Composite Wood Products", 2019. Disponível em: <https://www.federalregister.gov/documents/2019/08/21/2019-17284/technical-issues-formaldehyde-emission-standards-for-composite-wood-products>. [Acedido: 17 de Março de 2020].
- [9] NP EN ISO 12460-3 2018 - "Placas de derivados de madeira - Determinação da emissão de formaldeído - Parte 3:Método de análise de gás," IPQ.
- [10] S. Arauco, "Quem Somos," 2020. Disponível em: <https://www.sonaearauco.com>. [Acedido: 03 de Março de 2020].
- [11] I. Saraiva, "Euroresinas - Qualidade e Eco-eficiência.," Disponível em: <http://old.aeportugal.pt/Areas/AmbienteEnergia/RevistaPDF/Revista11/Euroresinas.pdf>. [Acedido: 06 de Março de 2020].

- [12] R. Alvim, “Euroresinas,O AMBIENTE NA ZILS”, 2016. Disponível em: https://www.globalparques.pt/folder/galeria/ficheiro/58_Apresentação Euroresinas - O Ambiente na ZILS - 2016.11.08 VF_hyutr6b4sm.pdf?fbclid=IwAR2z7Xtmzumc_8dcXG11dQFyGV0BrF3OT6QYvZJLFbfZBIjwZf3SN0U1QQ. [Acedido: 03 de Março de 2020].
- [13] T. Salthammer, S. Mentese, and R. Marutzky, “Formaldehyde in the indoor environment,” *Chemical Reviews*, vol. 110, no. 4, pp. 2536-2572, 2010.
- [14] A. Ibn Ezra, “Formaldehyde,” *Air Quality Guidelines - Second Edition* , WHO Regional Office for Europe, vol. 3, Ch. 5.8, pp. 97-101, 2001.
- [15] F. Gonçalves, R. Lelis, L. Carvalho, N. Souza, and Â. Teodoro, “Emissão de Formaldeído e Compostos Orgânicos Voláteis nas Indústrias,” in *Engenharia Madeireira: Pesquisa e produção*, Instituto de Ciências Biomédicas Abel Salazar, Ch. 6, pp. 76-100, 2017.
- [16] Staffs of the Air Resources Board and the Office of Environmental Health Hazard Assessment, “Final Report On The Identification Of Formaldehyde As A Toxic Air Contaminant,” *International Agency for Research*, pp. 1-17, 1992.
- [17] C. A. S. No *et al.*, “Agents Classified by the IARC Monographs,” *World Heal. Organ.*, vol. 1-125, no. 026148, pp. 1-36, 2016.
- [18] M. Irle, H. Thoemen, and M. Sernek, “Wood-based panel technology,” in *Wood-based panel technology - An Introduction for specialists*, Brunel University Press, London UB8 3PH, Ch. 1, pp. 1-94, 2010.
- [19] O. Suchsland and G. E. Woodson, “Fiberboard manufacturing Practices In the United States,” John Wiley e Sons, Ch. 1, no. 640, pp. 1-10, 1987.
- [20] J. M. Martins, C. Coelho, J. Pereira, J. M. Ferra, and L. Carvalho, “Strategies to reduce formaldehyde emissions from wood-based panels: Impact on physicomechanical properties and machinability,” in *Wood Composites: Materials Manufacturing and Engineering*, University of Porto, ch. 8, pp. 163-204, 2017.
- [21] M. Popovic, T. Todorovic, M. Djiporovic-Momcilovic, I. Gavrilovic-Grmusa, and J. Popovic, “The influence of decorative surface of commercial particleboards on the formaldehyde release measured by flask method,” *Glasnik Sumarskog fakulteta*, 117, 137-142, 2018.
- [22] E. Athanassiadou and M. Ohlmeyer, “Emissions of Formaldehyde and VOC from Wood-based Panels,” *Performance in use and new products of wood based composites, COST Action*, Ch. 11, pp. 219-240, 2009.

- [23] NP EN 13986:2004+A1 2018 - "Placas de derivados de de madeira para utilização na construção- Caraterísticas, avaliação da conformidade e marcação", IPQ.
- [24] N. Paiva, "Development of resins with very low formaldehyde emissions," Doctoral Dissertation, University of Porto - Faculty of Engineering, 2015.
- [25] B. Johnsson, E. Roffael, and C. Behn, "Assessment of lowering formaldehyde release of particleboards using urea as a scavenger by chamber, perforator and flask method," *International Wood Products Journal*, 5(1) , pp. 50-54, 2014.
- [26] V. Hemmila, "Towards low-emitting and sustainable particle-and fibreboards - Formladehyde emission test methods and adhesives from biorefinery lignins," Doctoral Dissetation, Linnaeus University Press, 2019.

Apêndice A - Resultados experimentais do MDF

Nas tabelas A.1, A.2, A.3, A.4, A.5 e A.6 encontram-se todos os resultados obtidos no trabalho laboratorial pelo método de análise de gás para o MDF.

Tabela A.1 - Resultados da experiência do método de análise de gás do MDF.

Amostra	A_b	i	A_s	G_i (mg/m ² h)	G_m (mg/m ² h)
MC18	0,105	1	0,295	3,18	3,98
		2	0,384	4,67	
		3	0,343	3,99	
		4	0,300	3,27	
MC18	0,105	1	0,308	3,40	4,05
		2	0,391	4,79	
		3	0,346	4,04	
		4	0,303	3,32	
MC19,1	0,105	1	0,229	2,08	3,24
		2	0,308	3,40	
		3	0,297	3,22	
		4	0,290	3,10	
MC19,1	0,105	1	0,227	2,04	2,94
		2	0,301	3,28	
		3	0,281	2,95	
		4	0,260	2,60	
MC16	0,0970	1	0,243	2,45	3,08
		2	0,319	3,72	
		3	0,281	3,08	
		4	0,243	2,45	

Tabela A.2 - Resultados da experiência do método de análise de gás do MDF (Continuação)

Amostra	A_b	i	A_s	G_i (mg/m ² h)	G_m (mg/m ² h)
MC16	0,0970	1	0,240	2,40	3,10
		2	0,318	3,70	
		3	0,279	3,05	
		4	0,249	2,55	
MB5	0,0970	1	0,424	5,48	3,70
		2	0,351	4,25	
		3	0,273	2,95	
		4	0,224	2,13	
MB5	0,0970	1	0,454	5,98	3,85
		2	0,355	4,32	
		3	0,272	2,93	
		4	0,226	2,16	
MB3	0,0970	1	0,486	6,52	3,55
		2	0,328	3,87	
		3	0,238	2,36	
		4	0,183	1,44	
MB3	0,0970	1	0,500	6,75	3,70
		2	0,334	3,97	
		3	0,238	2,36	
		4	0,200	1,73	
MD2,7	0,0970	1	0,450	5,91	2,63
		2	0,247	2,51	
		3	0,174	1,29	
		4	0,146	0,820	

Tabela A.3 - Resultados da experiência do método de análise de gás do MDF (Continuação)

Amostra	A_b	i	A_s	G_i (mg/m ² h)	G_m (mg/m ² h)
MD2,7	0,0970	1	0,441	5,76	2,60
		2	0,249	2,55	
		3	0,170	1,22	
		4	0,149	0,87	
MC2,5	0,0970	1	0,315	3,65	1,74
		2	0,194	1,62	
		3	0,156	0,99	
		4	0,138	0,69	
MC2,5	0,097	1	0,318	3,70	1,78
		2	0,199	1,71	
		3	0,155	0,97	
		4	0,142	0,75	
MC2,5 Replica	0,108	1	0,347	4,00	1,98
		2	0,218	1,84	
		3	0,174	1,11	
		4	0,165	0,95	
MD2,7 Replica	0,108	1	0,418	5,19	2,60
		2	0,263	2,60	
		3	0,194	1,44	
		4	0,178	1,17	
MB3 Replica	0,108	1	0,598	8,21	4,92
		2	0,422	5,26	
		3	0,321	3,57	
		4	0,265	2,63	

Tabela A.4 - Resultados da experiência do método de análise de gás do MDF (Continuação)

Amostra	A_b	i	A_s	G_i (mg/m ² h)	G_m (mg/m ² h)
MB5	0,108	1	0,452	5,76	4,11
		2	0,392	4,76	
		3	0,307	3,33	
		4	0,262	2,58	
MD2,7	0,0980	1	0,296	3,32	1,88
		2	0,245	2,46	
		3	0,159	1,02	
		4	0,141	0,720	
MB19G	0,0980	1	0,488	6,53	9,12
		2	0,671	9,60	
		3	0,658	9,38	
		4	0,598	8,38	
MB12G	0,0980	1	0,443	5,78	7,14
		2	0,640	9,08	
		3	0,505	6,82	
		4	0,428	5,53	
MB22G	0,0980	1	0,322	3,75	7,82
		2	0,586	8,17	
		3	0,577	8,02	
		4	0,531	7,25	
MB3 CC 23 °C 45 %RH	0,0980	1	0,455	5,98	3,94
		2	0,410	5,23	
		3	0,259	2,70	
		4	0,210	1,88	

Tabela A.5 - Resultados da experiência do método de análise de gás do MDF (Continuação)

Amostra	A_b	i	A_s	G_i (mg/m ² h)	G_m (mg/m ² h)
MB12G CC 23 °C 45 %RH	0,0980	1	0,421	5,24	5,31
		2	0,494	6,63	
		3	0,394	4,96	
		4	0,357	4,34	
MB22G CC 23 °C 45 %RH	0,0980	1	0,320	3,72	7,04
		2	0,535	7,30	
		3	0,534	7,32	
		4	0,485	6,48	
MB3 CC 20 °C 85 %RH	0,100	1	0,500	6,70	6,48
		2	0,712	10,25	
		3	0,492	6,57	
		4	0,256	2,61	
MB12G CC 20 °C 85 %RH	0,100	1	0,536	7,30	9,99
		2	0,678	9,68	
		3	0,727	10,50	
		4	0,685	9,80	
MB22G CC 20 °C 85 %RH	0,100	1	0,503	6,75	10,42
		2	0,716	10,32	
		3	0,752	10,92	
		4	0,698	10,02	
MB19G CC 20 °C 85 %RH	0,100	1	0,460	6,03	10,51
		2	0,683	9,77	
		3	0,778	11,36	
		4	0,722	10,42	

Tabela A.6 - Resultados da experiência do método de análise de gás do MDF (Continuação)

Amostra	A_b	i	A_s	G_i (mg/m ² h)	G_m (mg/m ² h)
MB19G CC 20 °C 35 %RH	0,102	1	0,355	4,24	7,58
		2	0,579	7,99	
		3	0,573	7,89	
		4	0,512	6,87	
MD2,7 CC 20 °C 35 %RH	0,102	1	0,319	2,36	1,73
		2	0,201	3,35	
		3	0,159	3,15	
		4	0,143	2,50	
MC2,5 CC 20 °C 35 %RH	0,102	1	0,293	1,04	1,42
		2	0,177	1,79	
		3	0,145	1,78	
		4	0,131	1,68	
MD2,7 (E05) CC 20 °C 85 %RH	0,107	1	0,302	3,27	2,91
		2	0,383	4,62	
		3	0,275	2,81	
		4	0,185	1,31	
MC2,5 CC 20 °C 85 %RH	0,107	1	0,275	2,81	2,30
		2	0,351	4,09	
		3	0,219	1,88	
		4	0,163	0,94	

Nas tabelas A.7, A.8 e A.9 encontram-se todos os resultados do trabalho laboratorial pelo método do perforador para o MDF.

Tabela A.7 - Resultados laboratorial pelo método do perforador MDF.

Amostra	A_b	m_H (g)	A_S	VP	H (%)	VP (mg/100g)
				Não corrigido (mg/100g)		
MC18	0,052	116,15	0,220	4,0	6,4	4,1
MC18	0,052	116,02	0,237	4,5	6,2	4,6
MC19,1	0,052	115,80	0,198	3,5	6,0	3,7
MC19,1	0,052	115,67	0,190	3,3	6,0	3,5
MC16	0,052	114,58	0,183	3,2	5,9	3,4
MC16	0,052	114,38	0,179	3,1	5,9	3,3
MB5	0,048	115,48	0,303	6,2	5,9	6,7
MB5	0,048	113,96	0,292	6,0	5,9	6,4
MB3	0,048	113,66	0,321	6,7	6,2	6,9
MB3	0,048	114,10	0,323	6,7	6,1	7,1
MD2,7	0,051	115,71	0,145	2,3	7,2	2,1
MD2,7	0,051	115,02	0,143	2,3	6,9	2,1
MC2,5	0,051	115,46	0,132	2,0	6,8	1,9
MC2,5	0,051	115,84	0,131	1,9	6,7	1,9
MC2,5 Repetição	0,052	119,60	0,162	2,6	6,6	2,5
MD2,7 Replica	0,052	119,23	0,213	3,8	6,8	3,6
MB3 Replica	0,052	118,40	0,331	6,6	6,5	6,6
MB5 Replica	0,052	118,31	0,293	5,7	6,1	5,9

Tabela A.8 - Resultados laboratorial pelo método do perforador MDF(Continuação)

Amostra	A_b	m_H (g)	A_S	VP		H (%)	VP (mg/100g)
				Não corrigido (mg/100g)			
MD2,7 Replica	0,048	118,80	0,150	2,4		7,7	2,0
MB19G	0,048	116,66	0,402	8,6		8,1	6,7
MB12G	0,048	125,12	0,307	5,8		6,9	5,5
MB22G	0,048	130,84	0,376	7,1		6,9	6,6
MB3 CC 23 °C 45 %RH	0,048	113,42	0,272	5,5		6,5	5,5
MB12G CC 23 °C 45 %RH	0,048	124,65	0,249	4,5		6,2	4,7
MB22G CC 23 °C 45 %RH	0,048	121,17	0,285	5,5		6,3	5,6
MB3 CC 20 °C 85 %RH	0,045	129,78	0,473	9,8		12,8	6,6
MB12G CC 20 °C 85 %RH	0,045	125,10	0,432	9,1		11,8	6,3
MB22G CC 20 °C 85 %RH	0,045	125,50	0,507	10,8		11,6	7,5
MB19G CC 20 °C 85 %RH	0,045	120,38	0,504	11,2		11,6	7,8
MB19G CC 20 °C 35 %RH	0,049	124,71	0,460	9,3		7,1	8,5
MD2,7 CC 20 °C 35 %RH	0,049	115,43	0,159	2,7		6,8	2,5

Tabela A.9 - Resultados laboratorial pelo método do perforador MDF(Continuação)

Amostra	A_b	m_H (g)	A_S	VP Não corrigido (mg/100g)	H (%)	VP (mg/100g)
MC2,5 CC 20 °C 35 %RH	0,049	115,51	0,122	1,8	6,6	1,7
MD2,7 CC 20 °C 85 %RH	0,050	112,31	0,217	4,4	12,3	3,0
MC2,5 CC 20 °C 85 %RH	0,050	114,47	0,174	3,2	12,8	2,2

Apêndice B - Resultados experimentais do PB

Nas tabelas B.1, B.2, B.3, B.4, B.5, B.6, B.7, B.8 e B.9 encontram-se todos os resultados obtidos no trabalho laboratorial pelo método de análise de gás para o PB.

Tabela B.1 - Resultados da experiência do método de análise de gás do PB.

Amostra	A_b	i	A_s	G_i (mg/m ² h)	G_m (mg/m ² h)
AC25,3	0,132	1	0,210	1,31	1,82
		2	0,256	2,08	
		3	0,242	1,84	
		4	0,224	1,54	
AC25,3	0,132	1	0,193	1,02	1,42
		2	0,220	1,47	
		3	0,219	1,46	
		4	0,211	1,32	
AB16	0,108	1	0,393	4,77	5,91
		2	0,498	6,53	
		3	0,470	6,06	
		4	0,415	5,14	
AB16	0,108	1	0,416	5,16	6,34
		2	0,533	7,12	
		3	0,483	6,28	
		4	0,444	5,63	
AC19G	0,118	1	0,195	1,29	1,62
		2	0,217	1,66	
		3	0,229	1,86	
		4	0,198	1,34	

Tabela B.2 - Resultados da experiência do método de análise de gás do PB. (Continuação)

Amostra	A_b	i	A_s	G_i (mg/m ² h)	G_m (mg/m ² h)
AC19G	0,118	1	0,198	1,34	1,32
		2	0,200	1,37	
		3	0,196	1,3	
		4	0,195	1,29	
AB16F	0,108	1	0,286	2,81	2,47
		2	0,265	2,46	
		3	0,263	2,43	
		4	0,247	2,16	
AB16F	0,108	1	0,261	2,40	2,46
		2	0,288	2,85	
		3	0,259	2,36	
		4	0,248	2,18	
AB22	0,108	1	0,434	5,46	6,30
		2	0,547	7,35	
		3	0,461	5,91	
		4	0,445	5,64	
AB18	0,108	1	0,413	5,11	5,93
		2	0,497	6,52	
		3	0,469	6,05	
		4	0,420	5,23	
AB30	0,108	1	0,290	3,05	5,00
		2	0,423	5,28	
		3	0,406	4,99	
		4	0,390	4,72	

Tabela B.3 - Resultados da experiência do método de análise de gás do PB. (Continuação)

Amostra	A_b	i	A_s	G_i (mg/m ² h)	G_m (mg/m ² h)
AC12,2	0,108	1	0,301	3,23	3,20
		2	0,320	3,55	
		3	0,303	3,27	
		4	0,275	2,80	
AC25,3	0,108	1	0,199	1,52	1,92
		2	0,226	1,98	
		3	0,217	1,83	
		4	0,225	1,96	
AC16	0,108	1	0,390	4,72	4,68
		2	0,445	5,64	
		3	0,362	4,25	
		4	0,356	4,15	
AC12	0,108	1	0,445	5,64	4,86
		2	0,452	5,76	
		3	0,400	4,89	
		4	0,342	3,92	
AB30G	0,0980	1	0,296	4,14	6,49
		2	0,245	6,83	
		3	0,159	7,14	
		4	0,141	5,51	
AB16 (Repetição)	0,0980	1	0,379	4,71	5,20
		2	0,422	5,43	
		3	0,419	5,38	
		4	0,385	4,81	

Tabela B.4 - Resultados da experiência do método de análise de gás do PB. (Continuação)

Amostra	A_b	i	A_s	G_i (mg/m ² h)	G_m (mg/m ² h)
AB22G	0,0980	1	0,395	4,97	7,06
		2	0,558	7,71	
		3	0,515	6,98	
		4	0,486	6,50	
AC22	0,107	1	0,191	1,41	2,37
		2	0,256	2,50	
		3	0,252	2,43	
		4	0,238	2,19	
AC13,4	0,107	1	0,237	2,18	2,50
		2	0,280	2,90	
		3	0,248	2,36	
		4	0,241	2,24	
AB16G	0,107	1	0,398	4,87	7,46
		2	0,579	7,91	
		3	0,559	7,57	
		4	0,520	6,92	
AC16G	0,100	1	0,293	3,23	3,40
		2	0,333	3,90	
		3	0,306	3,45	
		4	0,270	2,85	
AB12F	0,100	1	0,375	4,61	3,93
		2	0,377	4,64	
		3	0,330	3,85	
		4	0,296	3,28	

Tabela B.5 - Resultados da experiência do método de análise de gás do PB. (Continuação)

Amostra	A_b	i	A_s	G_i (mg/m ² h)	G_m (mg/m ² h)
AB38H	0,100	1	0,185	1,42	2,13
		2	0,233	2,23	
		3	0,228	2,14	
		4	0,220	2,01	
AB30H	0,100	1	0,198	1,64	2,18
		2	0,244	2,41	
		3	0,227	2,13	
		4	0,219	1,99	
AB30b	0,100	1	0,193	1,56	2,46
		2	0,243	2,40	
		3	0,257	2,63	
		4	0,241	2,36	
AE12	0,100	1	0,133	0,55	1,65
		2	0,195	1,59	
		3	0,201	1,69	
		4	0,199	1,66	
AB12F (Repetição)	0,102	1	0,338	3,95	4,08
		2	0,390	4,82	
		3	0,339	3,97	
		4	0,308	3,45	
AB30 (Repetição)	0,102	1	0,273	2,86	3,95
		2	0,371	4,51	
		3	0,365	4,41	
		4	,278	2,95	

Tabela B.6 - Resultados da experiência do método de análise de gás do PB. (Continuação)

Amostra	A_b	i	A_s	G_i (mg/m ² h)	G_m (mg/m ² h)
AB18 CC 23 °C 45 %RH	0,0980	1	0,327	3,84	5,60
		2	0,460	6,06	
		3	0,435	5,64	
		4	0,402	5,09	
AB18 CC 20 °C 85 %RH	0,107	1	0,421	5,38	9,63
		2	0,622	8,74	
		3	0,773	11,27	
		4	0,629	1,62	
AB30G CC 20 °C 85 %RH	0,100	1	0,356	4,29	9,03
		2	0,667	9,50	
		3	0,650	9,21	
		4	0,600	8,38	
AB22G CC 20 °C 85 %RH	0,100	1	0,435	5,61	12,31
		2	0,734	10,6	
		3	0,967	14,5	
		4	0,804	11,8	
AB16G CC 20 °C 85 %RH	0,100	1	0,589	8,19	10,42
		2	0,783	11,4	
		3	0,726	10,5	
		4	0,658	9,35	
AC19G CC 20 °C 85 %RH	0,102	1	0,213	1,86	2,50
		2	0,263	2,70	
		3	0,258	2,61	
		4	0,232	2,18	

Tabela B.7 - Resultados da experiência do método de análise de gás do PB. (Continuação)

Amostra	A_b	i	A_s	G_i (mg/m ² h)	G_m (mg/m ² h)
AC16G CC 20 °C 85 %RH	0,102	1	0,293	3,20	4,60
		2	0,401	5,01	
		3	0,369	4,47	
		4	0,360	4,32	
AB30G CC 20 °C 35 %RH	0,102	1	0,203	1,69	5,30
		2	0,463	6,05	
		3	0,412	2,63	
		4	0,380	2,36	
AB22G CC 20 °C 35 %RH	0,102	1	0,333	3,87	6,00
		2	0,483	6,38	
		3	0,462	6,03	
		4	0,436	5,59	
AB16G CC 20 °C 35 %RH	0,102	1	0,410	5,16	6,21
		2	0,521	7,02	
		3	0,464	6,06	
		4	0,433	5,54	
AC19G CC 20 °C 35 %RH	0,102	1	0,165	1,06	1,32
		2	0,189	1,46	
		3	0,185	1,39	
		4	0,168	1,11	
AC16G CC 20 °C 35 %RH	0,102	1	0,257	2,60	2,83
		2	0,294	3,22	
		3	0,268	2,78	
		4	0,250	2,48	

Tabela B.8 - Resultados da experiência do método de análise de gás do PB. (Continuação)

Amostra	A_b	i	A_s	G_i (mg/m ² h)	G_m (mg/m ² h)
AC16 CC 20 °C 35 %RH	0,102	1	0,232	2,18	2,95
		2	0,303	3,37	
		3	0,283	3,03	
		4	0,249	2,46	
AC12,2 CC 20 °C 35 %RH	0,102	1	0,249	2,46	2,21
		2	0,265	2,73	
		3	0,228	2,11	
		4	0,208	1,78	
AB30H CC 20 °C 35 %RH	0,102	1	0,164	1,04	1,75
		2	0,209	1,79	
		3	0,208	1,78	
		4	0,202	1,68	
AB12F CC 20 °C 35 %RH	0,102	1	0,212	1,84	2,60
		2	0,267	2,76	
		3	0,260	2,65	
		4	0,244	2,38	
AB16F CC 20 °C 35 %RH	0,102	1	0,291	3,17	3,28
		2	0,332	3,85	
		3	0,292	3,18	
		4	0,270	2,81	
AC16 CC 20 °C 85 %RH	0,107	1	0,39	4,74	6,62
		2	0,539	7,24	
		3	0,507	6,70	
		4	0,461	5,93	

Tabela B.9 - Resultados da experiência do método de análise de gás do PB.(Continuação)

Amostra	A_b	i	A_s	G_i (mg/m ² h)	G_m (mg/m ² h)
AC12,2 CC 20 °C 85 %RH	0,107	1	0,304	3,30	4,17
		2	0,334	3,80	
		3	0,354	4,14	
		4	0,380	4,57	

Nas tabelas B.10, B.11, B.12 e B.13 encontram-se todos os resultados do trabalho laboratorial pelo método do perforador para o PB.

Tabela B.10 - Resultados laboratorial pelo método do perforador PB.

Amostra	A_b	m_H (g)	A_S	VP	H (%)	VP (mg/100g)
				Não corrigido (mg/100g)		
AC25,3	0,051	119,48	0,203	3,6	7,2	3,2
AC25,3	0,051	120,34	0,198	3,5	7,3	3,0
AB16	0,050	119,48	0,346	7,2	7,0	6,3
AB16	0,050	120,34	0,345	7,2	6,9	6,2
AC19G	0,050	113,27	0,191	7,2	3,5	3,2
AC19G	0,050	112,41	0,193	7,1	3,6	3,3
16 FR	0,050	117,80	0,263	5,0	5,9	5,4
16 FR	0,050	115,02	0,273	5,4	6,0	5,8
AB22	0,052	115,52	0,396	8,4	7,7	7,1
AB18	0,052	116,30	0,410	8,7	7,3	7,7
AB30	0,052	122,20	0,486	10,1	8,3	7,6
AC12,2	0,052	124,14	0,195	3,2	7,0	3,0
AC25,3	0,052	112,63	0,201	3,8	8,1	3,0
AC16	0,052	118,8	0,217	3,9	7,2	3,5
AC12	0,052	120,36	0,238	4,4	7,2	3,9
AB30G	0,052	123,49	0,400	8,0	8,1	6,3
AB16 (Repetição)	0,048	118,70	0,345	7,1	8,0	5,7
AB22G	0,048	116,89	0,381	8,1	8,0	6,4
AC22	0,048	121,23	0,198	3,5	7,5	3,0
AC13,4	0,048	115,40	0,192	3,5	7,4	3,1
AB16G	0,048	118,35	0,401	8,5	8,1	6,7

Tabela B.11 - Resultados laboratorial pelo método do perforador PB. (Continuação)

Amostra	A_b	m_H (g)	A_s	VP		H (%)	VP (mg/100g)
				Não corrigido			
				(mg/100g)			
AC16G	0,045	120,00	0,207	3,8		7,7	3,2
AB12F	0,045	121,17	0,294	5,8		7,1	5,3
AB38H	0,045	128,21	0,462	9,3		8,1	7,2
AB30H	0,045	123,27	0,399	8,2		7,9	6,6
AB30b	0,045	123,74	0,354	7,1		8,6	5,1
AE12	0,045	120,11	0,150	2,5		7,9	2,0
AB12F (Repetição)	0,049	115,50	0,280	5,6		6,7	5,4
AB30 (Repetição)	0,049	121,63	0,478	10,0		8,0	7,9
AE12 (Repetição)	0,049	115,63	0,139	2,2		7,7	1,8
AB30b (Repetição)	0,049	118,42	0,337	6,9		8,6	5,0
AB18 CC 23 °C 45 %RH	0,048	112,84	0,282	5,9		7,2	5,3
AB18 CC 20 °C 85 %RH	0,045	127,58	0,630	13,7		13,6	0,6
AB30G CC 20 °C 85 %RH	0,045	116,70	0,507	11,6		11,8	3,5
AB22G CC 20 °C 85 %RH	0,045	121,00	0,539	12,1		12,1	3,0
AB16G CC 20 °C 85 %RH	0,045	120,38	0,504	11,2		12,9	1,8

Tabela B.12 - Resultados laboratorial pelo método do perforador PB. (Continuação)

Amostra	A_b	m_H (g)	A_s	VP		H (%)	VP (mg/100g)
				Não corrigido			
AC19G CC 20 °C 85 %RH	0,045	126,04	0,283	5,6		12,8	0,9
AC16G CC 20 °C 85 %RH	0,045	124,10	0,280	5,6		13,1	0,7
AB30G CC 20 °C 35 %RH	0,049	122,77	0,322	6,3		7,5	5,4
AB22G CC 20 °C 35 %RH	0,049	125,59	0,333	6,4		7,7	5,3
AB16G CC 20 °C 35 %RH	0,049	123,54	0,357	7,4		7,1	6,1
AC19G CC 20 °C 35 %RH	0,049	128,09	0,208	3,5		7,0	3,3
AC16G CC 20 °C 35 %RH	0,049	123,70	0,205	3,5		6,9	3,4
AC16 CC 20 °C 35 %RH	0,049	118,62	0,185	3,2		7,0	3,0
AC12,2 CC 20 °C 35 %RH	0,049	116,23	0,169	2,9		6,8	2,8
AB30H CC 20 °C 35 %RH	0,049	110,73	0,283	6,0		7,1	5,5
AB12F CC 20 °C 35 %RH	0,049	115,20	0,251	4,9		6,4	4,9

Tabela B.13 - Resultados laboratorial pelo método do perforador PB. (Continuação)

Amostra	A_b	m_H (g)	A_S	VP	H	VP
				Não corrigido (mg/100g)	(%)	(mg/100g)
AB16F CC 20 °C 35 %RH	0,049	115,00	0,268	5,3	6,5	5,3
AC16 CC 20 °C 85 %RH	0,050	117,52	0,276	5,6	11,3	2,0
AC12,2 CC 20 °C 85 %RH	0,050	115,24	0,237	4,7	11,2	1,8

Apêndice C - Análise da massa volúmica para $\text{MDF} \leq 5,00 \text{ mm}$

Na figura C.1 apresentam-se os resultados obtidos pelo método de análise de gás em função da massa volúmica para as amostras.

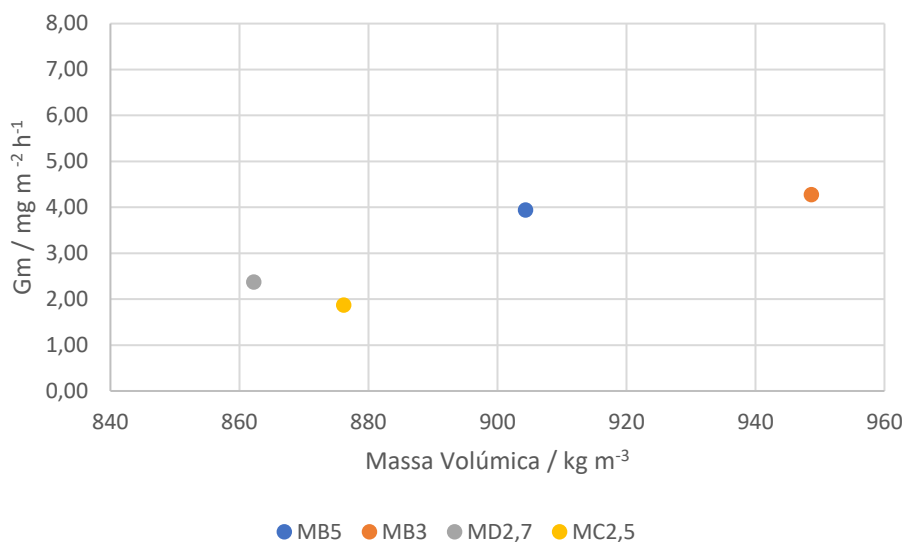


Figura C.1 - Resultados obtidos pelo método de análise de gás em função da massa volúmica para as amostras de $\text{MDF} \leq 5,00 \text{ mm}$

Na figura C.2 apresentam-se os resultados obtidos pelo método do perforador em função da massa volúmica para as amostras.

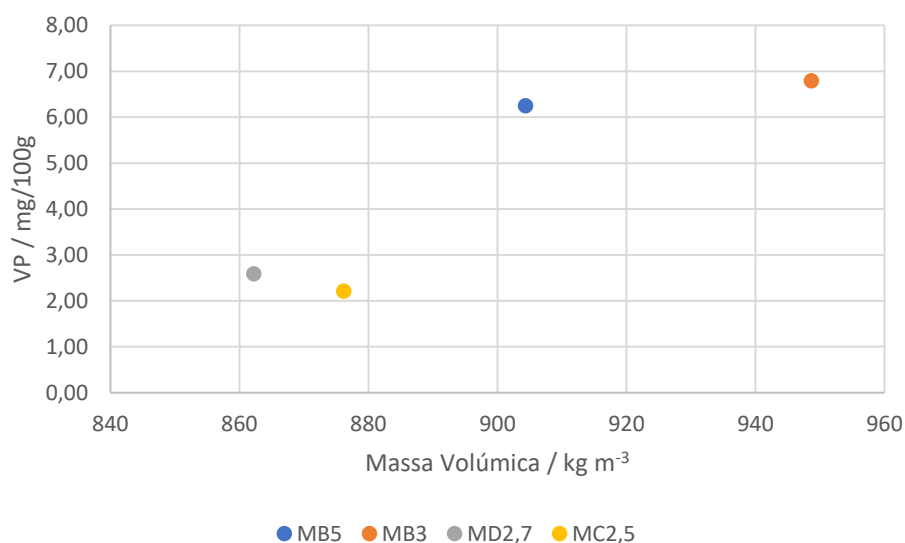


Figura C.2 - Resultados obtidos pelo método do perforador em função da massa volúmica para as amostras de $\text{MDF} \leq 5,00 \text{ mm}$

Apêndice D - Análise da massa volúmica para $\text{MDF} \leq 12,00 \text{ mm}$

Na figura D.1 apresentam-se os resultados obtidos pelo método de análise de gás em função da massa volúmica para as amostras.

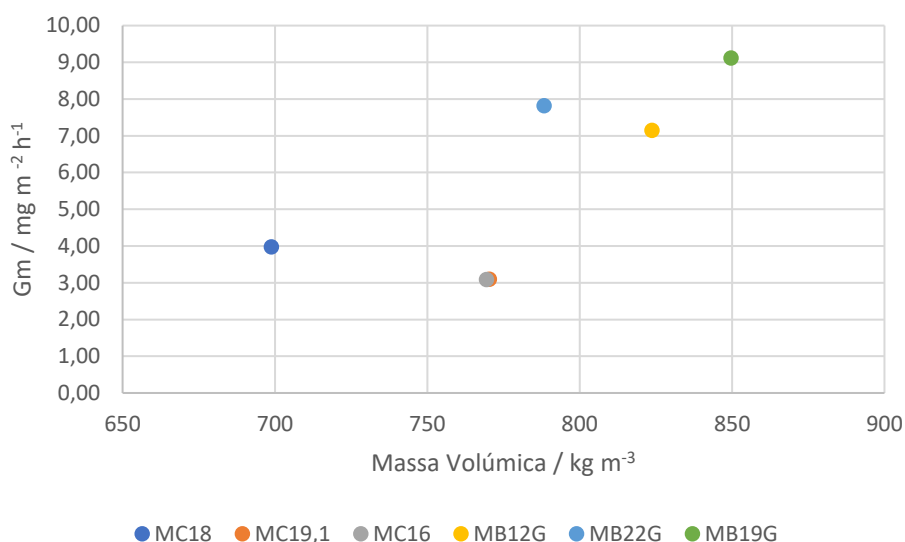


Figura D.1 - Resultados obtidos pelo método de análise de gás em função da massa volúmica para as amostras de $\text{MDF} \geq 12,00 \text{ mm}$.

Na figura D.2 apresentam-se os resultados obtidos pelo método do perforador em função da massa volúmica para as amostras.

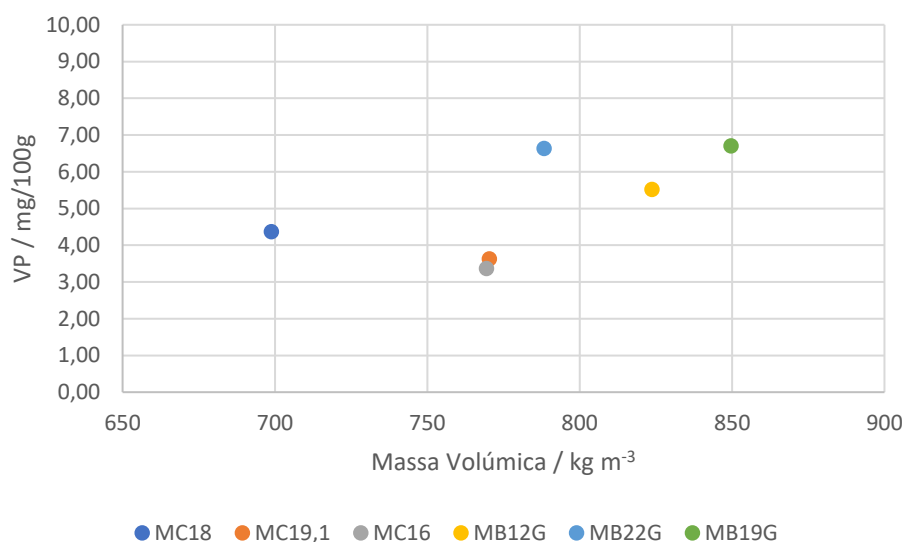


Figura D.2 - Resultados obtidos pelo método do perforador em função da massa volúmica para as amostras de $\text{MDF} \geq 12,00 \text{ mm}$.

Apêndice E - Análise da massa volúmica para $PB \leq 22,00$ mm

Na figura E.1 apresentam-se os resultados obtidos pelo método de análise de gás em função da massa volúmica para as amostras.

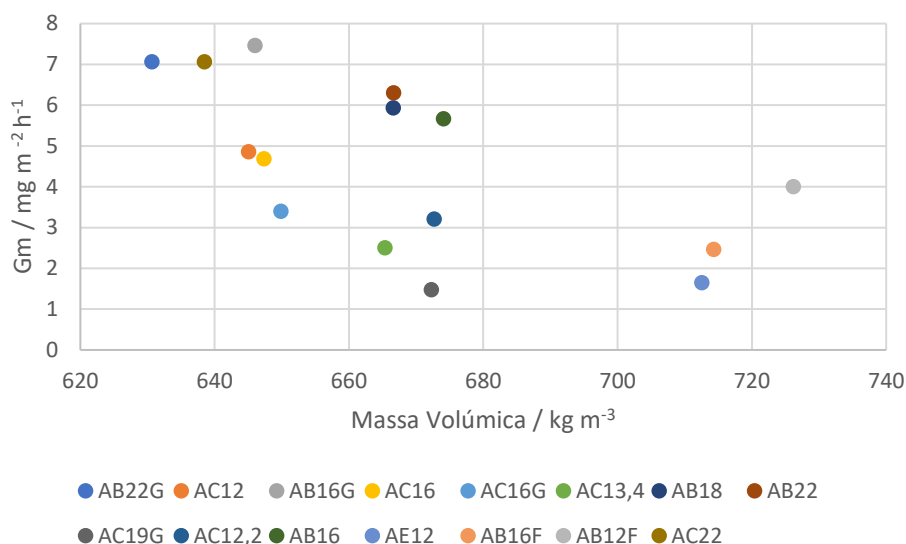


Figura E.1 - Resultados obtidos pelo método de análise de gás em função da massa volúmica para as amostras de $PB \leq 22,00$ mm.

Na figura E.2 apresentam-se os resultados obtidos pelo método do perforador em função da massa volúmica para as amostras.

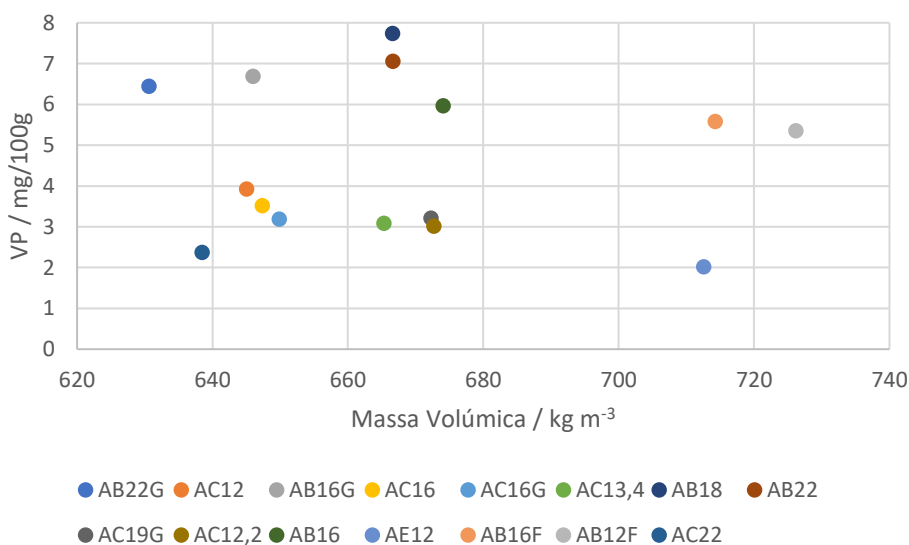


Figura E.2 - Resultados obtidos pelo método do perforador em função da massa volúmica para as amostras de $PB \leq 22,00$ mm.

Apêndice F - Análise da massa volúmica para amostras com resistência à humidade

Na figura F.1 apresentam-se os resultados obtidos pelo método de análise de gás em função da massa volúmica para as amostras.

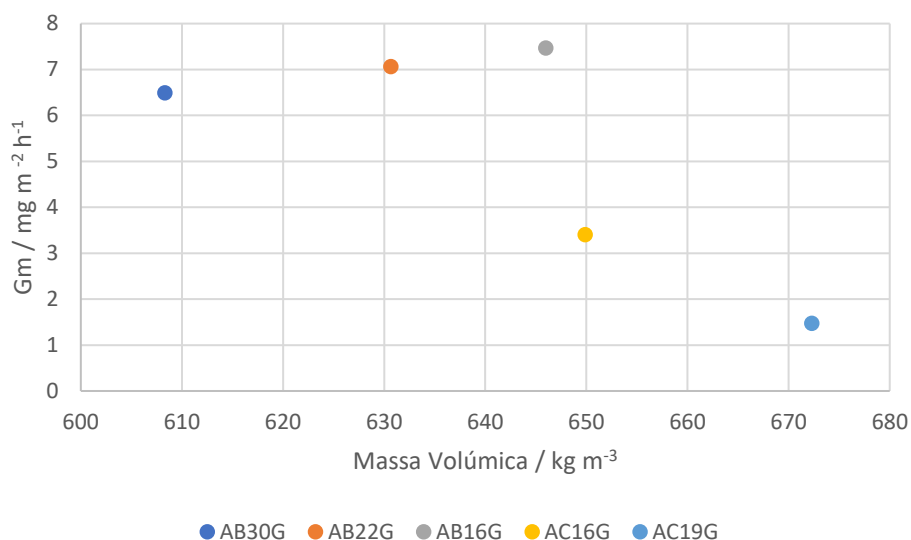


Figura F.1 - Resultados obtidos pelo método de análise de gás em função da massa volúmica para as amostras com resistência à humidade.

Na figura F.2 apresentam-se os resultados obtidos pelo método do perforador em função da massa volúmica para as amostras.

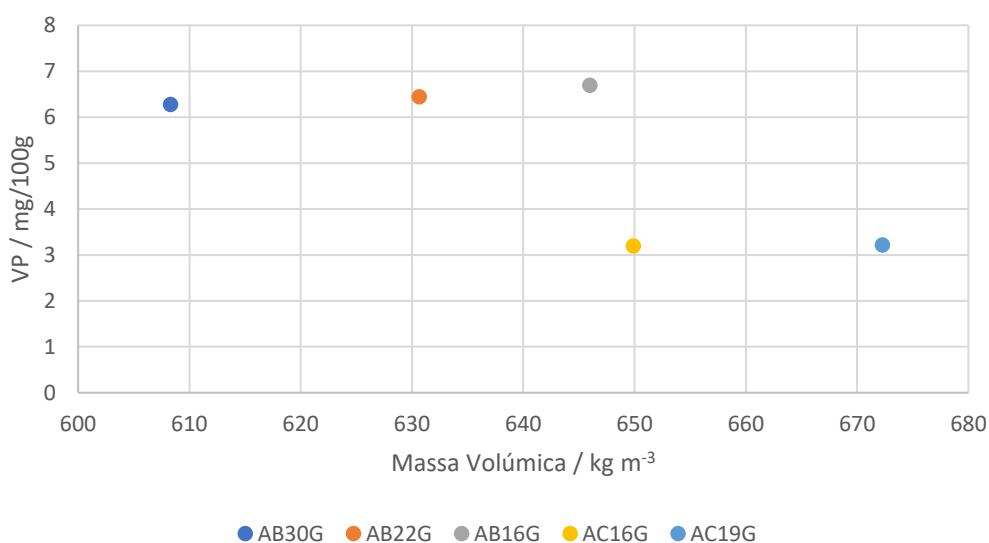


Figura F.2 - Resultados obtidos pelo método do perforador em função da massa volúmica para as amostras com resistência à humidade.

Apêndice G - Análise da massa volúmica para amostras com resistência ao fogo

Na figura G.1 apresentam-se os resultados obtidos pelo método de análise de gás em função da massa volúmica para as amostras.

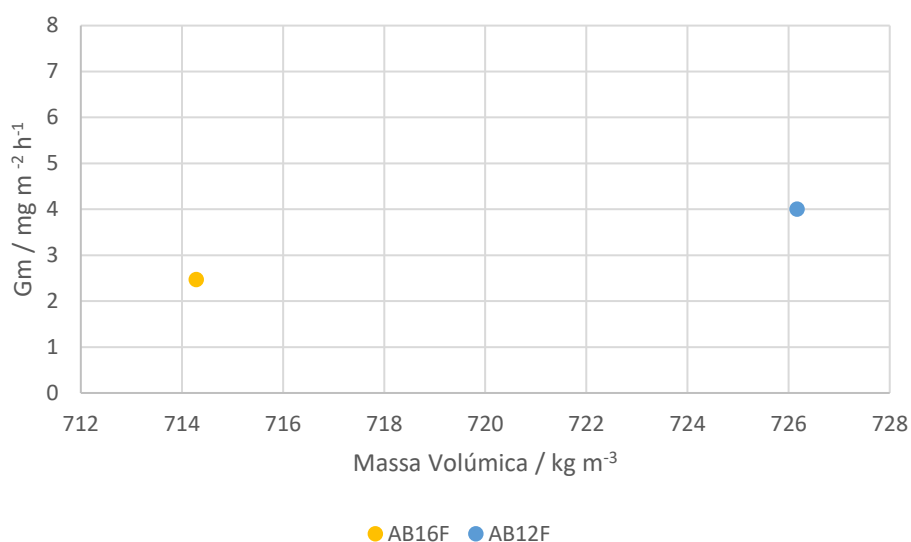


Figura G.1 - Resultados obtidos pelo método de análise de gás em função da massa volúmica para as amostras com resistência ao fogo.

Na figura G.2 apresentam-se os resultados obtidos pelo método do perforador em função da massa volúmica para as amostras.

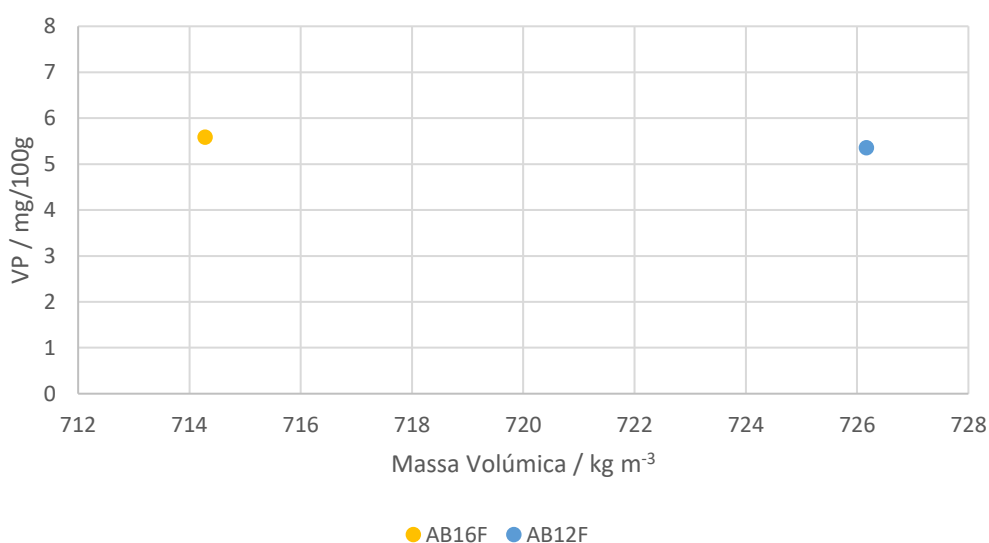


Figura G.2 - Resultados obtidos pelo método do perforador em função da massa volúmica para as amostras com resistência ao fogo.

Apêndice H - Análise da massa volúmica para amostras AC12,2 e AC16

Na figura H.1 apresentam-se os resultados obtidos pelo método de análise de gás em função da massa volúmica para as amostras.

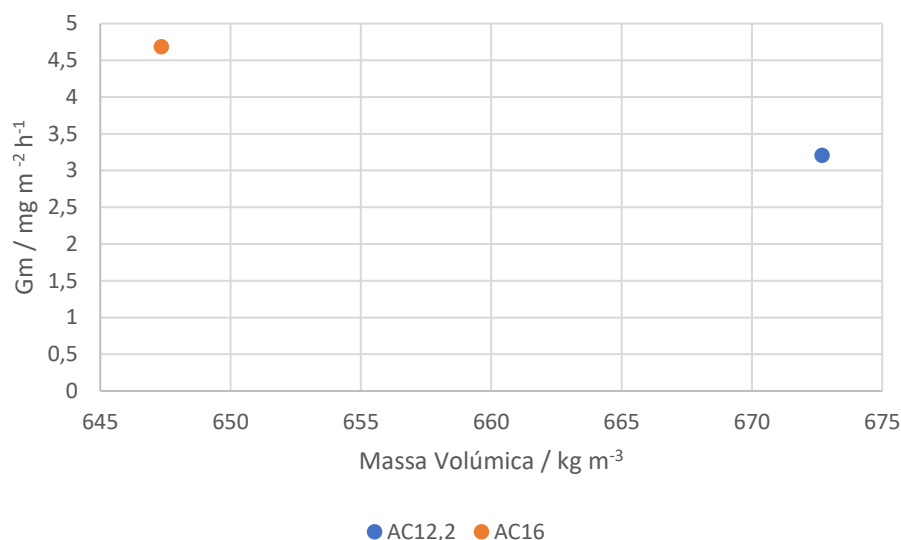


Figura H.1 - Resultados obtidos pelo método de análise de gás em função da massa volúmica para as amostras AC12,2 e AC16.

Na figura H.2 apresentam-se os resultados obtidos pelo método do perforador em função da massa volúmica para as amostras.

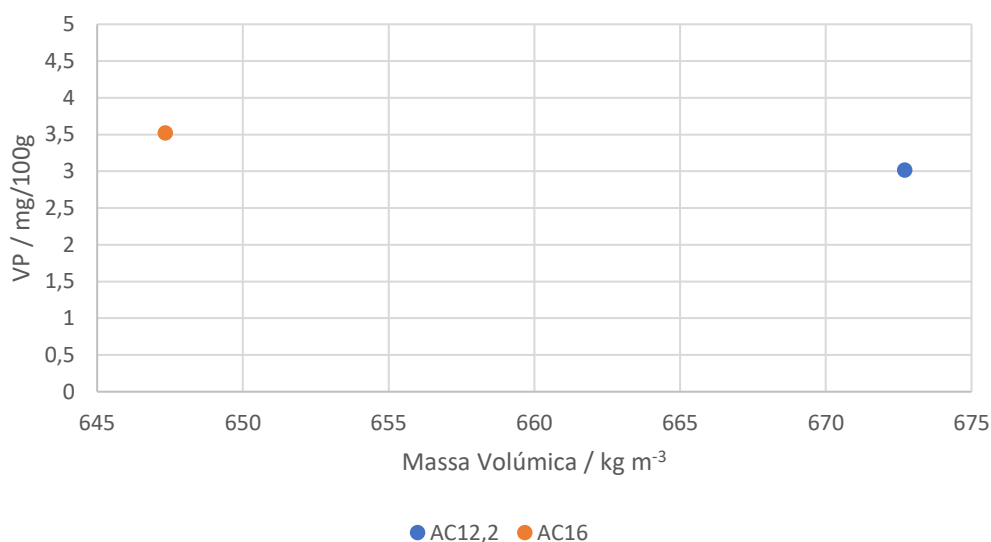


Figura H.2 - Resultados obtidos pelo método do perforador em função da massa volúmica para as amostras AC12,2 e AC16.