



M 2020

DESENVOLVIMENTO DE SOLUÇÕES PARA VALORIZAÇÃO DE DESPERDÍCIOS INDUSTRIAIS

PEDRO MIGUEL ALVES RAMOS
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

“Desenvolvimento de soluções para valorização de desperdícios industriais”

de

Pedro Miguel Alves Ramos

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Sonae Indústria de Revestimentos, S.A.



Orientadores na FEUP: Prof. Fernão Domingues Magalhães

Prof.^a Luísa Hora de Carvalho

Coordenadora na Sonae Indústria de Revestimentos S.A.: Eng.^a Ana Vinhas



julho de 2020

Agradecimento

O desenvolvimento deste projeto só foi possível com o apoio de diversas pessoas e entidades, que me auxiliaram ao longo destes meses de trabalho a atingir os meus objetivos e a concluir mais uma etapa da minha formação académica. Deixo apenas algumas palavras, poucas, mas de profundo e sentido agradecimento.

Quero agradecer deste já, à Sonae Indústria de Revestimentos, S.A. e à FEUP, por me proporcionarem a oportunidade de realizar a minha dissertação numa empresa de renome e com uma equipa fantástica.

Aos meus orientadores de âmbito académico, Prof. Fernão Magalhães e Prof.^a Luísa Carvalho e de âmbito empresarial, Eng.^a Ana Vinhas, por todo o acompanhamento, confiança, disponibilidade e autonomia que me concederam durante todo o período de dissertação.

Da mesma forma, agradeço o acompanhamento incansável do Prof. Jorge Martins juntamente com a orientadora Prof.^a Luísa Carvalho, pela disponibilidade e vontade de ajudar que demonstraram para comigo, pela partilha de conhecimento, por toda a paciência para ouvir as minhas dúvidas e sugestões e pelo transporte que me ofereceram até ao Instituto Politécnico de Viseu, o meu muito obrigado.

Quero também agradecer à Eng.^a Cláudia Costa, ao Eng. Jorge Teixeira e ao Sr. Vitorino da Sonae Indústria de Revestimentos, S.A. por todo o companheirismo e apoio, que me concederam sempre que foi necessário.

Não poderia deixar de agradecer também à Eng.^a Margarida Almeida, ao Eng. João Pereira e ao Designer Nuno Ferreira do Instituto Politécnico de Viseu, por toda a ajuda prestada na realização dos ensaios de caracterização da placa e também pela partilha de momentos de companheirismo e amizade, que de certa forma tornaram os meus dias mais animados.

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

Resumo

A Sonae Indústria de Revestimentos S.A. (SIR) é um dos maiores produtores mundiais de laminados de alta pressão (HPL) e compactos. A SIR promove a constante otimização e inovação dos seus produtos, procurando soluções mais competitivas do ponto de vista económico e com menos impactos ambientais. Desta forma, e devido à crescente preocupação em torno da valorização dos desperdícios indústrias, surge assim a oportunidade de criação de um novo produto. Este novo produto incorpora no seu interior os resíduos do processo produtivo da SIR, ao invés de folhas de papel Kraft, permitindo à empresa melhorar a sua imagem comercial ao transmitir uma mensagem de consciencialização ambiental.

Para a aglomeração dos resíduos recorreu-se a duas resinas, de forma a avaliar qual a que permitiria obter um melhor desempenho a custos mais favoráveis, sendo estas, a resina de poliuretano (PU) e a resina melamina-ureia-formaldeído (MUF).

As placas produzidas foram submetidas a diversos ensaios, nomeadamente de resistência à flexão, água fervente, imersão em água, resistência à tração perpendicular ao plano da placa, e determinação do teor e emissão de formaldeído. Para além disso, recorreu-se ao equipamento de ABES (do inglês, *Automated Bonding Evaluation System*) para avaliação do tempo de cura.

Variou-se o teor de resina empregue nas placas, de modo a verificar qual o teor mínimo necessário para concorrer com as placas de aglomerados de partículas (AP) para fins não estruturais utilizadas em ambiente húmido (tipo P3, EN 312). Este produto apresenta um desempenho superior às placas de AP, no entanto as elevadas emissões de formaldeído constituem uma limitação que tem de ser ultrapassada. Estas emissões são consequência da existência de grandes quantidades de formaldeído livre, causado pela cura incompleta das resinas melamina-formaldeído (MF) e fenol-formaldeído (PF) presente nos resíduos.

Como primeiro passo na otimização das emissões de formaldeído, selecionou-se a resina MUF, por apresentar melhor desempenho e ser mais viável do ponto de vista económico, comparativamente com a resina PU. Foram então exploradas algumas possíveis abordagens que visam a redução do teor e emissão de formaldeído como: aumento do tempo e/ou temperatura de prensagem e/ou a incorporação de captadores de formaldeído, em particular ureia em pó.

Conclui-se que o melhor resultado diz respeito à placa M11 com 16 mm de espessura e uma massa volúmica pretendida de $911 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, que foi prensada a 190°C durante 10 minutos, contém 8 % de resina MUF (massa de sólidos de resina por massa de resíduos secos) e 3 % de sulfato de amónio em relação ao teor de sólidos da resina.

Palavras Chave: Resíduos; PU, MUF, Formaldeído

Abstract

Sonae Indústria de Revestimentos S.A. (SIR) is one of the largest high pressure laminates and compact boards producers in the world. SIR promotes the constant optimization and innovation of its products, seeking for more competitive solutions from an economic point of view and with less environmental impacts. Thus, and due to the growing concern with the valorisation of industrial waste, the opportunity arises for the creation of a new product. This new product incorporates the residues from SIR's production process, instead of Kraft paper sheets, allowing the company to improve its commercial image by transmitting an environmental awareness message.

For the agglomeration of residues two resins were used, a polyurethane resin (PU) and a melamine-urea-formaldehyde resin (MUF), in order to evaluate which one would lead to a better performance at more favourable costs.

The produced boards were subjected to several tests, namely flexural strength, boiling, immersion in water, tensile strength perpendicular to the plane of the board, and formaldehyde content and emission. In addition, ABES equipment (Automated Bonding Evaluation System) was used to assess curing time.

The resin content used to produce the boards was changed, in order to verify the minimum content necessary to compete with the particleboards (AP) for non load-bearing applications for use in humid conditions (type P3, EN 312). This product performs better than AP boards, however the high formaldehyde emissions are a limitation that has to be overcome. These emissions are a consequence of the existence of large amounts of free formaldehyde, due to the incomplete cure of melamine-formaldehyde (MF) and phenol-formaldehyde (PF) resins present in the residues.

For the optimization of formaldehyde emissions, the MUF resin was chosen as it presents better performance and is more economically viable, compared to PU resin. Some of possible approaches were explored in order to reduce the content and emission of formaldehyde, such as: increasing the pressing time and / or temperature and / or incorporating formaldehyde scavengers, namely urea in powder.

It is concluded that the best achieved result corresponds to M11 board with 16 mm in thickness and target density of $911 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, which was pressed at 190°C for 10 minutes, contains 8 % MUF (resin solids mass per dry residues mass) and 3 % ammonium sulphate relative to the resin solids content.

Key words: Residues; PU, MUF, Formaldehyde

Declaração

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

Pedro Ramos

segunda-feira, 6 de julho de 2020

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa.....	1
1.3	Contributos do Trabalho.....	2
1.4	Organização da Tese	3
2	Contexto e Estado da Arte	4
2.1	Termolaminados de alta pressão (HPL)	4
2.2	Processo de produção do HPL	6
2.3	Matérias-primas	9
2.3.1	Papel Kraft	9
2.3.2	Papel Decorativo	9
2.3.3	Papel Barreira	9
2.3.4	Folha Overlay	9
2.3.5	Resina Fenol-Formaldeído (PF)	10
2.3.6	Resina Melamina-Formaldeído (MF).....	12
2.4	Resina Melamina-Ureia-Formaldeído (MUF)	13
2.5	Poliuretanos (PU)	15
2.6	Formaldeído.....	17
2.7	Incorporação de resíduos no núcleo de painéis	19
3	Materiais e Métodos	20
3.1	Materiais Utilizados.....	20
3.2	Procedimentos.....	20
3.2.1	Preparação da matéria-prima.....	20
3.2.2	Encolagem.....	21
3.2.3	Prensagem.....	21
3.2.4	Acabamento.....	22
3.3	Caracterização físico-mecânica dos painéis.....	22

3.3.1	Ensaio de água em ebulição	22
3.3.2	Ensaio de imersão em água	23
3.3.3	Determinação massa volúmica.....	23
3.3.4	Resistência à tração perpendicular ao plano.....	23
3.3.5	Resistência à flexão	24
3.3.6	Método do Perforador	25
3.3.7	Método de análise de gás	26
3.3.8	Ensaio de água fervente	26
3.3.9	Sistema de Avaliação Automática de Colagem (ABES).....	26
4	Resultados e Discussão.....	28
4.1	Teor de Resina.....	28
4.2	Verificação do tempo de cura	33
4.3	Caracterização da placa com base na aplicação final	35
4.4	Redução das emissões de Formaldeído.....	40
5	Conclusões.....	44
6	Avaliação do Trabalho Realizado	46
6.1	Objetivos Realizados	46
6.2	Limitações e Trabalho Futuro	46
6.3	Apreciação Final	46
7	Referências.....	47
	Anexo A - Ficha técnica da Flexpur 805	51
	Anexo B - Ficha técnica da R4N10	53
	Anexo C - Equipamentos.....	54
	Anexo D - Resultados obtidos para os ensaios de IB e MV	58
	Anexo E - Resultados obtidos para o ensaio de imersão em água	59
	Anexo F - Resultados obtidos para o ensaio de água em ebulição	60
	Anexo G - Limites de Emissão de Formaldeído	61

Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Esquema da constituição de um termolaminado. (adaptado a [7])</i>	5
<i>Figura 2 - Esquema da constituição de um compacto fenólico. (adaptado a [9])</i>	5
<i>Figura 3 - Processo de impregnação. [10]</i>	7
<i>Figura 4 - Ilustração da formação de um andar. [11]</i>	8
<i>Figura 5 - Linha de acabamento (corte, lixagem e pré-triagem).</i>	8
<i>Figura 6 - Exemplo representativo das etapas de síntese de uma resina PF (Resol). [18]</i>	10
<i>Figura 7 - Estrutura química das resinas pré-poliméricas de Novolac e Resol. [14]</i>	11
<i>Figura 8 - Reação de metilolação da melamina. [23]</i>	12
<i>Figura 9 - Reação de condensação de metilolmelaminas. [23]</i>	13
<i>Figura 10 - Exemplo de um polímero MUF. [31]</i>	14
<i>Figura 11 - Estrutura de ressonância do isocianato. [36]</i>	15
<i>Figura 12 - Formação de um PU de cadeia linear. [34]</i>	15
<i>Figura 13 - Reação de obtenção de um pré-polímero de PU. [42]</i>	16
<i>Figura 14 - Estruturas químicas dos isômeros de MDI e MDI polimérico. [38]</i>	17
<i>Figura 15 - Esquema de formação de carga.</i>	21
<i>Figura 16 -Esquema de medição.</i>	22
<i>Figura 17 - Exemplo de roturas ocorridas no ensaio.</i>	24
<i>Figura 18 - Princípio de funcionamento do equipamento ABES. (adaptado a [53])</i>	27
<i>Figura 19 - Ilustração da quebra da placa S1.</i>	29
<i>Figura 20 - Relação entre o teor de resina e a massa volúmica das placas.</i>	30
<i>Figura 21 - Efeito do teor de resina na resistência interna das placas.</i>	30
<i>Figura 22 - Variação de massa em função do teor de resina, relativamente ao ensaio de imersão em água.</i>	31
<i>Figura 23 - Inchamento em espessura em função do teor de resina, relativamente ao ensaio de imersão.</i>	32
<i>Figura 24 - Aparência dos provetes provenientes da placa M3, após ensaio de água em ebulição.</i>	32
<i>Figura 25 - Aparência dos provetes provenientes da placa P2, após ensaio de água em ebulição.</i>	33
<i>Figura 26 - Modelo ajustado aos dados experimentais para a resina MUF e MUF+AC.</i>	34

Figura 27 - Modelo ajustado aos dados experimentais para a resina PU+H ₂ O.	34
Figura 28 - Prensagem da placa sem forma de alumínio.	35
Figura 29 - Zona de rotura dos provetes de PU.	36
Figura 30 - Resultados obtidos no método do perforador e comparação com as classes E1 e E2 que representam os limites em vigor para este método.	38
Figura 31 - Resultados obtidos no método da análise de gás e comparação com a classe E2 que representam um dos limites em vigor para este método.	39
Figura 32 - Aparência das placas produzidas.	40
Figura 33 - Resultados obtidos no método do perforador e comparação com a placa de referência e com as classes E1 e E2 que representam os limites em vigor para este método.	41
Figura 34 - Resultados obtidos no método da análise de gás e comparação com a placa de referência e com as classes E1 e E2 que representam os limites em vigor para este método.	41
Figura 35 - Moinho de corte SM300 da Retsch.	54
Figura 36 - Agitador de Peneiros AS 200 control da Retsch.	54
Figura 37 - Aspetto dos resíduos depois de peneirados.	54
Figura 38 - Prensa da UPTEC.	55
Figura 39 - Prensa do IPV.	55
Figura 40 - Equipamento usado no ensaio de tração perpendicular.	55
Figura 41 - Ensaio de resistência à flexão e diagrama esquemático com dimensões em mm.	56
Figura 42 - Perforadores utilizados no método do perforador.	56
Figura 43 - Câmaras e frascos de recolha utilizados no método da análise do gás.	57
Figura 44 - Equipamento ABES.	57

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Teor de resina e condições de prensagem das placas.</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 2 - Comparação das propriedades mecânicas e de inchamento em espessura entre um aglomerado de partículas e as placas com menor teor de resina que cumprem os requisitos.</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 3 - Teor de resina e condições de prensagem das placas.</i>	<i>36</i>
<i>Tabela 4 - Valores de MV, IB e respetiva zona de fratura dos provetes analisados, comparando com placas aglomerados de partículas (AP) do tipo P3.</i>	<i>36</i>
<i>Tabela 5 - Valores de resistência à flexão dos provetes analisados, comparando com placas aglomerados de partículas (AP) do tipo P3.</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 6 - Valores de MV, IB do ensaio de água fervente e respetiva zona de fratura dos provetes analisados, comparando com placas aglomerados de partículas (AP) do tipo P3.</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 7 - Valores de IE dos provetes analisados, comparando com placas aglomerados de partículas (AP) do tipo P3.</i>	<i>38</i>
<i>Tabela 8 - Teor de resina, percentagem de captador e condições operatórias das placas.</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 9 - Valores de MV, IB e respetiva zona de fratura dos provetes analisados, comparando com a placa de referência M6.</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 10 - Valores de MV, IB e respetiva zona de fratura dos provetes analisados.</i>	<i>58</i>
<i>Tabela 11 - Valores de variação de massa e espessura dos provetes analisados, relativos ao ensaio de imersão em água.</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 12 - Valores de variação de massa e espessura dos provetes analisados, relativos ao ensaio de água em ebulição.</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 13 - Valores limite de emissão de formaldeído e teor de formaldeído, consoante o método de teste aplicado.</i>	<i>61</i>

Notação e Glossário

A_b	absorvância da solução com água destilada ou desmineralizada	
A_s	absorvância da solução de extração analisada	
a	comprimento do provete	mm
b	largura do provete	mm
F	área total das superfícies de emissão (não seladas)	m ²
F_{max}	carga de rotura	N
f	declive da curva de calibração	mg·mL ⁻¹
H	teor de água de uma placa	%
IB	resistência à tração perpendicular	N·mm ⁻²
IE	inchamento em espessura ou variação de espessura	%
k	constante dinâmica de cura	s
M	variação de massa	%
MV	massa volúmica	kg·m ⁻³
m	massa do provete	g
m_i	massa inicial do provete	g
m_f	massa final do provete	g
m_H	massa dos provetes	g
RF	resistência à flexão	N·mm ⁻²
t	tempo de prensagem	s
t_0	tempo de gel da resina	s
V	volume	mL

Letras gregas

ε	espessura do provete	mm
ε_i	espessura inicial do provete	mm
ε_f	espessura final do provete	mm
σ	tensão de rotura	MPa
σ_{max}	tensão máxima de rotura	MPa

Lista de Siglas

ABES	<i>Automated Bonding Evaluation System</i>
AP	Placas de aglomerado de partículas
F	Formaldeído
HPL	<i>High-pressure laminates</i>
I&D	Investigação e Desenvolvimento
IPV	Instituto Politécnico de Viseu
M	Melamina
MDI	Diisocianato de metileno 4,4' -difenileno
MUF	Melamina-ureia-formaldeído
MF	Melamina-formaldeído
P	Fenol
PF	Fenol-formaldeído
rpm	Rotações por minuto
SIR	Sonae Indústria de Revestimentos, S.A.
Sonae	Sociedade Nacional de Estratificados, SARL
TDI	Diisocianato de tolueno
U	Ureia
UF	Ureia-formaldeído
UPTEC	Parque Ciência e Tecnologia da Universidade do Porto

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Este projeto foi desenvolvido no âmbito da dissertação de mestrado e realizado em ambiente empresarial com a colaboração da empresa Sonae Indústria de Revestimentos, S.A. (SIR), procurando superar um dos grandes desafios que o novo paradigma da sustentabilidade trouxe a todas as indústrias, sendo este a valorização dos resíduos derivados do processo produtivo.

A SIR dedica-se à produção e comercialização de termolaminados decorativos de alta pressão (HPL, do inglês *high-pressure laminates*) e compactos. Durante as atividades de produção de termolaminados são gerados resíduos, resultantes do corte e lixagem, que geralmente são enviados para uma empresa para proceder à inceneração dos mesmos. De forma a promover uma melhor utilização desses resíduos, este trabalho tem como principal objetivo o desenvolvimento de um novo produto substituindo o papel kraft do interior do compacto por outros desperdícios provenientes do processo de produção de termolaminados, obtendo-se desta forma uma placa robusta composta maioritariamente por resíduos e uma resina e que esteja de acordo com a normalização em vigor para as diferentes áreas de utilização, como materiais de construção, mobiliário de casa de banho e cozinhas.

1.2 Apresentação da Empresa

A Sonae foi fundada em 1959 na Maia, onde se localiza a sua sede, com o objetivo de produzir estratificados a partir do engaço de uva. Problemas inesperados a nível tecnológico impossibilitaram o sucesso inicial da sua atividade, tendo-se direcionado para a produção de termolaminados decorativos. A sua denominação atual surgiu a partir das iniciais da designação social da empresa: Sonae - Sociedade Nacional de Estratificados, SARL. [1]

Em 1971, a Sonae assume o controlo da Novopan, uma fábrica de aglomerados de madeira, localizada em Paredes. Ainda nesse ano a empresa instala também a primeira linha de revestimento melamínico em Portugal e inicia a produção de componentes para mobiliário e decoração de interiores. [1]

Em 1975, a Sonae começa a atividade no sector da química industrial através da introdução da unidade de produção de resinas melamínicas e fenólicas. Em 1982 surgem as unidades de formaldeído e de resinas ureicas. [1]

No final de 1988 é constituída a holding do grupo e criada a Sonae Indústria de Revestimentos, S.A., na qual se desenvolve o presente trabalho, integrando esta o património industrial da unidade da Maia. Tendo em vista uma maior focalização nos negócios, surge em

1991, a Sonae Indústria, SGPS. A partir de 1993, inicia-se uma fase de expansão e internacionalização dos negócios da Sonae Indústria, tornando-se líder do sector de painéis de madeira na Península Ibérica e um dos cinco maiores produtores europeus, dando desta forma uma maior visualização, permitindo nos anos seguintes uma expansão internacional mais facilitada. Em 1998, a Sonae Indústria tornou-se líder mundial na indústria de painéis de madeira com a aquisição de cerca de 85 % do capital social da empresa alemã Glunz AG. No ano de 1999, foi contruída em Sines uma nova fábrica de resinas com capacidade de abastecer todas as unidades fabris da Sonae Indústria na Península Ibérica.[1]

No ano de 2016, a Sonae Indústria estabelece uma parceria estratégica com Inversiones Arauco Internacional, com sede no Chile, surgindo desta parceria a Sonae Arauco, que passou a deter todas as atividades e unidades de produção de painéis derivados de madeira, químicos e papel impregnado na Europa e África do Sul, reforçando o compromisso a longo prazo com a indústria de painéis derivados de madeira.[1]

Em agosto 2018, com o objetivo de criar uma identidade própria e assumir um posicionamento de destaque na produção e distribuição de laminados e compactos, a Sonae Indústria lança a sua nova marca, SURFORMA, destinada às indústrias de construção, mobiliário e design de interiores.[2]

1.3 Contributos do Trabalho

A SIR promove a constante inovação social, ambiental e económica, sendo este o modo peculiar de superar os desafios do mercado. Neste contexto surge a ideia da criação de um novo produto, que irá conter no seu interior resíduos ao invés das folhas de papel de Kraft, permitindo à empresa reduzir não só os custos de tratamento de resíduos, como também, os custos de produção.

Este novo produto idealizado, que apesar de ser menos resistente que os atualmente vendidos pela empresa, pode resultar num maior valor agregado porque nem todas as aplicações necessitam do mesmo nível de resistência mecânica, e propicia uma melhoria da imagem da empresa devido à contribuição desta para a economia circular.

Para o departamento de I&D da SIR, o presente trabalho apresentou diferentes contribuições, como o estudo da viabilidade da criação de uma placa usando resíduos como solução alternativa aos produtos atualmente comercializados; a otimização da arquitetura estrutural focada na implementação industrial; caracterização da placa recorrendo a diferentes métodos e ensaios de acordo com a norma em vigor.

Uma vez que este tema é relativamente inovador, é de salientar que estes foram os primeiros passos dados pela empresa no desenvolvimento deste projeto, sendo por isso os resultados obtidos um pouco distantes do pretendido, tornando-se necessário um estudo mais aprofundado para viabilizar a implementação industrial.

A contribuição direta do autor para este trabalho inclui:

- Produção de diversas placas com diferentes teores de resina, como forma de observar a viabilidade deste produto poder concorrer com os atualmente existentes no mercado;
- Avaliação do tempo de cura com recurso ao equipamento de ABES (do inglês, *Automated Bonding Evaluation System*);
- Caracterização das placas recorrendo a diversos ensaios (ensaios de resistência à flexão, de resistência à tração perpendicular, de imersão em água e ensaios de água fervente);
- Determinação do teor e emissão de formaldeído das placas;
- Estudo e execução de diferentes abordagens que visam a redução das emissões de formaldeído.

1.4 Organização da Tese

A presente dissertação está dividida nas seguintes secções:

1. Enquadramento, apresentação e principais objetivos;
2. Contexto e estado da arte, onde se procedeu à revisão da literatura referente aos HPL, assim como, às matérias-primas utilizadas na sua produção e incluiu também assuntos relevantes para o decorrer do projeto.
3. Materiais e Métodos, que se traduz pela descrição dos diferentes materiais e origens dos mesmos, e das técnicas utilizadas durante o período de dissertação;
4. Resultados e discussão;
5. Conclusões, onde se sumarizam as principais conclusões retiradas do projeto;
6. Avaliação do trabalho realizado, onde se avalia o trabalho desenvolvido e os obstáculos encontrados, sugerindo-se trabalhos e desenvolvimentos futuros.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Termolaminados de alta pressão (HPL)

Os termolaminados decorativos de alta pressão são materiais duráveis, versáteis, esteticamente apelativos (diferentes texturas, padrões, cores e desenhos), de fácil manutenção e que apresentam uma boa relação custo-benefício. Devido às características anteriormente mencionadas tornam-se materiais polivalentes muito utilizados em superfícies domésticas e comerciais como móveis, pavimentos, bancadas de trabalho, sendo uma solução prática para superfícies horizontais e verticais, que exigem um elevado desempenho químico, físico e mecânico. [3]

O mercado global de termolaminados tem vindo a crescer ao longo dos anos, atualmente a Ásia-Pacífico representa a maior cota de mercado seguida de América do Norte e Europa. [4]

Dado o maior interesse mundial neste tipo de material, o desenvolvimento de novos produtos com características aprimoradas torna-se cada vez mais emergente num mercado tão competitivo como este. A procura de melhorias a nível das propriedades físicas, químicas e mecânicas tem-se intensificado, podendo-se destacar algumas dessas melhorias ao nível da resistência ao risco e à abrasão, resistência a produtos químicos fortes, resistência às condições ambientais (chuva, vento, humidade...), características de repelência à sujidade, propriedades de regeneração, antibacteriana e antifúngicas, entre outras. [4]

As propriedades e características dos termolaminados poderão ser diferentes dependendo da sua aplicação final, como por exemplo, em móveis hospitalares são necessárias características de repelência à sujidade e propriedades antimicrobianas e em revestimentos de exterior são necessárias características de resistência às condições ambientais, resistência ao risco e à abrasão.

De acordo com a norma EN 438-1:2016, um termolaminado de alta pressão consiste num conjunto de camadas de material fibroso celulósico (normalmente papel) impregnado com resinas termoendurecíveis e unidas por um processo de alta pressão. O processo de alta pressão é definido como a aplicação simultânea de calor (temperatura ≥ 120 °C) e alta pressão (≥ 5 MPa), que vai permitir o escoamento e subsequente cura das resinas termoendurecíveis, obtendo-se um material não poroso, homogéneo, com maior densidade ($\geq 1,35$ g·cm⁻³) e com o acabamento superficial exigido. [5]

Essas camadas são essencialmente constituídas por três fases distintas (Figura 1): um núcleo, que consiste num conjunto de folhas de papel kraft impregnadas com uma resina fenólica; uma camada impressa ou padronizada designada como papel decorativo impregnada com uma resina melamínica, que é responsável pela aparência atraente do laminado; uma camada de superfície de desgaste, que consiste numa folha de revestimento translúcida

designada de *overlay* impregnada com resina melamínica, proporcionando resistência adicional à abrasão, absorção de água e humidade. Além disso, um papel de barreira pode ser introduzido entre o kraft e as folhas decorativas para aumentar a opacidade do laminado. [3,6]

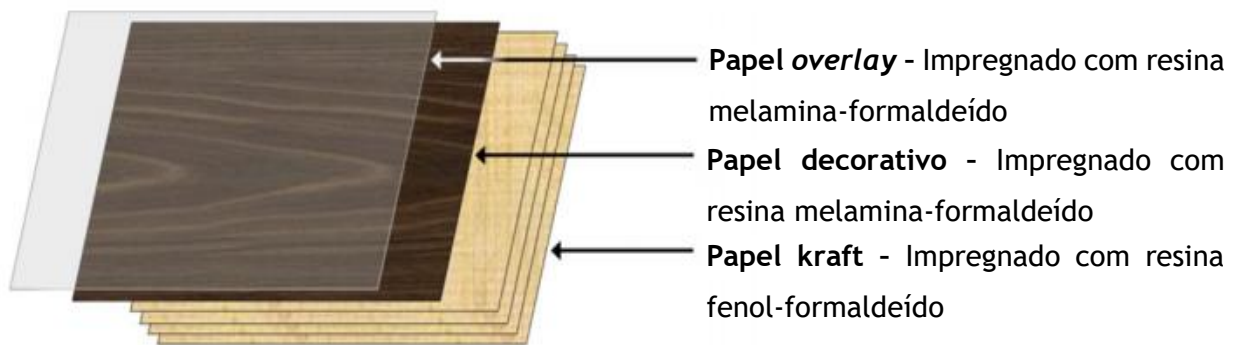


Figura 1 - Esquema da constituição de um termolaminado. (adaptado a [7])

Em termos de custos, o papel de kraft representa um custo entre 17,3 e 32,2 % do custo total do HPL, o papel decorativo entre 2,1 e 18,4 %, o *overlay* entre 0,5 e 3,4 %, a resina fenólica entre 11,5 e 28,2 %, a resina melamínica entre 1,2 e 10,4 % e a energia requerida para a obtenção do laminado entre 6,9 e 8,2 %. [4]

O número de folhas de papel de kraft que constitui o núcleo do HPL define a espessura do mesmo. O HPL é um painel fino, geralmente entre os 0,2 e os 2,0 mm de espessura, estando a contraface isenta de papel decorativo, servindo esta para colagem posterior sobre um substrato (painel de aglomerado ou MDF, por exemplo). Já o compacto (Figura 2) distingue-se do HPL por apresentar uma espessura igual ou superior a 2 mm. Este pode apresentar uma ou duas faces decorativas e não necessita de ser colado a um substrato, uma vez que apresenta uma espessura suficiente para se autossustentar. [5,8]

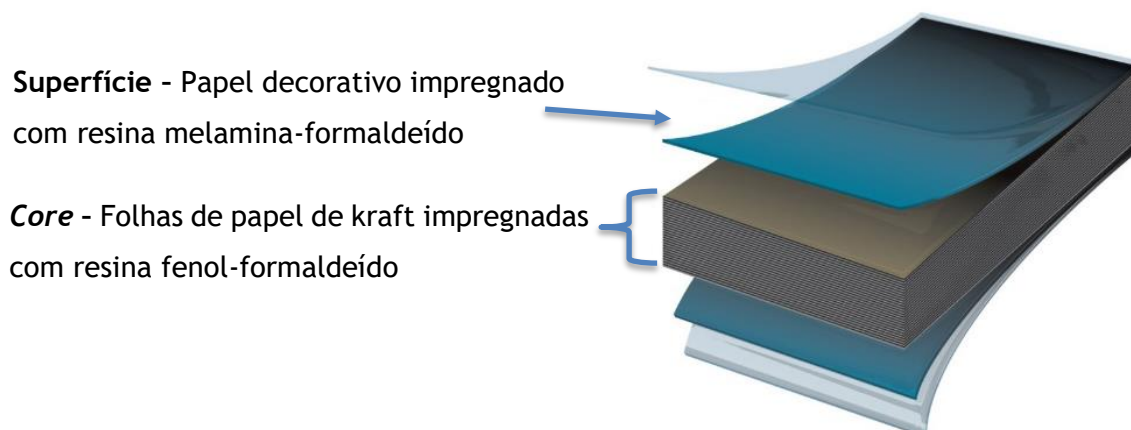


Figura 2 - Esquema da constituição de um compacto fenólico. (adaptado a [9])

2.2 Processo de produção do HPL

O processo de produção de HPL e compactos é essencialmente constituído pelas seguintes etapas: impregnação, formação de cargas, prensagem, acabamento, classificação final do produto e armazenamento.

A etapa inicial correspondente à impregnação dos vários tipos de papeis. Antes de iniciar o processo de impregnação é tido em consideração as características do papel e da resina, visto que afetam as condições de processamento e o desempenho final do laminado (resistência mecânica, vida útil, etc.). [10]

O processo de impregnação (Figura 3) inicia-se com um pré-humedecimento de um dos lados do papel, que serve para remover o ar aprisionado e facilitar a absorção da resina. Seguidamente este passa no meio de dois rolos retirando o ar ainda presente. Se o papel fosse mergulhado no banho de resina logo após os rolos de pré-humedecimento, uma camada de ar ainda poderia ficar presa no núcleo, levando a uma impregnação incompleta ou heterogénea. [10]

Após o pré-humedecimento o papel é imerso na sua totalidade no banho de resina, promovendo assim uma mistura íntima da resina com a folha de papel. O excesso de resina é removido com o auxílio de dois rolos equalizadores, que asseguraram uma distribuição homogénea da resina. Após a impregnação, o papel é enviado para um conjunto de secadores para evaporar os compostos voláteis presentes na resina. [3,10] Se o teor de voláteis for muito alto, pode levar a que as folhas fiquem coladas umas as outras. Por outro lado, se o teor de voláteis for muito baixo, a resina já perdeu muita reatividade durante a impregnação e a secagem, acarretando reduzida aderência na formação do laminado. [4] Desta forma, o valor final do teor de voláteis recomendado, deverá estar compreendido entre 6 a 8 %. Dependendo do tipo de papel e resina a utilizar, a folha também pode ser submetida a um segundo banho entre os dois secadores, para garantir uma boa impregnação. Normalmente este segundo banho, designado por *coating* é efetuado na face da folha do papel decorativo e apresenta uma formulação diferente do primeiro banho. [3,10]

Durante a etapa de impregnação existe um controlo das variáveis do processo, como a temperatura do secador (T), velocidade dos rolos (v) e espaçamento entre os rolos (e), de forma a atingir o nível de processamento desejado. [10]

Após a secagem do papel este é arrefecido por um conjunto de rolos com circulação interna de água fria e cortado no tamanho desejado. [3]

No fim, procede-se a um exame da qualidade do papel. Os métodos de teste usuais para verificação das características físicas incluem a medição do teor de resina, tempo de gelificação, teor de voláteis e fluxo da resina. [10]

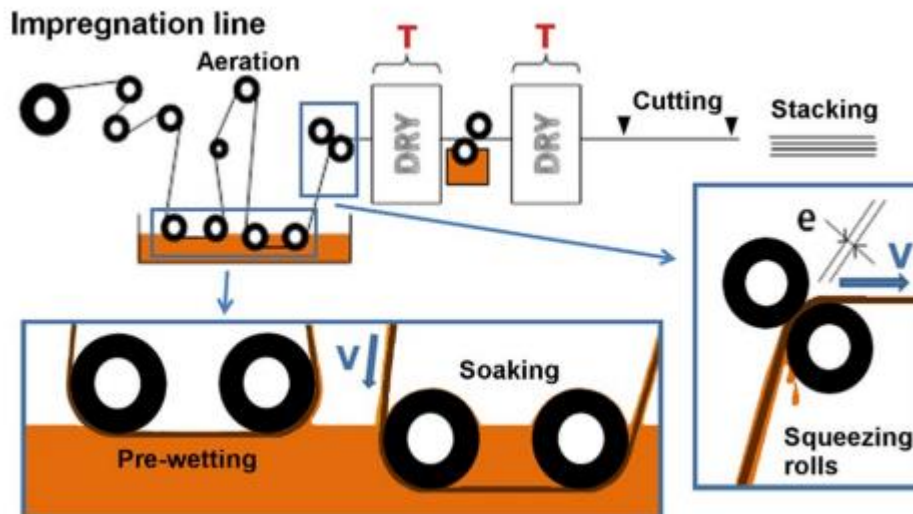


Figura 3 - Processo de impregnação. [10]

As etapas seguintes à impregnação são efetuadas nas linhas de produção da SIR. A SIR apresenta duas linhas de produção, a linha 1 e a linha 2, que têm processos semelhantes diferindo em termos de capacidade de produção (diferente número de pratos de prensa) e metodologias.

O processo na SIR inicia-se com a receção das matérias-primas (kraft, decorativos e *overlay*) que são alocadas nos respetivos armazéns. Em seguida essas matérias-primas são dispostas em andares, designando-se esta etapa por formação de cargas (Figura 4). As cargas são montadas manualmente de baixo para cima. Na face dos laminados é colocado uma chapa de acabamento que lhes confere o acabamento pretendido (textura, brilho, ...). Para separar a contraface entre os diferentes laminados é colada uma folha de separativo, normalmente à base de polipropileno, para não ocorrer colagem dos mesmos. O colchão (folhas de papel Kraft seco) colocado no topo e na base do andar da prensa, tem como funções uniformizar a temperatura e dificultar a dissipação de calor (isolamento).

É importante notar que o papel usado, as propriedades das resinas e as condições operatórias de prensagem (tempo, temperatura e pressão), influenciam as características do HPL. Um tempo de prensagem muito longo pode causar uma cura excessiva da resina e o laminado fica muito frágil. Se o tempo for muito curto, a cura é insuficiente, o laminado tende a aderir à placa de prensagem e o desempenho físico e químico da superfície do produto é afetado negativamente. [4]

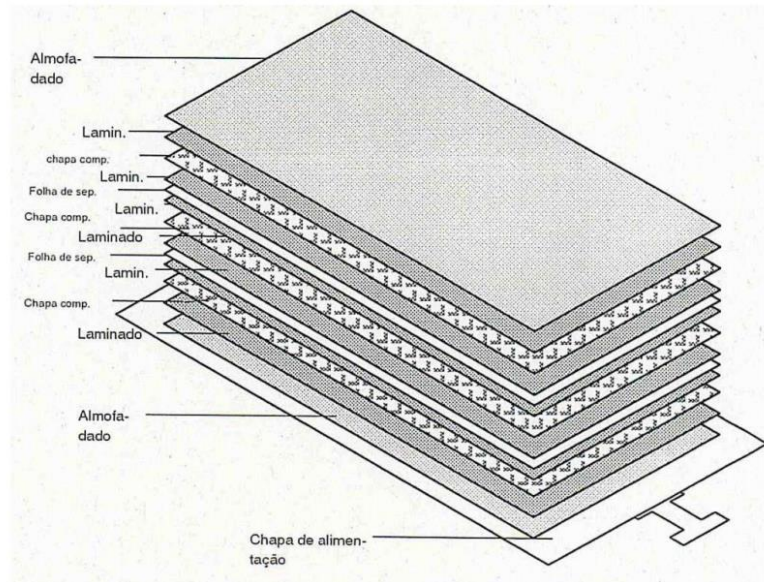


Figura 4 - Ilustração da formação de um andar. [11]

A prensagem dos laminados é realizada a temperaturas superiores a 120 °C e a pressões superiores a 5 MPa. A pressão é mantida com um determinado desvio relativamente ao valor estabelecido, devido ao modo de funcionamento da prensagem, em que a bomba se desliga quando atinge uma pressão superior à pressão de serviço, ligando-se novamente assim que a pressão for inferior. Ao mesmo tempo que a pressão é exercida, é aplicado um ciclo térmico, dividido em duas etapas: o aquecimento onde ocorre a cura da resina e o arrefecimento para diminuir quaisquer tensões. [11]

Os laminados resultantes da prensagem seguem para a etapa de acabamento (Figura 5), onde é efetuado o corte em largura e comprimento, as costas dos laminados são lixadas e carimbadas e é feita ainda uma primeira triagem de defeitos. A etapa seguinte é a classificação final dos produtos, na qual é efetuada uma inspeção visual e separados os produtos com defeitos dos produtos prontos a expedir. Os principais defeitos identificados nesta etapa são maioritariamente relacionados com as manchas e sujidade, que fica presente no decorativo após prensagem. A etapa final destina-se ao embalamento e armazenamento dos laminados para expedição.

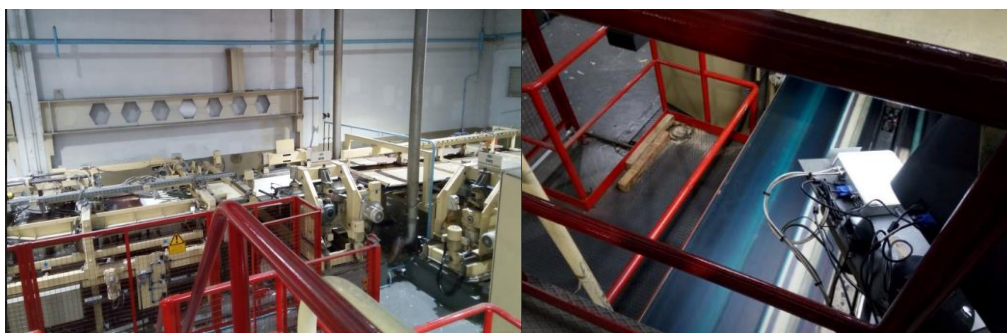


Figura 5 - Linha de acabamento (corte, lixagem e pré-triagem).

2.3 Matérias-primas

2.3.1 Papel Kraft

O papel kraft constitui a base do HPL conferindo-lhe espessura e rigidez, dependendo do número de folhas e gramagem. É constituído por fibras de celulose, provenientes do processo de transformação química da madeira em polpa de madeira (resinosas ou folhosas), designado por processo Kraft. Este tipo de papel, impregnado com resina fenólica, apresenta uma cor acastanhada e textura rugosa. A resistência mecânica característica deste papel, depende da orientação das fibras. A gramagem usual encontra-se entre 43 e 300 g·m⁻². [4,12]

2.3.2 Papel Decorativo

O papel decorativo que define o design do HPL, consiste num papel α -celulose impregnado com resina melamina-formaldeído, com gramagem compreendida entre 40 e 200 g·m⁻². Os papeis decorativos são classificados em unicolores e impressos (imitações de madeiras, pedras, fantasias, ...). Existem também decorativos de alumínio que concede ao HPL um aspeto de superfície metálica. Deve ter boas propriedades mecânicas, alta opacidade e uma orientação homogénea das fibras. Além disso, deve atender aos requisitos gerais relacionados com absorção capilar, porosidade, permeabilidade ao ar, durabilidade em condições secas ou húmidas, pH da superfície e requisitos específicos relacionados às características da aparência, como resistência à luz, suavidade, cor e padrão. [4,13]

2.3.3 Papel Barreira

O papel barreira é um papel branco que pode ser introduzido entre o papel Kraft e a folha decorativa para aumentar a opacidade do laminado. [3]

2.3.4 Folha Overlay

O papel de sobreposição ou *overlay*, composto principalmente por α -celulose, é colocado sobre o papel decorativo e geralmente é impregnado com resina de melamínica. Após prensagem torna-se transparente permitindo uma visão clara da superfície decorativa. Contribui para um aumento da resistência a manchas, impacto, riscos e abrasão. Esta resistência advém da presença de cargas à base de alumínio (*corundum*), que poderão estar presentes nas fibras de *overlay* antes do processo de impregnação ou, serem incorporadas na resina utilizada para impregnar. Esse tipo de papel tem uma gramagem entre 24 e 32 g·m⁻². [4]

2.3.5 Resina Fenol-Formaldeído (PF)

A primeira resina sintética a ser comercializada à escala mundial foi a resina fenol-formaldeído (PF) desenvolvida pelo químico belga Leo Baekeland, que lançou a primeira patente sobre este tema a 13 de julho de 1907, mas só em 1910 iniciou-se a produção das resinas fenólicas. [14]

As resinas PF apresentam excelentes propriedades de resistência às condições ambientais, à água, à temperatura, exibem alta coesão após a sua cura e reduzidas emissões de formaldeído. Algumas das desvantagens prendem-se com o facto de necessitarem de temperaturas de reação acima de 130 °C e tempos de cura prolongados, também dispõem de uma coloração escura e um baixo teor de sólidos em solução, para se obter uma baixa viscosidade. [15-16]

De uma maneira geral a formação da resina PF compreende três etapas distintas (Figura 6): adição do formaldeído ao fenol juntamente com o catalisador ácido ou básico, crescimento da cadeia polimérica ou formação de um pré-polímero e ocorrência da reação de cura ou reticulação. [17]

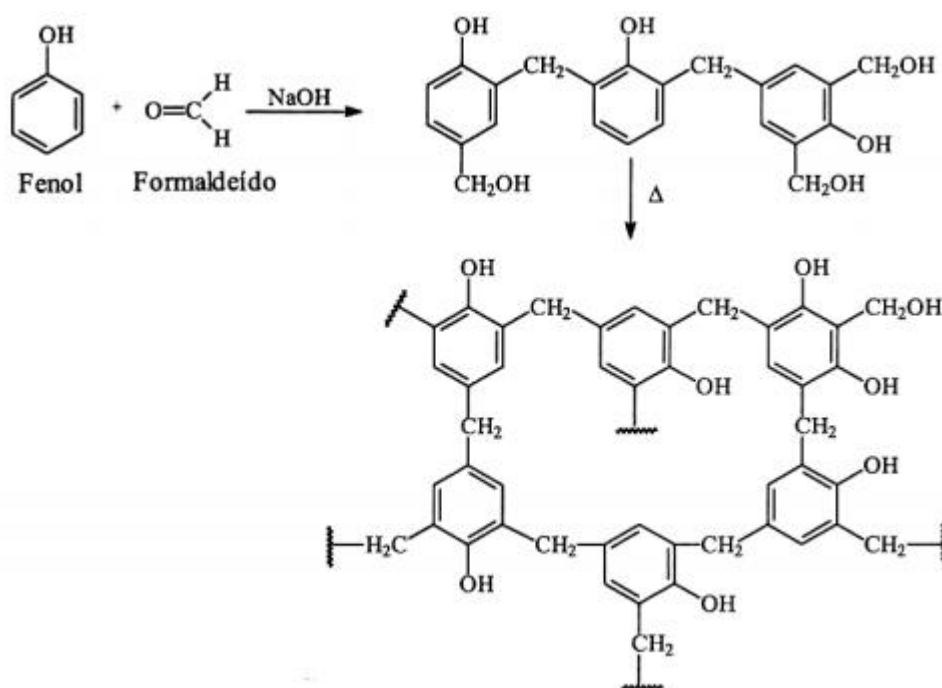


Figura 6 - Exemplo representativo das etapas de síntese de uma resina PF (Resol). [18]

As propriedades finais da resina PF são determinadas principalmente pela razão molar F/P, a concentração de fenol (P) e formaldeído (F) na resina, o grau de condensação, o tipo e a quantidade do catalisador e as condições da reação. Portanto, dependendo dessas variáveis,

os produtos da condensação do fenol com o formaldeído (Figura 7) podem ser considerados termoendurecíveis, conhecidos como Resol, ou termoplásticos, conhecidos como Novolac. [19]

A resina Resol forma-se em meio reacional básico e com excesso de formaldeído, por sua vez, a resina Novolac forma-se em meio ácido e com excesso de fenol. [20]

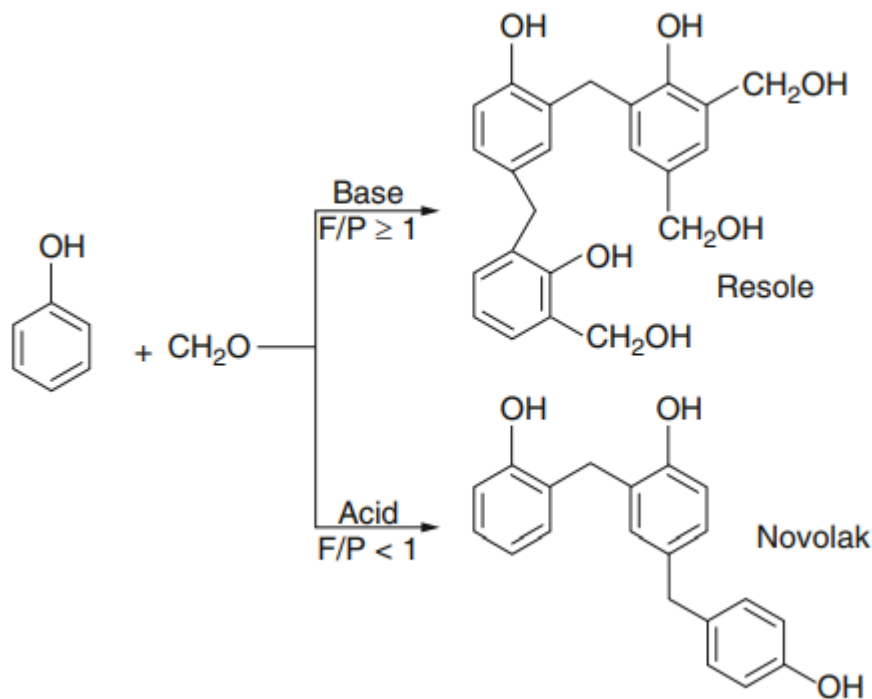


Figura 7 - Estrutura química das resinas pré-poliméricas de Novolac e Resol. [14]

A resina Novolac não é autocurável, requer o auxílio de um agente de cura (dador de formaldeído), enquanto a resina Resol não necessita de catalisador para ocorrer o processo de cura. [20]

Na reação de polimerização de ambos ocorre libertação de calor (reação exotérmica), água e também dos reagentes em excesso (dependendo da razão molar). [17]

As resinas PF são usadas numa variedade de produtos, incluindo derivados de madeira, como contraplacados, aglomerados de partículas de madeira, aglomerados de partículas longas e orientadas (OSB) e lamelados-colados para exteriores. Outros produtos incluem isolamento de fibra de vidro, laminados, revestimentos abrasivos, espumas e aglutinantes de fundição. Os adesivos de madeira continuam a representar a maior fatia do mercado mundial de aplicação das resinas PF. Salienta-se o facto da resina Resol ser utilizada na indústria da madeira e na impregnação do papel. [21]

2.3.6 Resina Melamina-Formaldeído (MF)

A resina melamina-formaldeído (MF) é um polímero termoendurecível, pertencente ao grupo das resinas amino, bastante utilizado em painéis derivados da madeira para utilização exterior e exterior abrigado e na impregnação de papel para revestimentos de laminados decorativos. Estas aplicações advêm das virtudes da resina MF como a sua transparência, que conferem aos laminados uma aparência visual brilhante, elevada dureza, estabilidade térmica, estabilidade química, excelente resistência à ebulição, resistência ao risco e à abrasão e resistência à humidade. [22-23]

No entanto, também apresentam algumas desvantagens, como as inevitáveis emissões de formaldeído, a baixa estabilidade de armazenamento, devido à presença de uma grande quantidade de grupos imina e metilol reativos, e a elevada dureza e fragilidade que apresenta após curada, devido ao grande impedimento estérico dos grupos triazina da melamina. [24]

Dentro das resinas amino, a resina MF é a que apresenta um maior custo em comparação com as resinas ureia-formaldeído (UF) e melamina-ureia-formaldeído (MUF), porém apresenta uma maior resistência ao calor e humidade e menores emissões de formaldeído. [25-26]

A resina MF começou a ser produzida em 1939 nos EUA. [20] A sua síntese engloba duas etapas, a metilolação e a condensação. Na primeira etapa (Figura 8) ocorre a reação do formaldeído com melamina podendo produzir seis metilolmelaminas distintas, desde a monometilolmelamina até à hexametilolmelamina, dependendo das condições da reação (principalmente da razão molar M/F). [4,23,27]

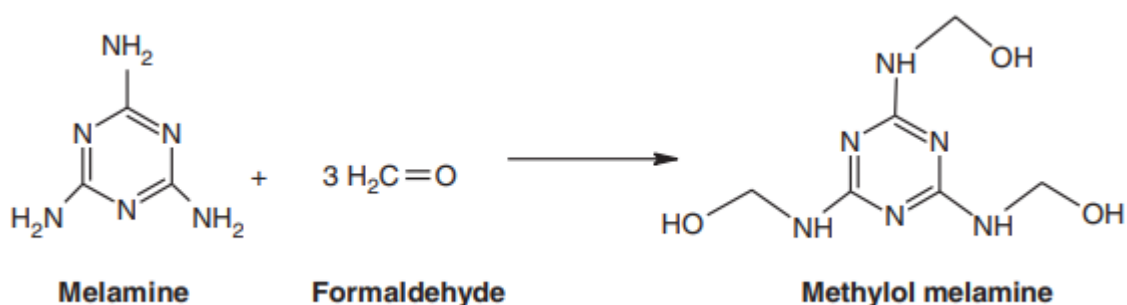


Figura 8 - Reação de metilolação da melamina. [23]

A segunda etapa (Figura 9) envolve a reação de condensação da metilolmelamina e leva à formação de oligómeros que contêm ligações metileno e ligações metileno-éter. A formação de ambas as ligações dependem do pH do meio: se for relativamente baixo (pH entre 7 a 8) há a dominância de ligações metileno, se for alto (pH superior a 9) favorecem-se as ligações metileno-éter. [23,27]

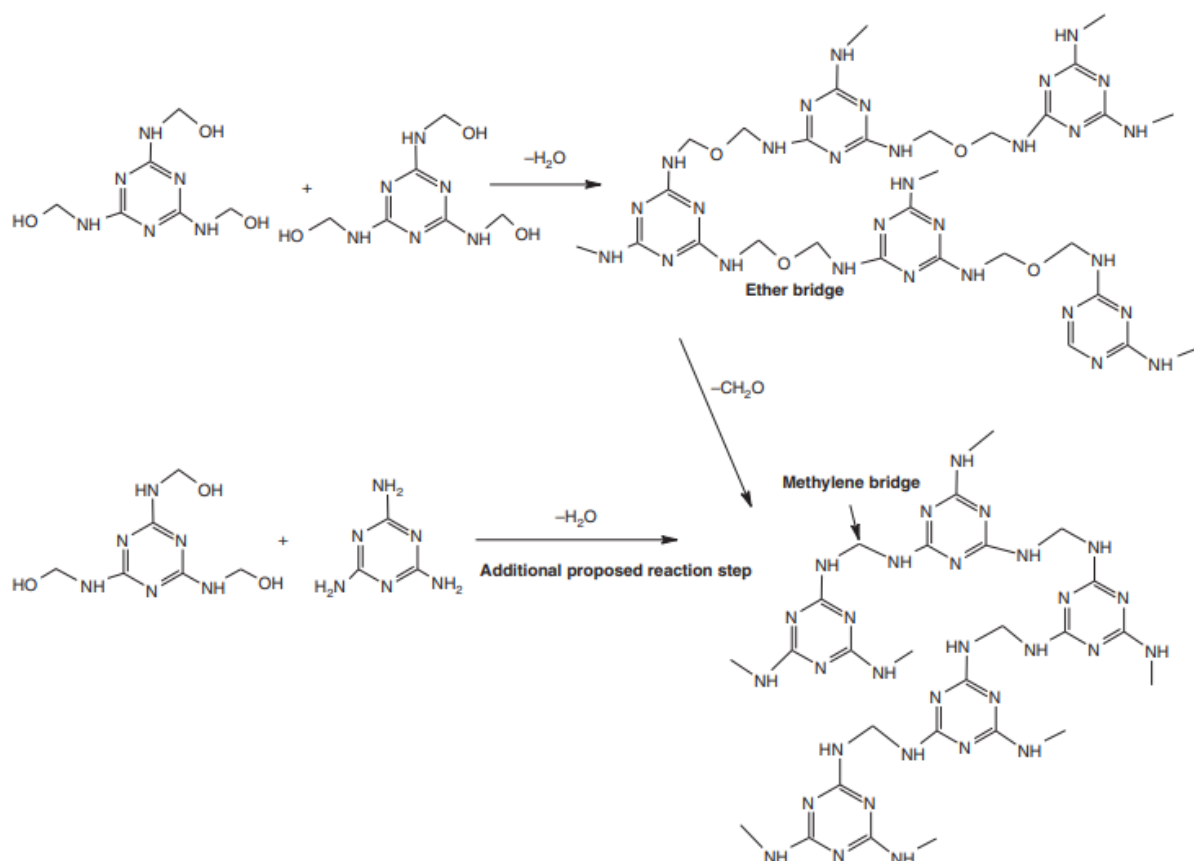


Figura 9 - Reação de condensação de metilolmelaminas. [23]

Os parâmetros mais importantes a ter em conta na produção da resina MF são: a temperatura, pH, duração de cada etapa, sequência de adição das matérias-primas, teor de sólidos, razão molar F/M, razão molar F/ NH_2 e pureza das matérias-primas. [4]

A faixa efetiva de temperatura de cura das resinas MF começa a cerca de 100 °C e atinge a temperatura ideal a 150 °C, aproximadamente. [4]

A síntese da resina e o grau de reticulação que esta adquire depois de curada determina as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas do produto. No caso de esta não se encontrar suficientemente curada, a superfície do laminado não terá a dureza, durabilidade, brilho e resistência a agentes químicos esperada. [23,27]

2.4 Resina Melamina-Ureia-Formaldeído (MUF)

As resinas MUF resultam da copolimerização da melamina, ureia e formaldeído e foram desenvolvidas com o objetivo de diminuir o custo das resinas MF, e ainda aumentar a resistência à humidade e diminuir as emissões de formaldeído das resinas UF. Portanto a resina MUF é um polímero intermédio entre as resinas MF e UF, que dispõe de uma mistura de vantagens de ambas. [26,28-29]

A resina MUF é frequentemente aplicada como adesivo na indústria da madeira, em tecnologias de revestimento, na indústria do papel e como principal material na produção de utensílios de cozinha. [28,30]

As resinas MUF podem ser preparadas por dois métodos diferentes; o primeiro método envolve a mistura das resinas MF e UF já sintetizadas, enquanto que no segundo método a ureia e a melamina podem copolimerizar durante a síntese da resina. No primeiro método, é difícil conseguir uma mistura suficiente entre as resinas MF e UF, tendo sido demonstrado que as duas resinas podem estar presentes separadamente no adesivo. O segundo método permite o uso mais eficiente do formaldeído, uma vez que a ureia e a melamina reagem a diferentes pH e temperaturas, isso resulta numa resina MUF com maior grau de substituição e, portanto, uma quantidade menor de formaldeído não reagido. [31]

A síntese da resina MUF de acordo com o segundo método pode ser descrita como uma copolimerização com adição sequencial de reagente. [31] A reação em termos simples é dividida em duas fases: a metilolação e a condensação. A fase de metilolação é caracterizada pela formação dos grupos metilolureia e metilolmelamina. Durante a fase de condensação esses monómeros reagem e produzem cadeias poliméricas maiores como apresentado na Figura 10. [26] A quantidade de melamina adicionada deverá ser a quantidade mínima necessária, para não comprometer o desempenho da resina e reduzir os custos. [30]

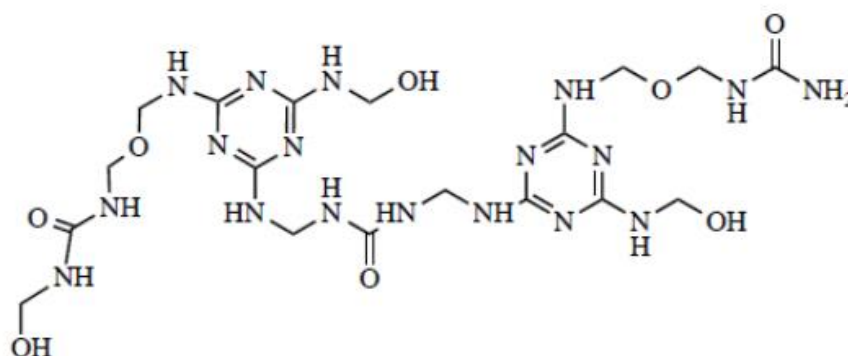


Figura 10 - Exemplo de um polímero MUF. [31]

As propriedades finais da resina, como o tempo de vida útil, a solubilidade em água antes de curada e o tempo de cura, que são pertinentes para as respectivas aplicações, dependem de uma combinação de diferentes fatores. Entre os fatores mais importantes estão o tempo de cada etapa da reação, o pH e a temperatura durante todo o processo e a razão molar dos grupos formaldeído / amina ($F / (NH_2)_2$). [31-32]

Antes da aplicação da resina MUF é adicionado um agente de cura, geralmente um catalisador latente como o sulfato de amónio ou nitrato de amónio. Também se recorre ao uso de catalisadores ácidos como o ácido cítrico para diminuir o tempo de prensagem, mas a adição de ácidos pode trazer problemas de corrosão e de pré-cura. [19,33]

2.5 Poliuretanos (PU)

A produção industrial do poliuretano (PU) remonta ao ano 1937, devido aos esforços de Otto Bayer e dos seus colegas de trabalho nos laboratórios da I.G. Farben em Leverkusen, Alemanha. [34-38]

Os PU podem-se agrupar de acordo com a seguinte classificação tipológica: espumas (flexíveis, semirrígidas e rígidas), elastómeros microcelulares e elastómeros sólidos (tintas, vernizes, colas e PU termoplásticos). [34,39]

Os PU são sintetizados por uma reação de polimerização por adição, a partir de compostos hidroxilados (OH), designados por polióis, e isocianatos (NCO), ambos com funcionalidade igual ou superior a dois. Quando a funcionalidade de um, ou de ambos os reagentes é maior do que dois, são obtidos PU ramificados ou reticulados. [34,37]

A obtenção dos poliuretanos advém em grande parte da reatividade presente nos isocianatos, que pode ser explicada pelas possíveis estruturas de ressonância (Figura 11). [38,40]

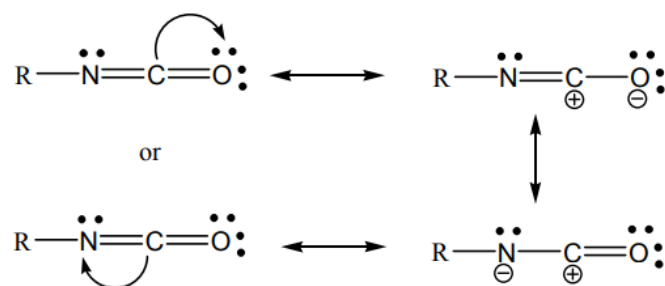


Figura 11 - Estrutura de ressonância do isocianato. [36]

A reação genérica de obtenção de um PU linear, deriva da reação de polimerização por adição de um composto di-hidroxilado e de um diisocianato (Figura 12). [34,37]

Os poliuretanos formam ligações com a maioria das superfícies e possuem melhor resistência a baixas temperaturas do que qualquer outro adesivo, razão pela qual são utilizados em diversas aplicações. Também dispõem de resistência à abrasão, rigidez e flexibilidade, no entanto possuem também limitações, como a sensibilidade à humidade e a toxicidade dos isocianatos. [39]

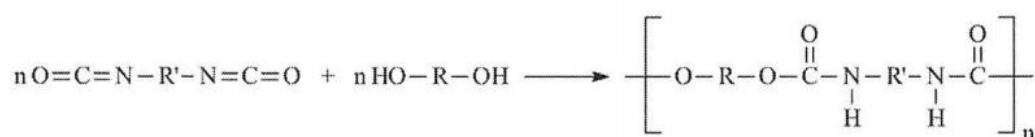


Figura 12 - Formação de um PU de cadeia linear. [34]

Uma das primeiras aplicações comerciais dos PU foi como adesivos, durante a Segunda Guerra Mundial. As resinas de PU apresentam boas propriedades adesivas, pois tanto os segmentos rígidos quanto os flexíveis, principalmente à base de poliéster, podem interagir com uma grande quantidade de substratos pela formação de pontes de hidrogénio e tratando-se de pré-polímeros, há ainda a formação de ligações covalentes pela reação dos grupos NCO livres com substratos que possuam hidrogénio ativo, como por exemplo o vidro e madeira. [37]

Os pré-polímeros de PU com grupos NCO livres nas extremidades são obtidos a partir da reação de um polioli com compostos diisocianatos em excesso (Figura 13). Quanto maior o teor de NCO livre do pré-polímero melhor serão as propriedades mecânicas do produto obtido. [41- 42] Outras vantagens do uso de pré-polímeros são a melhoria no manuseamento, pois os pré-polímeros são líquidos, e a estabilidade que apresentam quando armazenados em ambientes secos. [35]

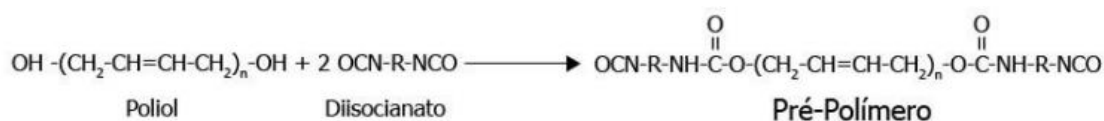


Figura 13 - Reação de obtenção de um pré-polímero de PU. [42]

A natureza química e a funcionalidade dos reagentes, devem ser escolhidas tendo em consideração as propriedades finais desejadas. Isso proporciona a obtenção de materiais com numerosas propriedades físicas e químicas, e faz com que os PU ocupem uma posição de destaque no mercado mundial de polímeros sintéticos. [37-38]

Os isocianatos são compostos químicos com grupos NCO e que podem ter diferentes reatividades, dependendo da estrutura. Esses compostos podem ser divididos em dois grandes grupos: aromáticos e alifáticos. Os isocianatos aromáticos apresentam uma maior reatividade para com o grupo hidroxilo, estes são largamente utilizados na fabricação de poliuretanos sendo os mais utilizados o diisocianato de tolueno, conhecido como TDI e o Diisocianato de metileno 4,4' -difeníleno (MDI). O MDI é utilizado como alternativa em sistemas nos quais a volatilidade do TDI causa problemas, devido à toxicidade e consequentes problemas de higiene industrial. O MDI no seu estado puro (4,4' MDI) é sólido à temperatura ambiente. Pode também estar na forma de uma mistura dos isómeros 2,4 - MDI e 4,4 - MDI em que se apresenta na forma líquida, esta mistura de isómeros é análoga à resina empregue nesta dissertação. [34,38,40]

O MDI possui diferentes aplicações dependendo da estrutura química (Figura 14). Assim, o isómero puro 4,4'-MDI é utilizado na fabricação de elastómeros de alto desempenho. O MDI polimérico constitui a base da formulação de espumas rígidas, enquanto o 2,4'-MDI e 2,2'-MDI podem ser utilizados na fabricação de espumas flexíveis de PU. [38]

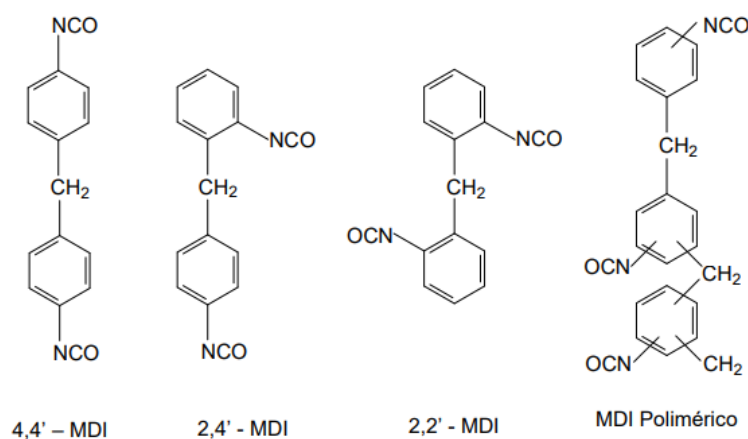


Figura 14 - Estruturas químicas dos isômeros de MDI e MDI polimérico. [38]

Os dois principais tipos de poliíis usados na produção de PU são o poliéster e o poliéter. Os poliéteres são normalmente usados na fabricação de espumas rígidas, semirrígidas, flexíveis e vedantes, enquanto que os poliésteres são usados principalmente na produção de elastômeros, revestimentos e fibras têxteis. A estrutura dos poliíis condiciona as propriedades macroscópicas do PU nomeadamente a sua dureza, rigidez, resistência química, resistência à tração, etc. [34,40]

2.6 Formaldeído

O formaldeído, também designado por metanal, tem um ponto de ebulição de $-19,1^{\circ}\text{C}$ e, portanto, nas condições normais de pressão e temperatura encontra-se no estado gasoso. Trata-se de um gás incolor de odor penetrante, que é inflamável e altamente reativo. Os sintomas predominantes da exposição ao formaldeído em humanos são irritação dos olhos, nariz e garganta. [43]

Em 2004 a IARC da OMS, recomendou a reclassificação do formaldeído como "cancerígeno para os seres humanos (grupo 1)," mas só em 2006 esta recomendação foi finalmente tornada pública. Como repercussão, as autoridades e instituições têm vindo a emitir novas regulamentações, em que os limites de exposição são cada vez mais baixos como forma de precaução. [44]

As emissões de formaldeído durante o tempo de vida útil do painel, resulta do formaldeído por reagir que se encontra retido na estrutura do substrato, do formaldeído dissolvido em água presente no interior da placa (humidade) e do formaldeído resultante da hidrólise dos grupos fracamente ligados a este. [44]

A libertação de formaldeído a partir de painéis produzidos depende de fatores internos e externos. Os fatores internos compreendem o tipo de matéria e resina utilizada, parâmetros e condições de produção do painel e a própria idade do painel. Fatores externos são a

temperatura, humidade relativa, taxa de renovação do ar e a área total do painel em relação ao volume do lugar onde os painéis estão armazenados. [44]

O formaldeído é um dos principais componentes das resinas amino e fenólicas presentes no painel fabricado neste projeto, assim sendo, as emissões de formaldeído foram alvo de análise. [44]

Existem vários métodos de ensaio normalizados que permitem determinar a quantidade de formaldeído emitido por placas de aglomerado, submetidas a condições específicas, ou o potencial/teor de formaldeído presente nos painéis. Os métodos mais comuns são o método da câmara, método do perforador, método de análise de gás, método do frasco e método do exsiccador. [44]

Apesar do método da câmara ser o método de referência na Europa por simular as condições reais e obter resultados mais fiáveis e precisos, pode demorar vários dias (até 28 dias), dessa forma, foram aplicados neste projeto o método do perforador e o método de análise de gás por serem mais rápidos. [44]

As abordagens mais proeminentes que têm sido implementadas para minimizar as emissões de formaldeído dos painéis são: 1) redução do teor de formaldeído na formulação da resina, tentando preservar o desempenho do adesivo; 2) adição de captadores de formaldeído à resina ou à matéria-prima; 3) implementação de tratamentos da superfície após a produção do painel; e 4) utilização de sistemas adesivos alternativos sem emissões ou com emissões reduzidas de formaldeído, gerando impactos no custo e/ou no desempenho dos painéis. [45]

Os captadores de formaldeído são capazes de capturar o formaldeído, quer fisicamente, quer quimicamente, e formar produtos estáveis. Como exemplos de captadores usados na indústria, incluem-se a adição de ureia em solução aquosa ou em pó, de sulfitos (metabissulfito de sódio, bisulfito de amónio e metabissulfito de sódio encapsulado), de resinas captadoras de formaldeído (como resinas UF com razão molar F/U bem menor que 1), e parafinas funcionalizadas. [45]

Um aspeto a ter em consideração no uso de captadores é que estes reagem, inevitavelmente, com o formaldeído durante a prensagem e não apenas após a produção do painel, tendo um impacto negativo nas propriedades finais do painel, dado que, uma menor quantidade de formaldeído estará disponível para a reação de cura do adesivo. [45]

Neste projeto o captador aplicado foi a ureia na forma sólida, que é o captador mais comum, por apresentar um preço baixo e não ser um composto tóxico.

2.7 Incorporação de resíduos no núcleo de painéis

Para avaliar a existência de produtos similares no mercado, procedeu-se à pesquisa de artigos científicos relacionados com o tema em questão. É de salientar a escassez de publicações nesta vertente de reutilização de resíduos da indústria de laminados decorativos, estando denotados os resultados mais relevantes de seguida.

Alpar e Tibor [46] exploraram a possibilidade de utilizar o papel decorativo resultante do processo de impregnação, na produção de placas de aglomerado de partículas de madeira. Os resultados desta experiência mostraram que adicionando proporções de 5 %, 10 % e 20 % de papel impregnado triturado à matéria-prima (resina UF + partículas de madeira), permite aumentar ou manter a resistência dos painéis de aglomerado recorrendo a menores quantidades de matéria-prima. Outra conclusão é que seria possível produzir painéis de aglomerado mesmo sem o uso de resina UF, adicionando apenas 20 % de resíduos de papel impregnado às partículas de madeira. Este conceito diferencia-se do proposto nesta dissertação, uma vez que além de apenas explorar percentagens até 20 % de resíduos na camada central do painel, e não 100 %, também os resíduos manipulados neste artigo não são da mesma tipologia do utilizado neste projeto, porque não resultam da linha de produção de HPL.

Fur et al. [47] estudaram a possibilidade de reutilização dos resíduos de papel impregnado com melamina na forma de pó, como aglutinante em aglomerados de madeira e como substituto da melamina durante a formulação e preparação da resina (MUF). Relatando a viabilidade de execução de ambas as experiências. É importante referir que foram encontrados outros artigos análogos aos anteriores, sobre a incorporação de resíduos de papel impregnado em painéis de madeira, como por exemplo os artigos de, Başboğa et al. [48], Çavdar et al. [49] e Silva et al. [50], no entanto todos eles diferem do produto desenvolvido nesta dissertação relativamente à origem e constituição dos resíduos, dos matérias e métodos empregues, bem como relativamente à natureza do produto final.

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais Utilizados

Na produção dos painéis recorreu-se ao uso de duas resinas, uma de PU com a designação comercial de Flexpur 805 e uma de MUF com designação de R4N10, com o intuito de avaliar a viabilidade da colagem dos resíduos e optar pela resina mais rentável e eficaz.

A resina Flexpur 805 é um pré-polímero de poliuretano resultante da reação entre polióis e Diisocianato de metileno 4,4' -difeníleno (MDI) com um teor de NCO entre 8 e 10 % e um teor de sólidos >98 %. Apresenta-se como um líquido castanho, viscoso, transparente e sem materiais em suspensão. Foi adicionado 20 % de água em relação à quantidade de resina utilizada, tendo a água a função de aumentar o número de grupos hidroxilos disponíveis para que os isocianatos possam começar a reagir, auxiliando o processo de cura. Os restantes dados relevantes encontram-se no Anexo A.

A resina R4N10 é um polímero de melamina, ureia e formaldeído com um teor de sólidos entre 63 e 65 %. Apresenta-se como um líquido branco leitoso, sem materiais em suspensão e com um leve odor a formaldeído. Foi adicionado 3 % de ácido cítrico em relação à quantidade de sólidos da resina, tendo o ácido a função de criar um ambiente propício ao processo de cura. A ficha técnica com os restantes dados encontra-se no Anexo B.

Os resíduos, as resinas, os restantes reagentes e outros materiais que foram sendo necessários no decorrer do projeto, nomeadamente a máscara de filtros, provieram da SIR.

3.2 Procedimentos

A produção dos painéis de resíduos é essencialmente dividida em quatro etapas distintas: preparação da matéria-prima (destroçamento e peneiração), encolagem, prensagem e acabamento (corte e lixagem).

3.2.1 Preparação da matéria-prima

Os resíduos fornecidos pela SIR apresentam uma distribuição de tamanhos heterogénea, nesse sentido procedeu-se ao destroçamento e peneiração dos mesmos, de forma segmentar e homogeneizar o tamanho dos resíduos por diferentes granulometrias. A constituição dos resíduos engloba laminados, papel impregnado, papel seco e folhas de separativo. Esta etapa ocorreu no Departamento de Engenharia de Madeiras, do Instituto Politécnico de Viseu (IPV), sob a supervisão do Designer Nuno Ferreira.

No destroçamento dos resíduos utilizou-se o moinho de corte SM 300 da Retsch (Figura 35 do Anexo C), com o recurso a uma grelha de 10 mm e com uma rotação de 1500 rpm. Este moinho de corte é adequado para o efeito, visto ser empregue na moagem de misturas fibrosas,

heterogêneas, resistentes, etc. A moagem no moinho de corte SM 300 ocorre pelas forças de corte e cisalhamento.

Os resíduos depois de destorcidos são peneirados num Agitador de Peneiros AS 200 control da Retsch (Figura 36 do Anexo C). O acionamento eletromagnético controlável fornece adaptação perfeita a qualquer material. Neste projeto o agitador operou com um tempo de 3 min, amplitude de 1,5 mm e um intervalo de tempo de 10 s.

Foram dispostos em simultâneo um prato e 5 peneiros granulométricos com aberturas de 250 μ m, 500 μ m, 1 mm, 2 mm e 4 mm (Figura 37 do Anexo C). Com o prato a servir de base, os peneiros foram empilhados uns sobre os outros por ordem crescente de aberturas, desde a base até ao topo. Ainda nesta etapa é de realçar que as partículas de granulometria superior a 4 mm não foram usadas, tendo sido novamente destorcidas e peneiradas nas mesmas condições, mas com o recurso a uma grelha de 4 mm no moinho de corte. Este procedimento adicional possibilitou um maior aproveitamento dos resíduos.

3.2.2 Encolagem

Inicialmente são estabelecidas as especificações pretendidas para o painel a produzir, em particular a espessura (16 mm), densidade, percentagem de resina e outros aditivos, e granulometrias dos resíduos a utilizar (50 % dos resíduos resultantes do peneiro de 1 mm e 50 % do peneiro de 2 mm). Depois de definidas estas características, procede-se ao cálculo das quantidades dos reagentes e subsequente pesagem dos mesmos. Seguidamente é realizado o processo de encolagem manual dentro de uma caixa de plástico, através da mistura dos resíduos e do sistema adesivo (resina, água, catalisador, etc.). A utilização da caixa permite uma maior área de exposição dos resíduos, propiciando uma melhor encolagem.

3.2.3 Prensagem

Para a produção dos painéis foi utilizada a prensa da FEUP, instalada no laboratório do CIDI da Euroresinas na UPTEC (Figura 38 do Anexo C), sob a orientação do Prof. Jorge Martins. Esta prensa é controlada por um computador e equipada com termopares, célula de carga e um sensor de posição LVDT (do inglês “*Linear Variable Displacement Transducer*”). Também houve a necessidade de utilização da prensa do IPV (Figura 39 do Anexo C). A etapa de prensagem inicia-se com a disposição do material resultante da encolagem numa forma de alumínio. Antes de levar a forma de alumínio com o material à prensa, esta é preparada de acordo com o esquema ilustrado na Figura 15, designando-se por formação da carga.

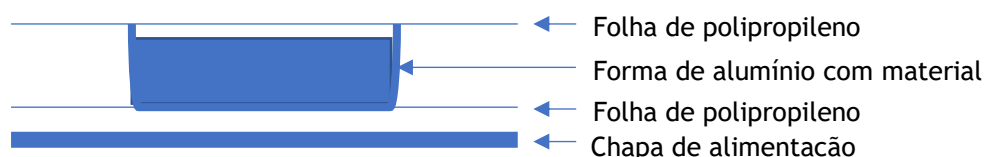


Figura 15 - Esquema de formação da carga.

As folhas de polipropileno têm a função de evitar a colagem dos resíduos aos pratos da prensa ou à chapa de alimentação. Uma vez completa a carga, esta é colocada sobre o prato inferior da prensa para se proceder à prensagem propriamente dita. A prensagem ocorre nas condições desejadas para cada ensaio, realçando-se o facto de a prensa estar previamente à temperatura desejada e que para controlo de posição recorreu-se a umas barras de aço, de modo a obter a espessura pretendida para a placa.

Concluída a etapa de prensagem é retirada a carga e a forma de alumínio é descolada da placa, deixando-se a placa a arrefecer até à temperatura ambiente.

3.2.4 Acabamento

Depois de arrefecida, a placa é lixada, cortada em provetes de dimensões adequadas aos ensaios, e identificada com a designação apropriada para o tratamento dos dados. Esta etapa é habitualmente realizada no Departamento de Engenharia de Madeiras, do IPV, pelo Designer Nuno Ferreira, sob supervisão do Prof. Jorge Martins.

3.3 Caracterização físico-mecânica dos painéis

3.3.1 Ensaio de água em ebulição

Este ensaio, que faz parte da norma interna da SIR, avalia a variação de massa e espessura dos provetes em percentagem, quando sujeitos a condições extremas de temperatura e humidade. Os provetes têm dimensões de 50×50 mm e o procedimento aplicado passa por:

1. Encher um gobelé com água e colocar a aquecer numa placa de aquecimento até a água entrar em ebulição;
2. Medir a espessura dos provetes em quatro pontos (Figura 16), com o auxílio do micrómetro, e pesá-los;
3. Colocar os provetes dentro do gobelé, durante 120 minutos;
4. Retirar do gobelé e colocar a arrefecer em água corrente durante 15 minutos;
5. Enxaguar o excesso de água dos provetes com um papel;
6. Pesar e medir a espessura de novo, e calcular a variação de massa e espessura (Equações 1 e 2).

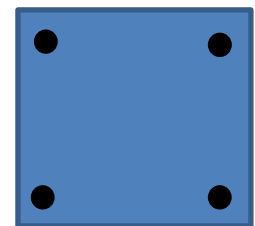


Figura 16 -Esquema de medição.

A variação de massa, M , de cada provete (em %) é calculada segundo a Equação 1:

$$M = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \% \quad (1)$$

Onde: m_i é a massa inicial do provete antes da imersão, em grama.

m_f é a massa final do provete após a imersão, em grama.

O inchamento em espessura ou variação de espessura, IE , de cada provete (em %) é calculada segundo a Equação 2:

$$IE = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_i}{\varepsilon_i} \times 100 \% \quad (2)$$

Onde: ε_i é a espessura inicial do provete antes da imersão, em milímetros.

ε_f é a espessura final do provete após a imersão, em milímetros.

A variação de massa e espessura de uma placa é igual à média aritmética dos resultados obtidos do conjunto de provetes provenientes da mesma placa.

3.3.2 Ensaio de imersão em água

Neste ensaio, que também faz parte das normas internas da SIR, é igualmente avaliada a variação de massa e espessura dos provetes em percentagem, mas em condições de temperatura e humidade diferentes do ensaio anterior. Os provetes têm dimensões de 50×50 mm e o procedimento aplicado passa por:

1. Encher um recipiente com água calma, limpa, com um pH de 7 ± 1 e uma temperatura de 20 ± 1 °C;
2. Medir a espessura dos provetes em quatro pontos (Figura 16), com o auxílio do micrómetro, e pesá-los;
3. Imergir na totalidade os provetes dentro do recipiente, durante 24 horas;
4. Enxaguar o excesso de água com um papel;
5. Pesar e medir a espessura de novo e calcular a variação de massa e espessura (Equações 1 e 2).

A variação de massa e espessura de uma placa é igual à média aritmética dos resultados obtidos do conjunto de provetes provenientes da mesma placa.

3.3.3 Determinação massa volúmica

De acordo com a norma NP EN 323, a determinação da massa volúmica (MV), em $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, é obtida como a razão da massa pelo volume de cada provete, de dimensões 50×50 mm, medidos com o mesmo teor de água (Equação 3).

$$MV = \frac{m}{a \times b \times \varepsilon} \times 10^6 \quad (3)$$

Onde: m é a massa do provete, em gramas.

a, b e ε são o comprimento, largura e espessura do provete, em milímetros.

3.3.4 Resistência à tração perpendicular ao plano

Os ensaios de resistência à tração perpendicular ao plano, ou de “*internal bond strength*” (IB), têm como objetivo definir a adesão interna de um provete, conforme as especificações da norma NP EN 319. Os provetes a testar devem apresentar uma forma

quadrada com dimensões 50×50 mm, cujos ângulos devem ser de 90°, com bordos direitos e limpos.

Colar cada face do provete sobre um suporte metálico utilizando uma cola adequada. Retirar a cola em excesso, exsudada da união colada. Se forem utilizadas colas termofusíveis, lixar homogeneamente ambas as faces para que não ocorram irregularidades na superfície. No caso de recorrer ao uso de colas espessas (epoxídicas), este procedimento não necessita de ser efetuado. O conjunto após colagem é deixado em repouso por um tempo suficiente para o endurecimento da cola.

Subsequentemente os suportes metálicos são encaixados nas garras do equipamento de tração (Figura 40 do Anexo C), este equipamento está conectado a um computador que contém um programa adequado. O único parâmetro selecionado é a velocidade de aplicação da força, que deve ser regulada de forma a que a carga máxima seja atingida em (60 ± 30) s. O ensaio termina quando o provete sofre rotura, no entanto, se a rotura total ou parcial ocorrer no plano de colagem suporte-provete, o ensaio deve ser rejeitado (Figura 17).



Figura 17 - Exemplo de roturas ocorridas no ensaio.

a) ensaio aceite; b) ensaio rejeitado

O cálculo da resistência à tração perpendicular às faces de cada provete, IB , expressa em $N \cdot mm^{-2}$ é dado pela Equação 4:

$$IB = \frac{F_{max}}{a \times b} \quad (4)$$

Onde: F_{max} é a carga de rotura, em Newton.

a e b são o comprimento e a largura do provete, em milímetros.

A resistência à tração perpendicular às faces de uma placa é a média aritmética dos resultados obtidos nos provetes tirados dessa placa.

3.3.5 Resistência à flexão

De acordo com a norma NP EN 310 para a execução do ensaio são cortados provetes com comprimento igual a 20 vezes a espessura nominal da placa (ε) em [mm], acrescido de 50 mm e largura de 50 mm. Os provetes são condicionados até massa constante, numa estufa com humidade relativa de (65 ± 5) % e temperatura (20 ± 2) °C.

As amostras após atingirem massa constante são centradas e colocadas horizontalmente sobre dois apoios, de acordo com o esquema da Figura 41 do Anexo C, onde é aplicada ao centro do provete uma força com velocidade constante.

A resistência à flexão RF , (em $N \cdot mm^{-2}$), é calculada pela Equação 5:

$$RF = \frac{3 \times F_{max} \times l_1}{2 \times b \times \varepsilon^2} \quad (5)$$

Onde: l_1 é 20 vezes o valor da espessura, em milímetros

3.3.6 Método do Perforador

O método do perforador (Figura 42 do Anexo C) é um método de extração que permite medir o teor de formaldeído num painel e não o seu nível de emissões. Segundo a norma EN ISO 12460-5, o formaldeído é extraído a partir de 110 g de provetes quadrados cortados em dimensões de 25×25 mm, que são colocados em contato com 600 mL de tolueno (solvente) num balão de fundo redondo, que irá ser aquecido até à ebulição (por volta de $111^\circ C$) com o auxílio de uma manta de aquecimento acoplado na base do aparelho designado por Perforador. Quando o sistema atinge a temperatura de ebulição do tolueno, o formaldeído presente nos provetes é extraído e os vapores de tolueno são recolhidos num funil, que possui na sua base um dispersor (placa de vidro poroso) imerso num litro de água desionizada. Devido ao formaldeído ser mais solúvel em água, este migra das pequenas gotículas de tolueno geradas na placa porosa para a fase aquosa. A extração ocorre durante 2 h, após a passagem das primeiras bolhas pela placa de vidro poroso. No final da extração, desliga-se o aquecimento, aguarda-se o arrefecimento do sistema à temperatura ambiente e separa-se a solução de água com formaldeído dissolvido (mais densa) do tolueno (menos denso) através de uma torneira. O extrato aquoso contido no corpo do extrator, assim como a água de lavagem e água contida no balão do dispositivo de absorção de gases é colocado num balão de 2 L e perfaz-se o volume com água destilada, visando a posterior determinação quantitativa do formaldeído.

A quantificação do formaldeído presente no extrato é realizada através método da acetilacetona, por espectrofotometria UV/Vis (leitura absorvância a 412 nm). O valor final do teor de formaldeído é calculado pela Equação 6 e expresso em mg de formaldeído $100 g^{-1}$ de material seco. O resultado é teoricamente correto quando o ensaio envolve placas de aglomerado acondicionadas para um teor de humidade de referência de 6,5 %. Quando as placas apresentam diferentes teores de humidade, como no caso da realidade industrial, é aplicado um fator de correção.

$$Valor\ Perforador = \frac{(A_s \times A_b) \times f \times (100+H) \times V}{m_H} \quad (6)$$

Onde: A_s é a absorvância da solução de extração analisada

A_b é a absorvância da solução com água destilada ou desmineralizada

f é o declive da curva de calibração, em miligramas por mililitro

H é o teor de água de uma placa, sob a forma de fração mássica em percentagem

m_H é a massa dos provetes, em gramas

V é o volume do balão volumétrico, em mililitros

3.3.7 Método de análise de gás

O método de análise de gás (Figura 43 do Anexo C), de acordo com a norma EN ISO 12460-3, é um ensaio no qual se determina as emissões de formaldeído em condições aceleradas num período definido de 4 horas. Neste método, um provete de ensaio com as dimensões de 400 x 50 x espessura (mm) e com os bordos selados com folha de alumínio é colocado numa câmara de aço fechada à temperatura de $(60 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$, com uma humidade relativa inferior a 3 %, um caudal de ar de $(60 \pm 3) \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ e sob uma sobrepressão de 1000-1200 Pa.

O formaldeído emitido pelo provete é transportado na corrente de ar e obrigado a passar continuamente através de um par de frascos de lavagem de gás, onde o formaldeído é absorvido pela água destilada presente nesses frascos, permanecendo em solução aquosa. No final de cada hora a corrente de ar é dirigida automaticamente para outro par de frascos de lavagem de gás, até se perfazerem 4 h.

A solução contida nos pares de frascos utilizados em cada uma das 4 h é depois analisada e a concentração de formaldeído determinada fotometricamente pelo método da acetilacetona. No fim do ensaio, o cálculo do valor da análise de gás para cada hora, em $[\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}]$, é calculado pela Equação 7. Normalmente, para a obtenção do resultado final, faz-se a média de três dos valores obtidos eliminando-se o primeiro, visto que na primeira hora o provete sofre aquecimento até atingir a temperatura de $60 ^\circ\text{C}$, no entanto, se o resultado da primeira hora for superior deve ser considerado no cálculo.

$$\text{Valor da Análise de Gás} = \frac{(A_s \times A_b) \times f \times V}{F} \quad (7)$$

Onde: F é a área total das superfícies de emissão (não seladas), em metro quadrado

3.3.8 Ensaio de água fervente

Consoante a norma EN 1087-1, este ensaio inicia-se com o ensaio de água em ebulição, imediatamente após remove-los de água a ferver, coloca-se os provetes em água a $20 ^\circ\text{C}$ por 1 a 2 horas, seguidamente retira-se o excesso de água e procede-se ao ensaio de resistência à tração perpendicular ao plano.

3.3.9 Sistema de Avaliação Automática de Colagem (ABES)

O equipamento ABES (*Automated Bonding Evaluation System*), desenvolvido por Philip Humphrey, foi concebido para permitir uma interpretação da dinâmica de cura e uma

interpretação dos fenômenos que ocorrem durante a produção de painéis. O ABES é uma poderosa ferramenta preditiva para avaliação do desempenho adesivo, incluindo condições que atendem aos requisitos industriais. Permite a determinação da resistência ao corte em função do tipo de resina, sistema catalítico, quantidade de resina, temperatura de cura, tempo e substrato. Embora o ABES não possa substituir a fabricação e a caracterização da placa de acordo com os ensaios padrão, pode minimizar o número de ensaios a serem executadas nas etapas do processo e do design do produto. [13,51]

Este equipamento (Figura 44 do Anexo C) é constituído por uma pequena prensa e uma máquina de ensaios, o que permite efetuar a colagem de amostras de madeira por prensagem a quente a uma dada temperatura (desde a temperatura ambiente até 260 °C) e determinar a resistência da junta adesiva. Neste projeto utilizaram-se como substrato duas folhas de madeira de características homogêneas, unidas por uma linha de cola (adesivo a estudar), que são fixadas nas extremidades por dois mordentes, que fazem parte da máquina de ensaios. [13,52]

O princípio de funcionamento (Figura 18) baseia-se na prensagem da parte sobreposta das duas folhas, a pressão e temperaturas definidas e durante um determinado tempo previamente estipulado. No fim do tempo de prensagem, a resistência ao corte do sistema adesivo é determinada submetendo o conjunto a uma carga de tração, a uma determinada velocidade até à rotura. O sistema é controlado digitalmente e acionado pneumaticamente. [13,52]

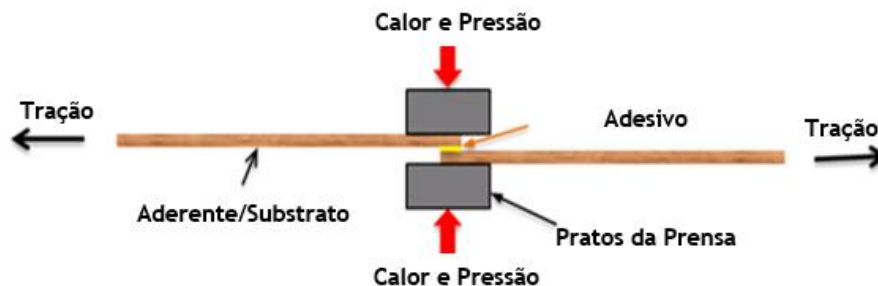


Figura 18 - Princípio de funcionamento do equipamento ABES. (adaptado a [53])

Os resultados obtidos (tensão de rotura para cada tempo de prensagem) foram ajustados com base num modelo empírico simples (Equação 8), que pode ser usado para descrever as curvas experimentais.

$$\sigma = \frac{\sigma_{max}}{1+A} \left(A + \tanh\left[\frac{t-t_0}{k}\right] \right), \text{ onde } A = \tanh\left(\frac{t_0}{k}\right) \quad (8)$$

Os parâmetros do modelo são: σ (tensão de rotura), σ_{max} (tensão máxima de rotura), t_0 (tempo de gel da resina), k (constante dinâmica de cura) e t (tempo de prensagem). Este modelo matemático pode ser facilmente linearizado para obter os valores dos parâmetros t_0 e k . [54]

4 Resultados e Discussão

Em consequência da expressiva geração de resíduos resultante do processo produtivo da SIR, surge a necessidade de reutilizar a maior quantidade possível dos mesmos, de modo a agregar valor e minimizar o impacto ambiental. No entanto, como neste projeto o principal objetivo era averiguar a possibilidade de criação de um novo produto, a granulometria e percentagem dos resíduos utilizados não foi alvo de análise.

Foram produzidas placas com 50 % de resíduos resultantes do peneiro de 1 mm e 50 % do peneiro de 2 mm, como descrito no Capítulo anterior. Para a escolha da granulometria teve-se em conta dois fatores: granulometrias mais elevadas, peneiro de 4 mm, conduziria a uma elevada porosidade e menor adesão entre as partículas, influenciando negativamente as propriedades físico-mecânicas da placa. Para granulometrias reduzidas, peneiro de 500 µm ou inferior, como os resíduos absorvem facilmente a resina devido à presença de papel kraft seco e devido à maior área superficial, consequentemente, requerem uma maior quantidade de resina para obter a coesão desejada, o que não seria vantajoso em termos de custos de produção.

A partir da análise dos resultados obtidos nos ensaios, optou-se pela resina mais adequada tendo em consideração o custo da mesma e o cumprimento dos requisitos de acordo com a aplicação a que se destina o produto final. No entanto é de destacar, que a aplicabilidade final da placa é, principalmente, ditada pelas propriedades físico-mecânicas alcançadas nos ensaios. Essas propriedades, por sua vez, são fortemente dependentes do nível de homogeneidade, compatibilidade e de adesão entre os componentes do sistema.

4.1 Teor de Resina

Numa fase inicial efetuou-se o estudo do teor de resina e com base nos resultados dos ensaios, estipulou-se quais seriam os produtos atualmente existentes no mercado, que iriam concorrer com este novo produto.

Foram fabricadas placas com diferentes teores de resina, encontrando-se estas descritas na Tabela 1. As condições operatórias foram previamente examinadas. Na escolha da temperatura teve-se em linha de conta o facto de a empresa ter interesse em usar a linha piloto de um novo produto, que opera a 120 °C e também devido à possibilidade da evaporação da água poder causar a quebra das ligações da placa, caso a porosidade não fosse suficiente para deixar o vapor de água sair. A prensa, apesar de estar a uma determinada temperatura de prensagem, foi considerada uma diferença de 20 a 30 °C em relação à temperatura real no centro da placa. A prensagem das placas de PU deu-se a uma temperatura inferior às placas

MUF, uma vez que este adesivo não necessita de elevadas temperaturas de cura. Como se desconhecia o tempo de prensagem adequado para o PU (ao contrário da MUF), decidiu-se dar um tempo superior para garantir a cura eficaz.

Tabela 1 - Teor de resina e condições de prensagem das placas.

Código da Placa	Tipo de Resina	Teor de Resina /%	Massa volúmica pretendida /kg·m ⁻³	Tempo de prensagem /min	Temperatura de prensagem /°C
S1	-	-	903	20	120
P1	PU	10	852	20	95
P2	PU	5	926	20	95
P3	PU	5	907	20	95
P4	PU	15	905	10	95
P5	PU	15	904	20	95
M1	MUF	16	902	10	120
M2	MUF	8	909	10	120
M3	MUF	4	901	10	120
M4	MUF	10	952	10	120

A placa S1 foi produzida sem aplicação de resina, com intuito de averiguar se a existência de resina PF e MF não curada, presente nos resíduos, permitiria a colagem. Pela observação da Figura 19 é evidente a exequibilidade da criação de uma placa, no entanto a coesão da mesma não é suficiente para execução dos ensaios.



Figura 19 - Ilustração da quebra da placa S1.

Para as restantes placas foram realizados ensaios de resistência à tração perpendicular ao plano (*IB*), juntamente com as medições da massa volúmica (*MV*), estes resultados encontram-se expressos no Anexo D. A Figura 20 representa a média dos valores de *MV* dos provetes, em relação ao teor de resina da placa em causa.

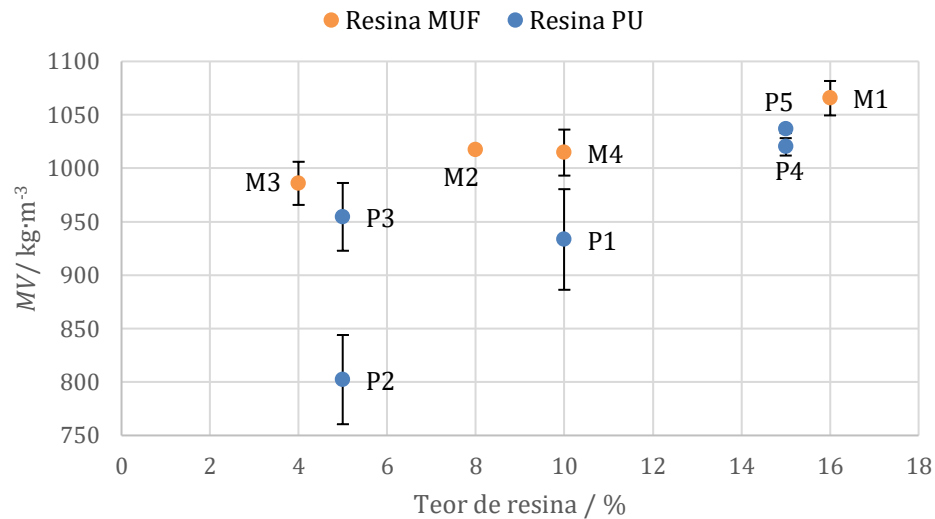


Figura 20 - Relação entre o teor de resina e a massa volúmica das placas.

Em termos gerais é possível testemunhar a partir da Figura 20, que tanto na resina MUF como na resina PU, o aumento do teor de resina provoca o aumento da densidade da placa. Este facto deve-se ao aumento das ligações covalentes entre o sistema resina-resíduos, que leva a uma maior compactação, causando a densificação da placa. Observa-se, no entanto, uma discordância em relação às placas P3/P2, P1/P3 e M4/M2. O distanciamento significativo em relação a P3 e P2, deve-se a uma possível má encolagem da placa P2 que resultou numa reduzida compactação. O desvio em relação a P1 e P3, deve-se ao facto da densidade pretendida para P1 ser inferior à da P3, como expresso na Tabela 1, além de se encontrar dentro do erro. Em relação a M4 e M2 uma explicação plausível é uma má encolagem da placa M4, não obstante de estar dentro do erro.

Já a Figura 21 ilustra a média dos valores de *IB* dos provetes, em relação ao teor de resina da placa em causa.

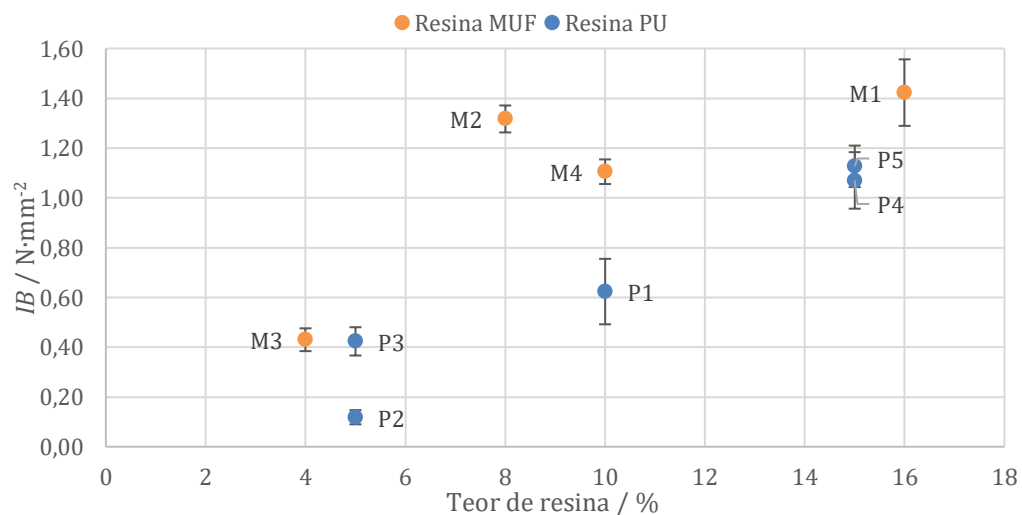


Figura 21 - Efeito do teor de resina na resistência interna das placas.

Da interpretação da Figura 21 é plausível afirmar que os valores de *IB* aumentam com o aumento do teor de resina, o que seria de esperar, pois quanto maior o teor de resina maior será a adesão entre as partículas do sistema. A não concordância relativamente às placas P3/P2, M2/M4 e P5/P4 deve-se no caso de P3/P2 a erros na encolagem que gerou uma menor compactação da placa P2 em relação a P3, no caso de M2/M4 também por motivos de possíveis erros na encolagem e no caso de P5/P4 pelo facto da placa P5 apresentar uma maior cura da resina, visto ter sido prensada durante mais tempo, verificável pela Tabela 1.

Como o material dos resíduos é frágil, devido à presença de laminados e papel impregnado, a deformação destes materiais facilita a rotura de ligações. As placas com resina MUF exibem maiores valores de *IB*, podendo este facto ser explicável por haver maior afinidade da MUF com os resíduos, que na sua maioria está impregnado com resina MF.

Para auxiliar a avaliação de qual o teor de resina ideal para proceder aos restantes ensaios, foram efetuados ensaios de imersão em água. As Figura 22 e 23 exprimem a média dos valores variação de massa e espessura dos provetes, respetivamente, em relação ao teor de resina da placa em causa. No Anexo E especificam-se os valores de variação de massa e espessura de todos os provetes que foram alvo de análise.

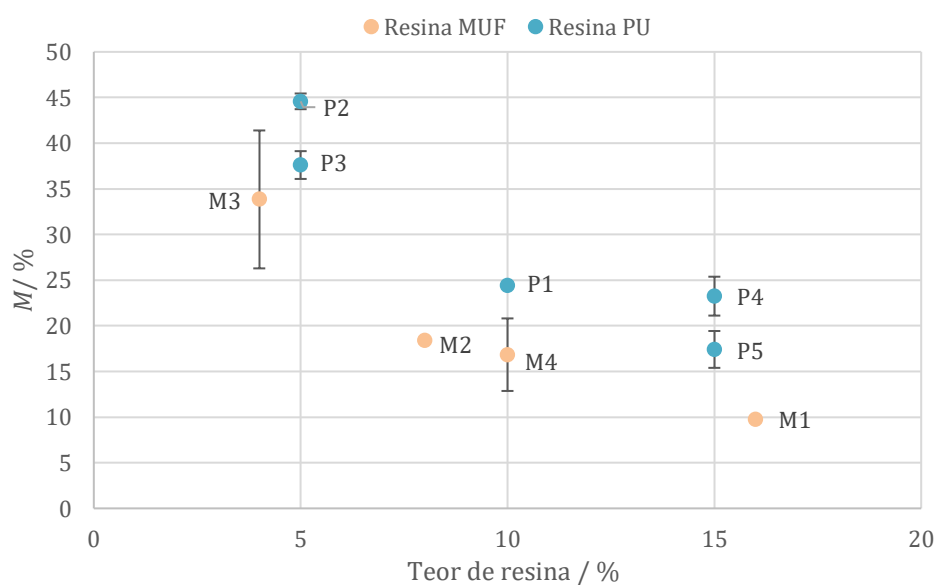


Figura 22 - Variação de massa em função do teor de resina, relativamente ao ensaio de imersão em água.

Ao que tudo indica segundo a Figura 22, o aumento do teor de resina induz a diminuição da capacidade de absorver água. Este comportamento é sustentável, visto que, o aumento do teor de resina conduz à existência de mais pontos de contacto entre os resíduos, ou seja, as placas apresentam um menor número de espaços vazios (menos porosas), desta forma, menor é a quantidade de água é absorvida.

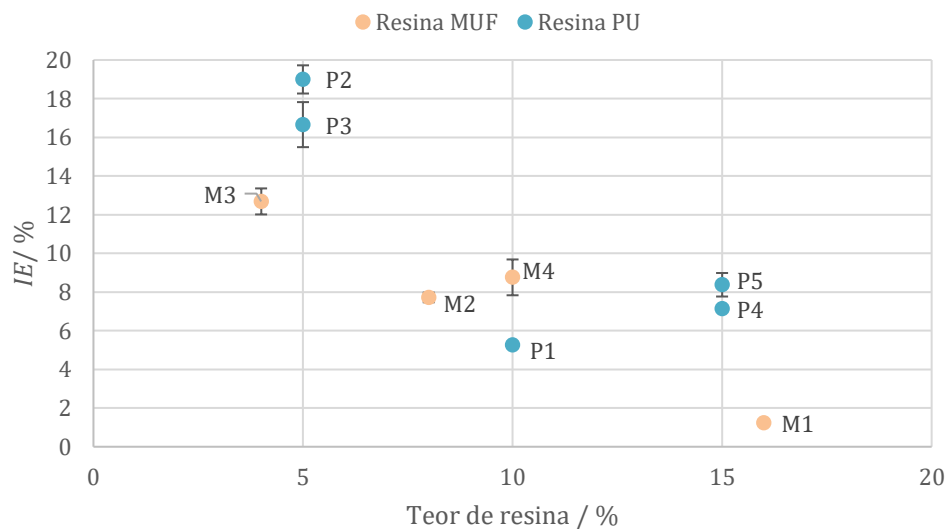


Figura 23 - Inchaço em espessura em função do teor de resina, relativamente ao ensaio de imersão.

Em termos de variação de espessura em função do teor de resina a relação não é tão linear, como observado na Figura 23. Os principais fatores envolvidos na variação de espessura são em grande parte atribuídos ao inchaço das fibras devido à absorção de água, bem como à deterioração das ligações (reação de hidrólise). O aumento do teor de resina conduz a uma maior resistência à água e a um aumento do número de ligações. As placas com maior teor de resina são mais compactas (densas) e quando ocorre o inchaço das fibras provoca uma maior libertação das tensões internas, situação comprovada pelos valores de *IE* das placas P1 em relação a P4/P5. As placas de PU apresentam um maior *IE*, visto que, como são mais flexíveis permitem um maior afastamento das partículas inchadas pela água.

Outro ensaio efetuado nesta fase inicial foi o de água em ebulição, que teve como finalidade aferir se os provetes suportariam condições extremas de temperatura e humidade, sem ocorrer fragmentação e como se pode perceber com base nas Figuras 24 e 25, os resultados foram satisfatórios mesmo para as placas com menor teor de resina.



Figura 24 - Aparência dos provetes provenientes da placa M3, após ensaio de água em ebulição.



Figura 25 - Aparência dos provetes provenientes da placa P2, após ensaio de água em ebulição.

No Anexo F especificam-se os valores de variação de massa e espessura de todos os provetes que foram alvo de análise, para o ensaio de água em ebulição.

Finalizado todos os ensaios propostos nesta fase inicial foi elegida a aplicação final do produto, que será um concorrente às placas aglomerados de partículas (AP) para fins não estruturais e ambiente húmido (tipo P3 de acordo com a norma EN 312). Na Tabela 2 encontram-se os valores de *IB* e *IE* de uma placa de aglomerado de partículas do tipo P3, que serve de referência, e das placas M2 e P1 que contêm o menor teor de resina possível para cumprir os requisitos mínimos da norma EN 312.

Tabela 2 - Comparação das propriedades mecânicas e de inchamento em espessura entre um aglomerado de partículas e as placas com menor teor de resina que cumprem os requisitos.

Tipo de placa	Espessura / mm	<i>IB</i> / N·mm ⁻²	Inchamento em espessura 24h / %
AP	13-20	≥ 0,45	≤ 14
M2	16	1,32	7,7
P1	16	0,62	5,3

4.2 Verificação do tempo de cura

Para confirmar se o tempo de cura previamente definido era suficiente para obter o desempenho desejado, recorreu-se ao equipamento de ABES. As condições de ensaio no equipamento ABES foi de 90 °C para a resina MUF, tendo-se estimado uma diferença de 30°C entre a temperatura dos pratos da prensa e a temperatura real no centro da placa. Apesar de ter sido sempre utilizado o ácido cítrico na produção das placas, efetuou-se também um ensaio sem aplicação de ácido cítrico para observar o comportamento de cura (Figura 26).

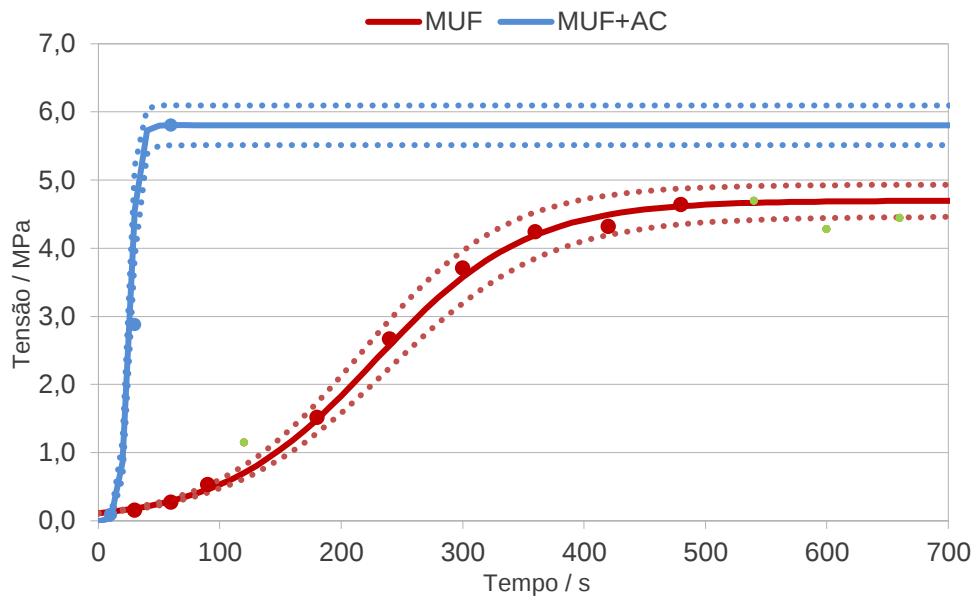


Figura 26 - Modelo ajustado aos dados experimentais para a resina MUF e MUF+AC.

Verificou-se que a MUF tem uma σ_{max} de 4,7 MPa e a MUF+AC de 5,8 MPa. O t_0 da MUF é 227 s e da MUF+AC é 26 s. Assim, conclui-se que a adição de ácido cítrico diminui o tempo de cura e aumenta o desempenho da resina (maior grau de cura), graças à criação de um ambiente ácido favorável à cura da mesma.

Já o ensaio da resina PU deu-se a 75 °C, estimando-se uma diferença de 20 °C entre a temperatura dos pratos da prensa e a temperatura real no centro da placa. A representação do modelo ajustado à curva experimental para a resina PU + 20 % de água, encontram-se na Figura 27.

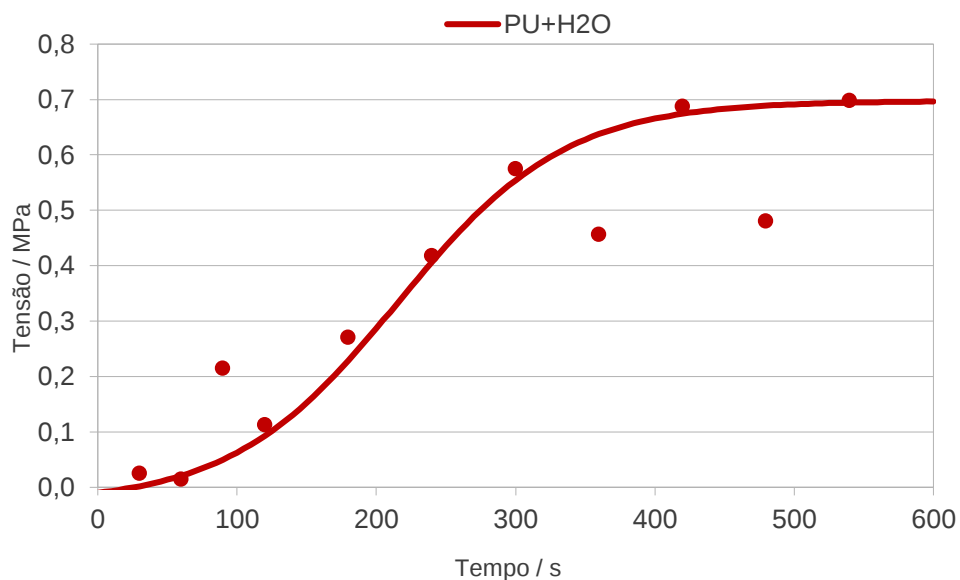


Figura 27 - Modelo ajustado aos dados experimentais para a resina PU+H₂O.

Verificou-se que o PU tem uma σ_{max} de 0,71 MPa e um t_0 de 216 s. Comprova-se com base nos resultados que o PU requer um maior tempo de cura comparado com a MUF+AC.

Terminado os ensaios no equipamento de ABES, constata-se que os tempos de prensagem da resina MUF e PU seriam passíveis de ser otimizados, no entanto optou-se primeiramente por caracterizar a placa de acordo os restantes ensaios adequados para o fim a que se destina e só após verificação do cumprimento dos requisitos, efetuar as otimizações necessárias.

4.3 Caracterização da placa com base na aplicação final

Como a empresa pretendia obter um produto com o melhor desempenho possível, de forma a poder ser empregue em aplicações específicas, decidiu-se caracterizar as placas com um mínimo de 8 % de resina MUF e um mínimo de 15 % de resina PU, posto que com estas percentagens já estaríamos bastante acima dos requisitos mínimos de aglomerados, descrito na secção 4.1. A Tabela 3 contém as placas produzidas e as respetivas condições de prensagem. As placas produzidas nesta fase do projeto foram de maiores dimensões, de modo a ser possível efetuar todos os ensaios necessários, não tendo sido utilizada a forma de alumínio na prensagem. A não utilização da forma de alumínio levou a uma diminuição da densidade final da placa à custa dos seguintes fatores:

1 - A densidade pretendida que foi calculada na fase inicial não estaria bem estimada, pois o formato da forma não é um paralelepípedo. Assim, o volume da forma não foi o correto para o cálculo da densidade;

2 - Como não foi utilizada a forma de alumínio (Figura 28), houve um espalhamento do material na prensagem e se não houvesse uma cuidadosa distribuição do mesmo, poderia haver uma acumulação de material nas extremidades, que após o corte implicaria numa perda de material e consequente diminuição da densidade.

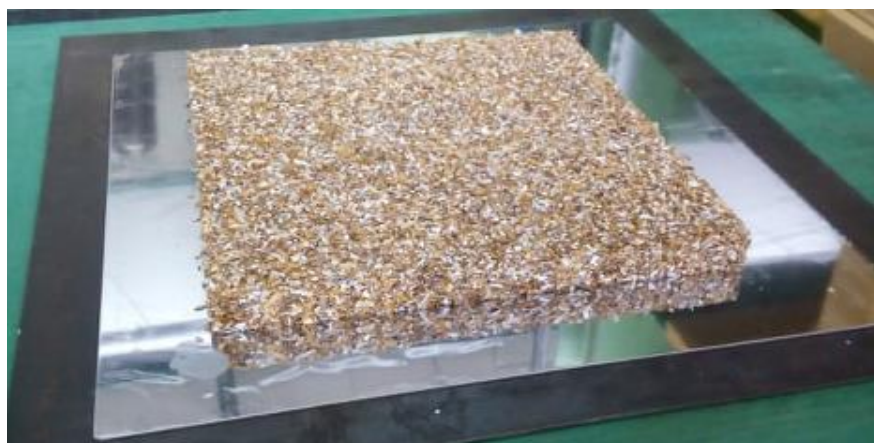


Figura 28 - Prensagem da placa sem forma de alumínio.

Tabela 3 - Teor de resina e condições de prensagem das placas.

Código da Placa	Tipo de Resina	Teor de Resina /%	Massa volúmica pretendida /kg·m ⁻³	Tempo de prensagem /min	Temperatura de prensagem /°C
M5	MUF	12	913	10	120
M6	MUF	8	910	10	120
P6	PU	15	910	20	95
P7	PU	20	911	20	95

Foram realizados ensaios de resistência à tração perpendicular ao plano, de resistência à flexão, de resistência à tração perpendicular ao plano após ensaio de água fervente e ensaios de imersão em água, os resultados obtidos e a comparação com placas aglomerados de partículas (AP) do tipo P3 estão reproduzidos nas Tabelas 4, 5, 6 e 7.

Tabela 4 - Valores de *MV*, *IB* e respetiva zona de fratura dos provetes analisados, comparando com placas aglomerados de partículas (AP) do tipo P3.

Designação das Placas	Designação dos Provetes	<i>MV</i> /kg·m ⁻³	<i>IB</i> / N·mm ⁻²	$\bar{IB}$ / N·mm ⁻²	Zona de Rutura
M5	M5_1	905	0,98	1,03 ± 0,07	Meio
	M5_2	931	1,08		Meio
M6	M6_1	892	0,63	0,66 ± 0,04	Meio
	M6_2	899	0,68		Meio
P6	P6_1	885	0,81	0,85 ± 0,06	Superfície*
	P6_2	899	0,89		Superfície*
P7	P7_1	883	0,69	0,76 ± 0,10	Superfície*
	P7_2	903	0,83		Superfície*
AP	-	-	-	≥ 0,45	-

*Interface entre o provete e o suporte metálico (Figura 29).

Pela Tabela 4 é possível confirmar que os valores de *IB* cumprem o valor mínimo de AP, para além disso, pode-se aferir também que os valores de *IB* das placas P6 e P7 seriam maiores do que os apresentados, posto que a rotura ocorreu na zona entre o provete e o suporte. Neste ensaio em particular os provetes não foram lixados, observando-se no caso dos provetes de PU a formação de um filme/película de PU à superfície do provete, que poderá ter impedido a colagem adequada ao suporte metálico (Figura 29).



Figura 29 - Zona de rotura dos provetes de PU.

Tabela 5 - Valores de resistência à flexão dos provetes analisados, comparando com placas aglomerados de partículas (AP) do tipo P3.

Designação das Placas	Designação dos Provetes	$RF / N \cdot mm^{-2}$
M5	M5_3	8,66
M6	M6_3	8,00
P6	P6_3	4,86
P7	P7_3	4,61
AP	-	≥ 14

O ensaio de resistência à flexão não cumpriu o valor mínimo de AP em nenhum dos casos, podendo este acontecimento ser esclarecido pelo facto dos resíduos não serem compridos e finos, como no caso das partículas de madeira, dificultando o emaranhamento na prensagem e por consequência levar a um menor valor de RF . Para além disso, nas fábricas de aglomerado de madeira, a formação da placa conduz a uma orientação das partículas mais organizada do que a formação manual, com tendência a orientar as partículas na direção de deslocamento do tapete transportador e também o perfil de densidades que se forma durante a prensagem poderá conduzir a uma maior densidade das faces, daí a nível industrial o valor de RF ser maior que a nível laboratorial.

Tabela 6 - Valores de MV , IB do ensaio de água fervente e respetiva zona de fratura dos provetes analisados, comparando com placas aglomerados de partículas (AP) do tipo P3.

Designação das Placas	Designação dos Provetes	$MV / kg \cdot m^{-3}$	IB ensaio de água fervente / $N \cdot mm^{-2}$	$\bar{IB} / N \cdot mm^{-2}$	Zona de Rutura
M5	M5_4	931	0,23	0,23 $\pm$ 0,02	Meio
	M5_5	920	0,22		Meio
	M5_6	932	0,25		Meio
M6	M6_4	939	0,15	0,13 $\pm$ 0,02	Meio
	M6_5	909	0,12		Meio
	M6_6	869	0,13		Meio
P6	P6_4	900	0,61	0,63 $\pm$ 0,03	Superfície*
	P6_5	880	0,62		Superfície*
	P6_6	897	0,66		Superfície*
P7	P7_4	911	0,63	0,69 $\pm$ 0,07	Superfície*
	P7_5	912	0,68		Superfície*
	P7_6	971	0,76		Superfície*
AP	-	-	-	$\geq 0,08$	-

*Interface entre o provete e o suporte metálico (Figura 29).

Os valores obtidos no ensaio de água fervente são bastante acima do valor mínimo de AP, destacando-se as placas P6 e P7, graças à elevada resistência à hidrólise que a resina PU

apresenta em relação à resina MUF. As placas P6 e P7 sofreram novamente a rotura na zona entre o suporte e o provete, que levaria a maiores valores de *IB*.

Tabela 7 - Valores de *IE* dos provetes analisados, comparando com placas aglomerados de partículas (AP) do tipo P3.

Designação das Placas	Designação dos Provetes	<i>IE</i> / %	$\bar{IE}$ / %
M5	M5_7	7,3	7,4 ± 0,1
	M5_8	7,5	
M6	M6_7	11,8	10,3 ± 2,2
	M6_8	8,7	
P6	P6_7	7,2	7,5 ± 0,4
	P6_8	7,8	
P7	P7_7	6,5	6,6 ± 0,1
	P7_8	6,6	
AP	-	-	≤ 14

A Tabela 7 vem certificar a grande capacidade deste material em termos de inchamento em espessura, cumprindo com uma larga diferença o valor mínimo de AP.

O formaldeído, atualmente classificado como um composto cancerígeno, é um dos principais componentes das resinas amino e fenólicas presentes nos resíduos, desta forma, foi necessário avaliar o teor e emissão de formaldeído das placas. Os resultados obtidos e a comparação com os limites das classes de aglomerado E1 e E2 (Tabela 13 do Anexo G), consoante o método de ensaio aplicado, estão ilustrados nas Figuras 30 e 31.

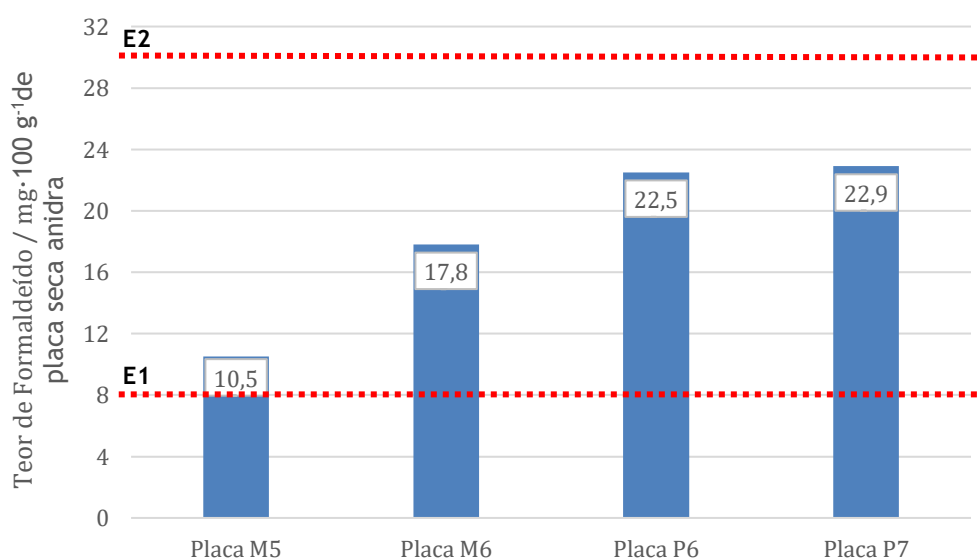


Figura 30 - Resultados obtidos no método do perforador e comparação com as classes E1 e E2 que representam os limites em vigor para este método.

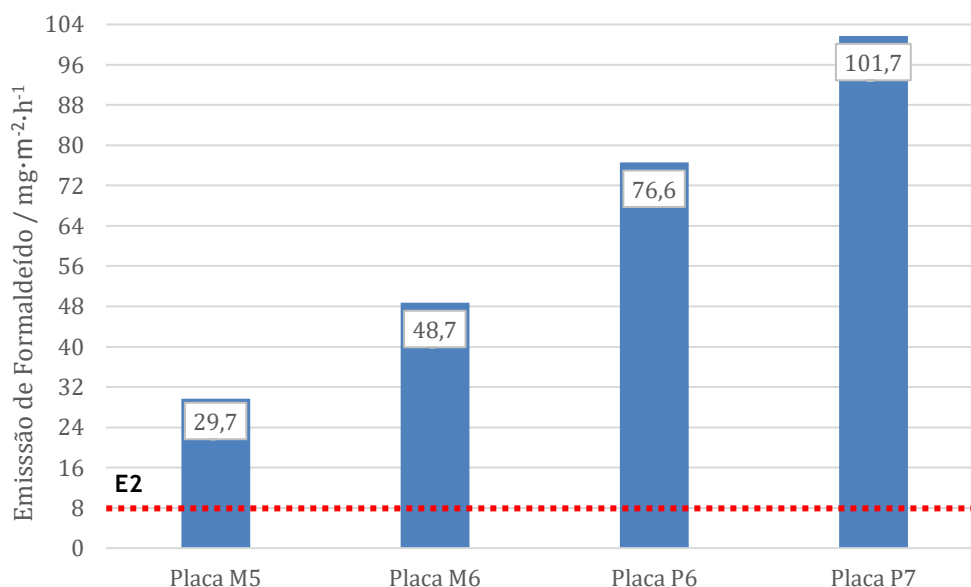


Figura 31 - Resultados obtidos no método da análise de gás e comparação com a classe E2 que representam um dos limites em vigor para este método.

É presumível que a existe na placa muito formaldeído livre por reagir, confirmável pelos elevados valores alcançados no método da análise de gás, que determina a emissão de formaldeído, ao invés do método do perforador que determina o teor de formaldeído da placa.

As elevadas emissões de formaldeído alcançadas nas placas de PU, comparativamente às placas MUF, podem ser justificadas pela menor temperatura prensagem das placas PU, levando a uma menor extensão da reação de cura das resinas MF e PF presentes nos resíduos, uma menor desgaseificação (libertação de vapor de água que transporta o formaldeído) e por causa do PU não reagir com o formaldeído, ao contrário da MUF que contém ureia e melamina para estabelecer ligação com o formaldeído.

Outro aspeto relevante que é possível retirar das Figuras 30 e 31 é a diminuição da emissão de formaldeído das placas com o aumento do teor de resina MUF, à custa da maior quantidade de ureia e melamina disponível para reagir com o formaldeído, no sentido antagónico temos o aumento da emissão de formaldeído com o aumento do teor de resina PU, posto que para além de não reagir, dificulta a mobilidade do formaldeído ao selar mais a placa.

Finalizada esta etapa de caracterização do produto foi selecionada a resina mais favorável para prosseguir com as otimizações, tendo-se como critérios os custos de aquisição e os resultados alcançados nos ensaios. A resina MUF foi a eleita, por exibir um melhor desempenho aos ensaios efetuados e por ser mais competitiva do ponto de vista económico, uma vez que apresenta um preço sensivelmente três vezes inferior à resina PU. [55]

4.4 Redução das emissões de Formaldeído

Nesta secção são consumadas algumas das possíveis abordagens que visam a redução do teor e emissão de formaldeído. A alteração ao tempo e/ou temperatura de prensagem, incorporação de captadores de formaldeído, neste caso em particular a ureia, e a alteração ao catalisador usado para a cura de resina MUF, foram algumas das alterações que se efetuou à placa de referência M6, que serviu de comparação com os resultados. As condições operatórias da placa de referência M6 e das placas produzidas nesta fase, encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 - Teor de resina, percentagem de captador e condições operatórias das placas.

Código da Placa	Teor de Resina /%	Captador de ureia ¹ /%	Massa volúmica pretendida /kg·m ⁻³	Tempo de prensagem /min	Temperatura de prensagem /°C
M6	8	0	910	10	120
M7	8	0	912	20	120
M8	8	10	909	10	120
M9	8	10	909	20	120
M10	8	20	917	20	120
M11 ²	8	0	911	10	190
M12 ²	8	0	911	5	190

¹ - Percentagem de ureia adicionada em relação à massa de sólidos da resina.

² - Placas nas quais se utilizou sulfato de amónio como catalisador latente, ao invés do ácido cítrico que tem sido utilizado em todas as placas MUF, mantendo os 3 % em relação à massa de sólidos da resina.

É de destacar que esta secção foi dividida em duas etapas: na primeira foram produzidas as placas M7, M8, M9 e M10 e após observação dos resultados foram fabricadas as placas M11 e M12. A compilação de todos os resultados e a comparação com a placa de referência estão ilustrados nas Figuras 33 e 34 e na Tabela 9. A aparência final da placa sem aplicação de decorativo encontra-se na Figura 32.

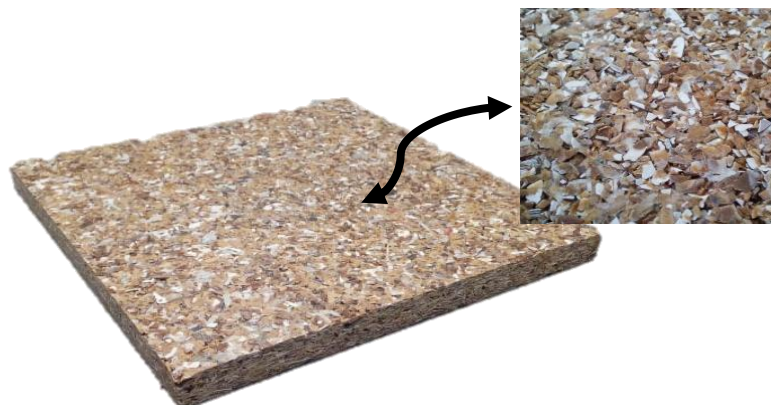


Figura 32 - Aparência das placas produzidas.

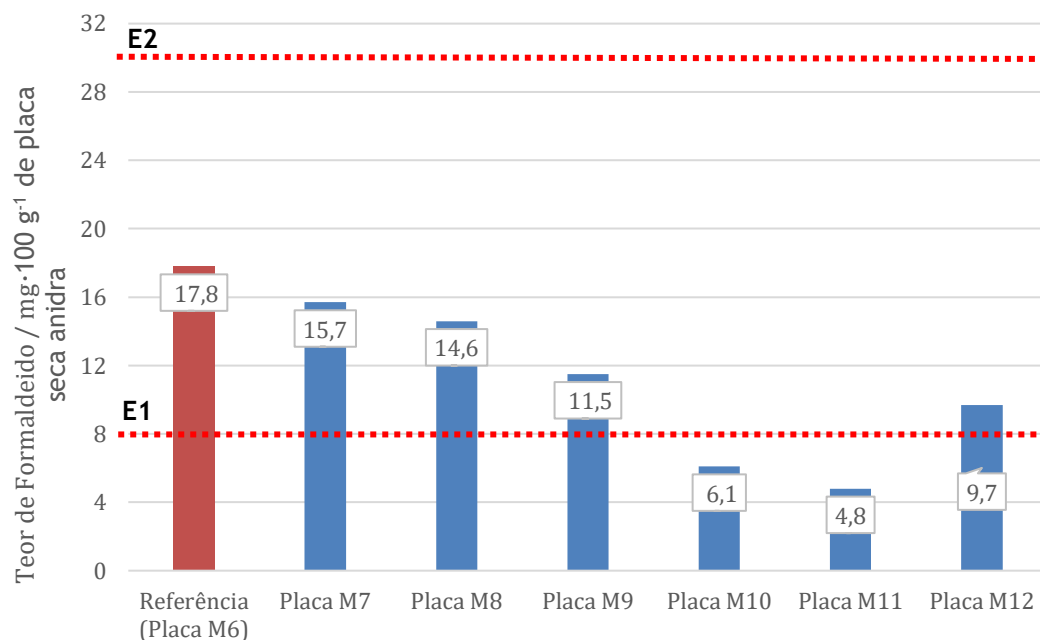


Figura 33 - Resultados obtidos no método do perforador e comparação com a placa de referência e com as classes E1 e E2 que representam os limites em vigor para este método.

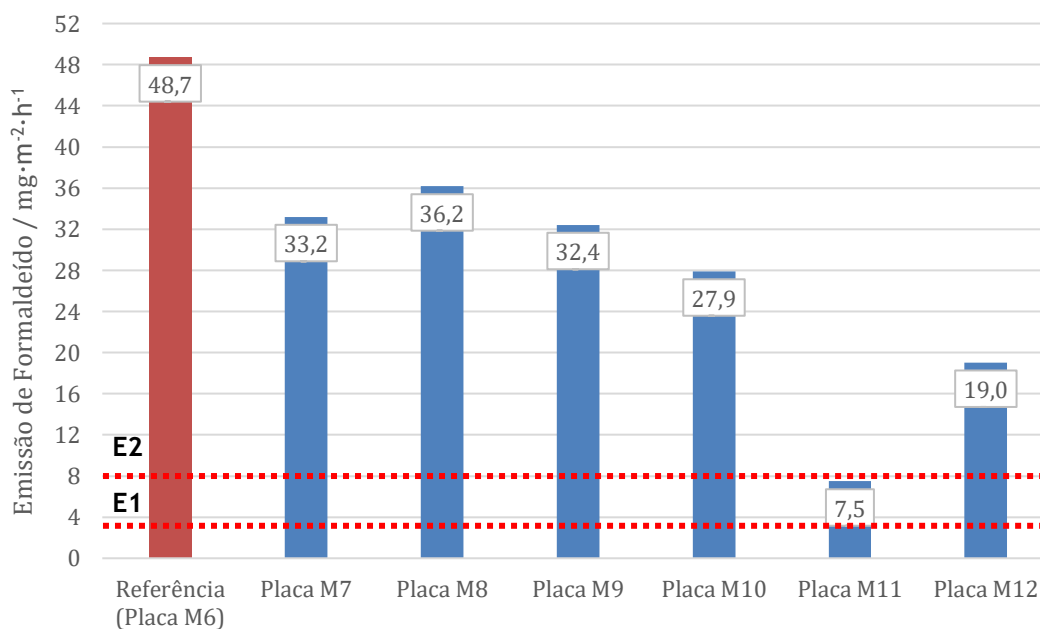


Figura 34 - Resultados obtidos no método da análise de gás e comparação com a placa de referência e com as classes E1 e E2 que representam os limites em vigor para este método.

Tabela 9 - Valores de *MV*, *IB* e respetiva zona de fratura dos provetes analisados, comparando com a placa de referência M6.

Designação das Placas	Designação dos Provetes	<i>MV</i> /kg·m ⁻³	<i>IB</i> / N·mm ⁻²	$\bar{IB}$ / N·mm ⁻²	Zona de Rutura
M7	M7_1	837	0,66	0,68 ± 0,02	Meio
	M7_2	850	0,69		Meio
M8	M8_1	899	0,56	0,56 ± 0,01	Meio
	M8_2	884	0,55		Meio
M9	M9_1	893	0,76	0,80 ± 0,06	Meio
	M9_2	932	0,84		Meio
M10	M10_1	901	0,51	0,49 ± 0,03	Meio
	M10_2	908	0,47		Meio
M11	M11_1	805	0,79	0,77 ± 0,04	Meio
	M11_2	870	0,74		Meio
M12	M12_1	738	0,38	0,37 ± 0,02	Meio
	M12_2	858	0,35		Meio
Referência (M6)	M6_1	892	0,63	0,66 ± 0,04	Meio
	M6_2	899	0,68		Meio

Na primeira etapa, as placas M7, M8, M9 e M10 confirmam com base nos resultados das Figuras 33 e 34, que o aumento do tempo de prensagem e/ou aumento da quantidade de captador, diminui a emissão de formaldeído. Em termos de *IB* o aumento do tempo de prensagem (placa M7) leva a um aumento no *IB*, mas a adição de captador de formaldeído (placas M8, M9 e M10) enfraquece as ligações entre as partículas do sistema e leva a uma diminuição do *IB*. A não conformidade da placa M9, no que diz respeito ao *IB*, poderá ser explicada por uma possível acumulação de resina na zona dos provetes que foram alvos de análise. Apesar disso o aumento do tempo de prensagem e/ou adição de captador não foram suficientes para alcançar o requisito mínimo da classe E2 no método da análise gás, havendo ainda bastante formaldeído por reagir.

Como a molécula de formaldeído possui uma grande afinidade com a água, decidiu-se aumentar a temperatura de prensagem, provocando a libertação do formaldeído com o vapor da água e ao mesmo tempo estar-se-ia a aumentar a extensão da reação de cura da resina MUF e da resina MF e PF presente nos resíduos, que necessitam de elevadas temperaturas de cura.

Nesta segunda etapa, que engloba as placas M11 e M12, para além do aumento de temperatura, alterou-se o catalisador empregue na cura da resina MUF, dado que, com o ácido cítrico a resina começa a reagir no intervalo de tempo entre a mistura com as partículas e o início do ciclo de prensagem a quente, podendo a pressão aplicada levar à quebra das estruturas reticuladas anteriormente formadas (pré-cura) e ao mesmo tempo, o facto da cura da resina

ser mais rápida, não permite o vapor de água sair antes de se obter um elevado grau de cura, expondo-se a placa a um nível de pressão de vapor elevado e a um possível rebentamento das ligações formadas. Por outro lado, o sulfato de amónio é um ácido latente e a sua reação com o formaldeído para produzir ácido sulfúrico, hexamina e água só ocorre a temperaturas superiores a 80 °C, dando tempo para o vapor de água sair antes de se obter um elevado grau de cura e também evita problemas de corrosão e de pré-cura da resina. [56]

Com base nas Figuras 33 e 34, comprova-se que a placa M11 cumpre a classe E2 no método da análise de gás e melhora a resistência interna, graças ao aumento do grau de cura da resina MUF, mas também da resina MF e PF presente nos resíduos. O uso de catalisador latente aumenta o tempo necessário para curar a resina, daí a placa M12 por ter sido prensada durante menos tempo, não obter uma cura suficiente para atingir uma resistência interna satisfatória.

5 Conclusões

No decorrer da dissertação procedeu-se ao desenvolvimento e caracterização de um novo painel, contendo como principal matéria-prima os resíduos do processo produtivo da SIR. Este projeto surgiu da constante necessidade de inovar e aprimorar os produtos atualmente comercializadas, como forma de responder aos desafios do mercado e também devido à crescente consciencialização ambiental, que motiva a criação de produtos mais sustentáveis.

Para este trabalho optou-se por explorar duas resinas como meio de ligação entre os resíduos, sendo estas, a resina PU e a resina MUF. Na produção das placas definiu-se que a massa volúmica pretendida seria entre 850 e $950 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e a espessura de 16 mm .

Inicialmente estudou-se o efeito da variação do teor de resina nos valores de *IB*, *MV*, *IE* e *M*. Neste estudo concluiu-se que o aumento do teor de resina leva a um aumento dos valores de *MV* e *IB* e a uma redução dos valores de *IE* e *M*, como seria expectável. Também de observou que a resina MUF apresenta maiores valores de *IB* e menores valores de *M* e *IE*, comparativamente com a resina PU. Terminada a primeira fase, decidiu-se com base nos resultados dos ensaios, que as placas de aglomerados de partículas (AP) para fins não estruturais e ambiente húmido (tipo P3 de acordo com a norma EN 312), seriam o principal concorrente deste novo produto.

Seguidamente avaliou-se a possibilidade de otimizar o tempo de cura, recorrendo ao equipamento ABES. A resina MUF + 3 % de ácido cítrico obteve um menor tempo de cura que a resina PU + H₂O e confirmou-se também a viabilidade de otimização do tempo de cura se ambas as resinas. Esta otimização não foi efetuada, visto que primeiramente pretendia-se caracterizar o produto de acordo com os ensaios adequados para o fim a que se destina.

A caracterização deste produto incluiu diversos ensaios, nomeadamente de resistência à tração perpendicular ao plano da placa, de resistência à flexão, de água fervente, de imersão em água e determinação do teor e emissão de formaldeído das placas.

As placas caracterizadas continham 8 e 12 % de resina MUF e 15 e 20 % de resina PU. Verificou-se que todas as placas superavam os requisitos de AP, no que diz respeito aos valores de *IB*, *IE*, e *IB* do ensaio de água fervente, todavia, os valores de *RF* eram inferiores aos requisitos de AP.

A principal limitação destas placas diz respeito às elevadas emissões de formaldeído, como resultado da existência de formaldeído livre por reagir contido nas resinas MF e PF, presente nos resíduos. As emissões de formaldeído são mais elevadas quando se utiliza a resina PU como adesivo. Com o aumento do teor de resina MUF diminui as emissões de formaldeído, já com o aumento do teor de resina PU aumenta as emissões de formaldeído.

Terminada a fase de caracterização, procedeu-se ao estudo da redução das emissões de formaldeído, tendo se selecionado a resina MUF para o seguimento do projeto, por obter um melhor desempenho na generalidade dos ensaios e ser economicamente mais viável.

Foram consumadas algumas das possíveis abordagens que visam a redução do teor e emissão de formaldeído. A alteração ao tempo e/ou temperatura de prensagem e/ou a incorporação de captadores de formaldeído, em particular ureia em pó, foram algumas das alterações que se efetuou à placa de referência M6 com 8 % de resina MUF.

O aumento do tempo e da temperatura de prensagem levou a um aumento dos valores de *IB* e a incorporação de captador de ureia levou à diminuição dos valores de *IB*. Concluída as diferentes abordagens é comprovado pelos resultados, que o aumento da temperatura de prensagem é a opção mais viável para reduzir as emissões de formaldeído.

O melhor resultado obtido diz respeito à placa M11 com 16 mm de espessura e uma massa volúmica pretendida de $911 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, que foi prensada a $190 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10 minutos, contém 8 % de resina MUF (massa de sólidos de resina por massa de resíduos secos) e 3 % de sulfato de amónio em relação ao teor de sólidos da resina.

Importa sublinhar a potencialidade deste novo produto ser implementado a nível industrial, em resposta aos resultados promissores alcançados nos ensaios.

6 Avaliação do Trabalho Realizado

6.1 Objetivos Realizados

O principal objetivo definido no início deste projeto foi atingido com sucesso, uma vez que foi aferida e confirmada a viabilidade de obtenção do produto proposto, através da caracterização do mesmo recorrendo a diferentes métodos e ensaios, obtendo-se uma prova conceito. Porém a otimização do procedimento e dos diferentes parâmetros processuais não foi cumprida.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

A principal limitação ao trabalho desenvolvido passou pelo curto intervalo de tempo previsto para a realização da dissertação, à conta da pandemia que se vive hoje em dia, o que não permitiu o aprofundamento necessário de algumas questões, como a otimização do procedimento e dos diferentes parâmetros processuais deste novo produto.

Outra limitação prendeu-se com a qualidade da encolagem realizada, uma vez que ao ser realizada manualmente, pode ter havido erros no processo de encolagem. Assim, esta é a razão primordial para algumas irregularidades dos resultados obtidos. No entanto, é pouco provável que este problema tenha afetado as conclusões finais, já que todos os provetes produzidos sofreram do mesmo tipo de encolagem, pelo que todos os ensaios foram afetados de igual forma.

Por fim, o facto de este tema ser ainda bastante recente, podendo até afirmar-se que não existem conceitos semelhantes a ser estudados na literatura, o que dificultou o arranque inicial por falta de bases ou diretrizes a seguir e por ter conduzido a alguma incerteza aquando da tomada de decisões ao longo do projeto.

No entanto, este trabalho poderá representar uma base para estudos futuros, uma vez que abriu portas numa área ainda por explorar. É por isso importante existir uma continuidade neste estudo, por forma a repetir e validar alguns dos ensaios efetuados, por exemplo os ensaios mecânicos, de modo a garantir que as conclusões retiradas vão ao encontro com o que se verifica experimentalmente e proceder a otimizações para redução de custos de produção.

6.3 Apreciação Final

O balanço de todo o trabalho desenvolvido foi bastante positivo, tanto a nível profissional como pessoal, uma vez que permitiu não só um primeiro contacto com a indústria e o ambiente empresarial, mas também um ganho de autonomia e responsabilidade que só este tipo de projetos pode fornecer. O facto de também se tratar de um projeto novo, cujo tema nunca tinha sido abordado, foi um estímulo e um desafio maior, que contribuíram para aumentar o interesse pela área de investigação.

7 Referências

- [1] - Sonae Indústria, 2019. “História”
Disponível em: <https://www.sonaeindustria.com/pt/sonae-industria/historia> (acedido a 28 de fevereiro de 2020)
- [2] - SURFORMA, 2018. "SURFORMA®: o melhor da tradição e da inovação".
Disponível em: <https://www.surforma.com/pt/empresa/> (acedido a 29 de fevereiro de 2020)
- [3] - Figueiredo, A., et al. (2011). "Structure–Surface Property Relationships of Kraft Papers: Implication on Impregnation with Phenol–Formaldehyde Resin." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **50**.
- [4] - Henriques, A., et al. (2017). "1. Introduction of advanced functionalities in laminates for wood-based panels: surface quality evaluation" *Materials, Manufacturing and Engineering* **1-32**.
- [5] - EN 438-1. "High-pressure decorative laminates (HPL) - Sheets based on thermosetting resins (usually called laminates) - Part 1: Introduction and general information" 2016.
- [6] - Power, G. E. and J. H. Dumbleton (1972). "Wear behavior of high-pressure melamine-formaldehyde laminates." *Wear* **19**(4): 391-398.
- [7] - Magina, S., et al. (2016). "High Pressure Laminates with Antimicrobial Properties." *Materials* **9**.
- [8] - PORTOPAL, 2020. "Produtos derivados da madeira". Disponível em: <https://portopal.pai.pt/produtos-derivados-da-madeira> (acedido a 6 de Março de 2020)
- [9] - RESCO, 2019. "Compact Laminate". Disponível em: <https://resco.co.nz/compact-laminate/> (acedido a 6 de Março de 2020)
- [10] - Thébault, M., et al. (2017). "Factors Influencing the Processing and Technological Properties of Laminates based on Phenolic Resin Impregnated Papers." *European Journal of Wood and Wood Products*.
- [11] - Melo, Nuno. 2011. “Manual de operação e processo para a produção de laminados na Sonae Indústria de Revestimentos”. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto.
- [12] - Gonçalves, Luís. 2018. “Otimização de compactos HPL usando borracha reciclada”. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto.
- [13] - Almeida, Margarida. 2013. “Avaliação da cura das resinas dos papéis impregnados de segunda geração”. Dissertação de Mestrado, Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu, Instituto Politécnico de Viseu.
- [14] - Pilato, L. (2010). *Phenolic Resins: A Century of Progress*.
- [15] - Zhao, L.-f., et al. (2011). "State of research and trends in development of wood adhesives." *Forestry Studies in China* **13**.

- [16] - Kamo, N., et al. (2007). "Condensation reactions of phenolic resins. VI. Dependence of the molecular association of 2,4,6-trihydroxymethylphenol on the concentration in an aqueous alkaline medium." *Journal of Applied Polymer Science - J APPL POLYM SCI* **103**: 2849-2854.
- [17] - Borges, Sandro. 2004. "Síntese e Caracterização de Resinas Fenólicas Líquidas do Tipo Novolaca Aplicáveis no Processo de Pultrusão". Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande Sul.
- [18] - CEFET-MG. "Síntese de um Polímero Termofixo" Disponível em: http://sistemas.timoteo.cefetmg.br/nos/_media/bd:roteiro:quimica:polimero_termofixo_05_2019.pdf (acedido a 25 de Março de 2020)
- [19] - Paiva, Nádia. 2015. "Development of resins with very low formaldehyde emissions", Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto.
- [20] - Ratna, Debdatta. (2010). *Handbook of Thermoset Resins*
- [21] - Paiva, N. T., et al. (2014). "Development of phenol-formaldehyde resin with low formaldehyde emissions that respects LEED certification." *International Wood Products Journal* **5**(3): 161-167.
- [22] - Pizzi, A. P. (2003). "Melamine-Formaldehyde Adhesives." Pizzi and Mittal 2003.
- [23] - Ambrose, D., et al. (2013). "Melamine formaldehyde: Curing studies and reaction mechanism." *Polymer Journal* **45**: 413-419.
- [24] - Lan, P., et al. (2019). "Production of Melamine Formaldehyde Resins Used in Impregnation by Incorporation of Ethylene Glycol and Caprolactam with High Flexibility, Storage Stability, and Low Formaldehyde Content." 2019 **14**(4): 12 %J BioResources.
- [25] - Lei, H. and C. E. Frazier (2015). "Curing behavior of melamine-urea-formaldehyde (MUF) resin adhesive." *International Journal of Adhesion and Adhesives* **62**: 40-44.
- [26] - Gonçalves, M., et al. (2019). "Chemical composition of melamine-urea-formaldehyde (MUF) resins assessed by near-infrared (NIR) spectroscopy." *International Journal of Adhesion and Adhesives* **93**: 102327.
- [27] - Kandelbauer, A., et al. (2009). "Model-free kinetic analysis of melamine-formaldehyde resin cure." *Chemical Engineering Journal* **152**(2): 556-565.
- [28] - Norliza, Ishak (2012). "*Formulation of melamine urea formaldehyde (MUF) resin by using various types of filler*". Faculty of Chemical Engineering and Natural Resources, Universiti Malaysia Pahang.
- [29] - Likozar, B., et al. (2011). "Curing kinetics study of melamine-urea-formaldehyde resin." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **109**: 1-10.
- [30] - Anisuzzaman, S. M., et al. (2014). "The Performance of Melamine Urea Formaldehyde (MUF) Based Particleboard with Wheat Flour as Filler." *Jurnal Teknologi* **68**.
- [31] - Magnusson, A. (2015). "Synthesis of New MUF Resins and Analysis of the Curing in the Glue Joint". Degree Project in Surface Coating Technology, KF 207 X Nacka, Sweden 2015.

- [32] - Bono, A., et al. (2003). "Melamine-Urea-Formaldehyde (MUF) Resin: The Effect of the Number of Reaction Stages and Mole Ratio on Resin Properties." *Jurnal Teknologi* **38**.
- [33] - Costa, N. A., et al. (2014). "Formaldehyde emission in wood based panels: effect of curing reactions." *International Wood Products Journal* 5(3): 146-150.
- [34] - Melo, J. S. S. d., et al. (2004). *Química de polímeros: contribuições portuguesas*. Coimbra, Imprensa da Universidade de Coimbra.
- [35] - Sonnenschein, M. (2014). *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*.
- [36] - Sharmin, E. and F. Zafar (2012). *Polyurethane: An Introduction*.
- [37] - Coutinho, F.M.B. and Delpech, M.C. (1999). "Poliuretanos como materiais de revestimento de superfície". *Polímeros*, 9(1), 41-48.
- [38] - Ribeiro, Cristina. 2010. "Reciclagem química de espumas de poliuretano". Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
- [39] - Vinhas, Ana. 2017. "Desenvolvimento de Painéis de Material Reciclado Revestidos Com Laminado de Alta Pressão". Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto.
- [40] - Monteiro, Gonçalo. 2014. "Desenvolvimento de pré-polímero para espumas monocomponente de poliuretano". Dissertação de Mestrado, Lisboa: Técnico Lisboa.
- [41] - Clemente, M., et al. (2014). "Desenvolvimento de tecnologia de pré-polímeros na síntese de poliuretanos empregados em combustíveis sólidos". *Química Nova*, 37(6), 982-988.
- [42] - DocPlayer. "PRÉ-POLÍMEROS DE PU DE ALTA FUNCIONALIDADE A PARTIR DE POLIÉTER DIOL" Disponível em: <https://docplayer.com.br/40046711-Pre-polimeros-de-pu-de-alta-funcionalidade-a-partir-de-polieter-diol.html> (acedido a 18 de Abril de 2020)
- [43] - IARC (2006). "IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans". Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert Butoxy-2-propanol (88). Lyon: International Agency for Research on Cancer.
- [44] - Carvalho, L., et al. (2012). Formaldehyde Emissions from Wood-Based Panels -Testing Methods and Industrial Perspectives.
- [45] - Gonçalves F.G., Lelis R.C.C. e Andrade W.S.P. (2017). *Engenharia MADEIREIRA: pesquisa e produção*
- [46] - Alpar, T. and A. Winkler (2006). "Recycling of Impregnated Décor Paper in Particleboard." *Acta Silvatica & Lignaria Hungarica* **2**.
- [47] - Fur, X., et al. (2004). "Recycling melamine-impregnated paper waste as board adhesives." *Holz als Roh- und Werkstoff* **62**: 419-423.
- [48] - Basboga, I., et al. (2017). "Different Types of Waste Melamine Impregnated Paper (MIP) in Particleboard Manufacturing." *ProLigno* **13**: 27-31.
- [49] - Donmez Cavdar, A., et al. (2013). "Effect of waste melamine impregnated paper on properties of oriented strand board." *Materials & design* **51**.

- [50] - Rocco Lahr, F., et al. (2012). "Addition of impregnated paper residue to produce MDP wood panel: example of solid waste recycling." *International Journal of Materials Engineering* 2: 75.
- [51] - Martins, J., et al. (2015). "A New Methodology to Evaluate the Cure of Resin-Impregnated Paper for HPL." *Journal of Adhesion* 91.
- [52] - Humphrey, P.E., 2009. Outline Standard for Adhesion Dynamics Evaluation Employing the ABES (Automated Bonding Evaluation System) Technique. *International Conference on Wood Adhesives Proceedings*.
- [53] - Martins, J., et al. (2013). "Adhesive bond strength development evaluation using ABES in different lignocellulosic materials." *International Journal of Adhesion and Adhesives* 47.
- [54] - Costa, N., et al. (2013). "Evaluation of Bonding Performance of Amino Polymers Using ABES." *The Journal of Adhesion* 90.
- [55] - Almeida, Ana. 2016. "DESENVOLVIMENTO DE RESINAS MELAMINAUREIA-FORMALDEÍDO FLEXÍVEIS PARA A PRODUÇÃO DE PAINÉIS DE AGLOMERADO DE CORTIÇA". Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto.
- [56] - Costa, N., et al. (2012). "Alternative to latent catalysts for curing UF resins used in the production of low formaldehyde emission wood-based panels." *International Journal of Adhesion and Adhesives* 33: 56-60.

Anexo A - Ficha técnica da Flexpur 805

Flexpur 805



FICHA TÉCNICA

DATA : JANEIRO 2014

REVISÃO: 00

DESCRIÇÃO

O Flexpur 805 é um pré-polímero de poliuretano resultante da reacção entre polióis e diisocianato de difenilmetano (MDI). Apresenta-se como um líquido castanho, transparente e sem materiais em suspensão.

APLICAÇÕES

O Flexpur 805 é destinado à produção de placas de aglomerado de borracha pelo processo de moldação.

Para a produção dos aglomerados, recomenda-se a utilização de 6 a 10 kg de Flexpur 805 por 100 kg de borracha, dependendo do tamanho e qualidade do granulado.

Para facilitar o processo de secagem da cola, pode-se adicionar água sob a forma de spray ao granulado ou proceder à injeção de vapor no interior do molde.

A temperatura do produto influencia significativamente a sua viscosidade pelo que, no momento da utilização, deverá situar-se entre 20 e 30°C, para que a mistura com o granulado seja eficiente.

ESPECIFICAÇÕES

Parâmetro	Valor
Viscosidade a 25°C [cP]	800 – 1050
Teor em NCO [%]	8,0 – 10,0

CARACTERÍSTICAS TÍPICAS

Parâmetro	Valor
Teor em sólidos [%]	> 98

Flexpur 805



FICHA TÉCNICA

DATA : JANEIRO 2014

REVISÃO: 00

ARMAZENAMENTO

O Flexpur 805 deve ser armazenado nos recipientes originais ao abrigo de humidade e da luz solar directa. Sob condições de armazenamento adequadas e quando conservado nas embalagens originais seladas, a qualidade do produto é assegurada por um período de 6 meses. A temperatura de armazenamento deverá ser mantida entre os 15 e os 30°C. Sob temperaturas muito baixas, a viscosidade aumenta significativamente, o que poderá provocar dificuldades de processamento.

Consultar a ficha de dados de segurança para informação detalhada acerca do manuseamento, armazenamento e eliminação do produto.

MANUSEAMENTO

Manusear o produto em locais com boas condições de ventilação e/ou com extracção de ar, principalmente quando usado a temperaturas elevadas. Respeitar sempre as boas práticas relativas à Higiene e Segurança durante o manuseamento de produtos químicos. Evitar o contacto com os olhos e a inalação de vapores. Evitar o contacto prolongado ou repetido com a pele. Antes de utilizar o produto, consultar a ficha de segurança para informação detalhada sobre Higiene, Segurança e Saúde relacionada com o Flexpur 805.

EMBALAGEM

O Flexpur 805 pode ser fornecido em tambores de 225kg ou em contentores plásticos de 1000 kg.

Anexo B - Ficha técnica da R4N10

EuroResinas

ESPECIFICAÇÃO (ESPECIFICACIÓN / SPECIFICATION)	
CÓDIGO (CÓDIGO/CODE): QQL0400538 DESIGNAÇÃO COMERCIAL (DESIGNACIÓN COMERCIAL/COMERCIAL DENOMINATION): R4N10	
1. TIPO (TIPO/TYPE) Resina de Melamina e ureia em solução aquosa. (Resina de melamina y urea en disolución acuosa / Melamine Urea resin in water solution).	
2. APLICAÇÕES (APLICACIONES / APPLICATIONS) Fabrico de aglomerado de partículas e fibras de madeira resistente à humidade. (Fabricación de aglomerado de partículas y fibras de madera resistente a la humedad / Moisture resistant Particleboard and MDF production)	
3. ESPECIFICAÇÕES (ESPECIFICACIONES / SPECIFICATIONS) Aspecto (Aspecto / Appearance) - Branco leitoso. (Blanco lechoso / Pure white) pH (Mét. I-05-002) – 8.5 – 10.0 Viscosidade (Viscosidad / Viscosity) (Mét. I-05-004) - 150 - 300 mPa.s Reatividade (Reactividad / Reactivity) (Mét. I-03-004) - 60 - 100 seg Teor em sólidos (Contenido en sólidos / Solid content) (Mét. I-03-016)(2g/3h/120°C) - 63 - 65%	
4. CARACTERÍSTICAS INDICATIVAS (CARACTERÍSTICAS INDICATIVAS / INDICATIVE CHARACTERISTICS): Densidade (Densidad / Density) (Met. I-05-001) - 1,270 - 1,290 Tempo de armazenagem (Tiempo de almacenamiento / Storage condition) (25°C) - Mínimo 15 dias (15 días mínimo / 15 days minimum)	

Anexo C - Equipamentos



Figura 35 - Moinho de corte SM300 da Retsch.



Figura 36 - Agitador de Peneiros AS 200 control da Retsch.

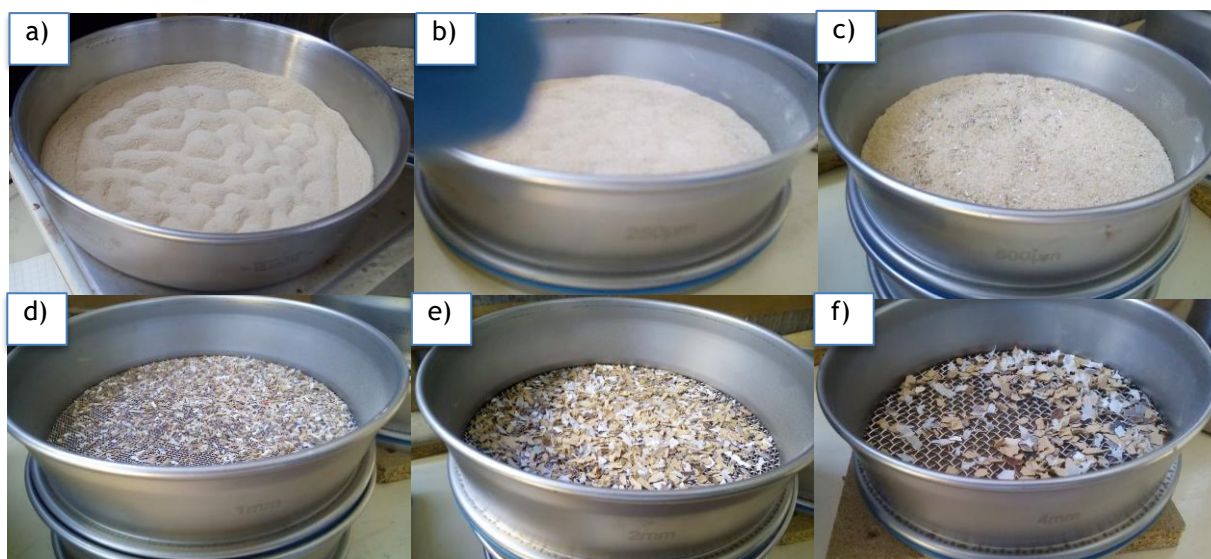


Figura 37 - Aspecto dos resíduos depois de peneirados.

a) prato; peneiros com abertura de b) 250 µm; c) 500 µm; d) 1 mm; e) 2 mm e f) 4 mm



Figura 39 - Prensa do IPV.



Figura 38 - Prensa da UPTEC.



Figura 40 - Equipamento usado no ensaio de tração perpendicular.

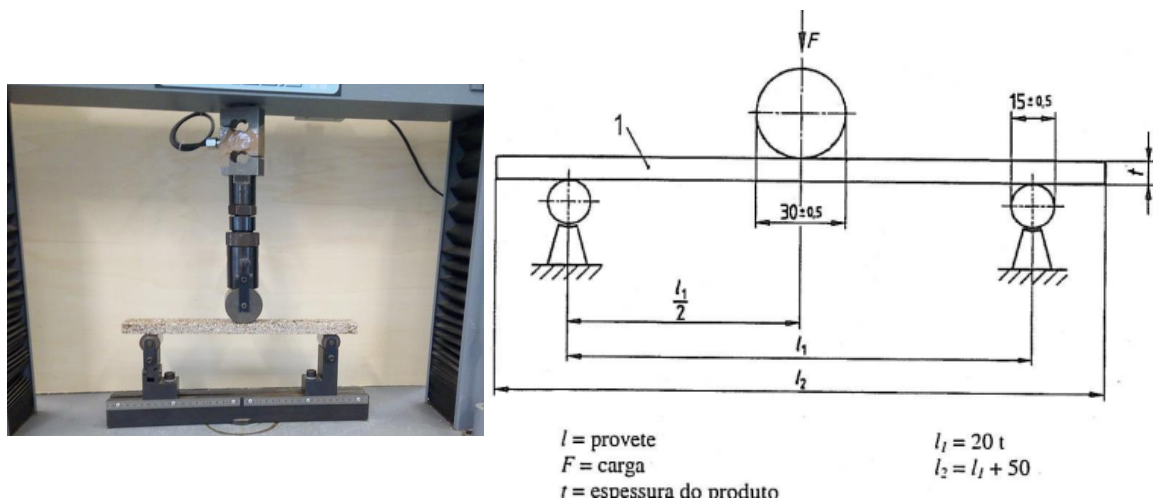


Figura 41 - Ensaio de resistência à flexão e diagrama esquemático com dimensões em mm.



Figura 42 - Perforadores utilizados no método do perforador.

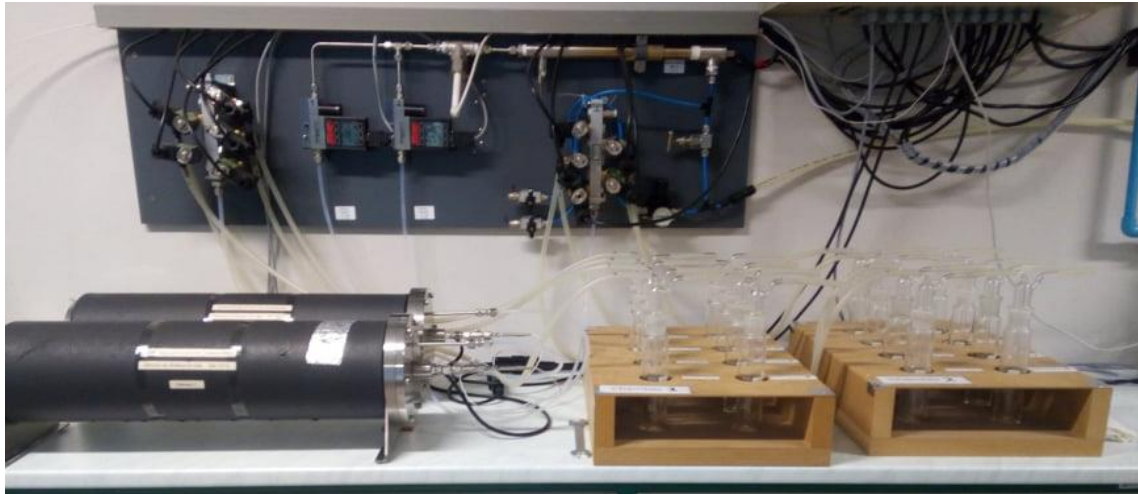


Figura 43 - Câmaras e frascos de recolha utilizados no método da análise do gás.

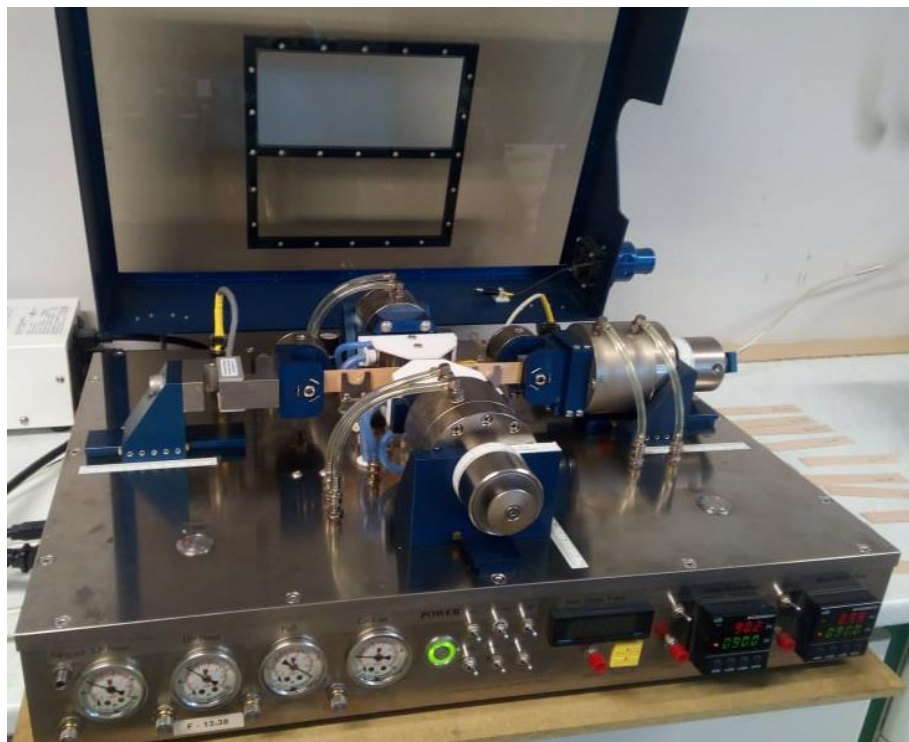


Figura 44 - Equipamento ABES.

Anexo D - Resultados obtidos para os ensaios de IB e MV

Tabela 10 - Valores de MV, IB e respetiva zona de fratura dos provetes analisados.

Designação das Placas	Designação dos Provetes	MV /kg·m ⁻³	IB / N·mm ⁻²	Zona de Rutura
P1	P1_1	967	0,72	Meio
	P1_2	900	0,53	Meio
P2	P2_1	781	0,10	Meio
	P2_2	850	0,15	Meio
	P2_3	776	0,11	Meio
P3	P3_4	946	0,47	Meio
	P3_5	990	0,44	Meio
	P3_6	928	0,36	Superfície**
P4	P4_4	1029	0,94	Meio
	P4_5	1018	1,15	Meio
	P4_6	1013	1,12	Meio
P5	P5_4	1040	1,1	Meio
	P5_5	1036	1,22	Meio
	P5_6	1033	1,06	Meio
M1	M1_4	1080	1,40	Meio
	M1_6	1078	1,32	Meio
	M1_7	1057	1,62	Meio
	M1_9	1048	1,36	Meio
M2	M2_1	1017*	1,27	Meio
	M2_2		1,38	Meio
	M2_3		1,30	Meio
M3	M3_4	964	0,38	Meio
	M3_5	1003	0,47	Meio
	M3_6	991	0,44	Meio
M4	M4_4	997	0,92	Superfície**
	M4_5	1038	1,14	Meio
	M4_6	1009	1,07	Meio

* Valor representativo da densidade da placa, ao invés da densidade dos provetes individualmente, erro do operador.

** Provette não contabilizada para o cálculo da média dos valores de IB.

Anexo E - Resultados obtidos para o ensaio de imersão em água

Tabela 11 - Valores de variação de massa e espessura dos provetes analisados, relativos ao ensaio de imersão em água.

Designação das Placas	Designação dos Provetes	<i>M</i> / %	<i>IE</i> / %
P1	P1_2	24,4	5,3
P2	P2_7	44,8	19,2
	P2_8	43,7	19,6
	P2_9	45,4	18,2
P3	P3_1	38,4	17,8
	P3_2	35,9	16,6
	P3_3	38,7	15,5
P4	P4_1	20,9	7,2
	P4_2	24,9	7,1
	P4_3	24,1	7,1
P5	P5_1	16,3	7,7
	P5_2	16,2	8,5
	P5_3	19,8	8,9
M1	P1_5	9,8	1,2
M2	P2_4	18,2	7,4
	P2_5	18,3	7,9
	P2_6	18,6	7,8
M3	P3_1	35,6	12,5
	P3_2	25,8	12,1
	P3_3	40,6	13,4
M4	P4_1	19,0	9,3
	P4_2	12,3	7,7
	P4_3	19,4	9,3

Anexo F - Resultados obtidos para o ensaio de água em ebulição

Tabela 12 - Valores de variação de massa e espessura dos provetes analisados, relativos ao ensaio de água em ebulição.

Designação das Placas	Designação dos Provetes	<i>M</i> / %	<i>IE</i> / %
P1	M1_4	24,8	13,1
P2	M2_4	41,5	30,2
	M2_5	50,1	30,5
	M2_6	42,0	31,4
P3	M3_7	34,6	26,8
	M3_8	35,8	26,7
	M3_9	36,4	26,4
P4	M4_7	25,2	15,4
	M4_8	24,8	15,7
	M4_9	25,1	15,8
P5	M5_7	25,8	14,3
	M5_8	26,0	15,2
	M5_9	26,4	15,1
M1	M1_1	26,6	10,7
	M1_2	25,3	10,0
	M1_3	25,9	9,8
M2	M2_7	25,8	17,5
	M2_8	25,7	19,3
	M2_9	25,8	17,6
M3	M3_7	34,1	28,1
	M3_8	34,2	28,0
	M3_9	34,5	28,8
M4	M4_7	26,5	17,0
	M4_8	26,5	15,8
	M4_9	26,8	15,1

Anexo G - Limites de Emissão de Formaldeído

Tabela 13 - Valores limite de emissão de formaldeído e teor de formaldeído, consoante o método de teste aplicado.

Região	Norma Padrão	Método de Teste	Classe da Placa	Tipo de Placa	Valor Limite
Europa	EN13986	Perforador	E2	PB, OSB e MDF (não revestido)	$8 < \text{mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ de placa seca ≤ 30
		Análise de Gás		PW, SWP e LVL (não revestido) PW, PB, OSB, MDF, LVL (e outros) revestido	$3,5 < \text{mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \leq 8$
		Perforador	E1	PB, OSB e MDF (não revestido)	$\leq 8 \text{ mg} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ de placa seca
		Análise de Gás		PW, SWP e LVL (não revestido) PW, PB, OSB, MDF, LVL (e outros) revestido	$\leq 3,5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$