

Luís Manuel Pereira Santos

Análise da Problemática das Emissões de Formaldeído a partir do Aglomerado de Partículas de Madeira

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, orientada pela Professora Doutora Margarida Maria João de Quina e pelo Professor Doutor Jorge Manuel dos Santos Rocha e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Julho 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Jorge Rocha e à Professora Doutora Margarida Quina, meus orientadores académicos, pelo acompanhamento inexcelente e pelos ensinamentos, sem os quais não teria sido possível a concretização deste trabalho.

À Professora Doutora Luísa Hora de Carvalho pela bibliografia que gentilmente me disponibilizou.

A Loris Zanasi, Lieven Tarras e Joachim Langels, por terem permitido a utilização de fotografias e diagramas de equipamentos fabricados nas suas empresas e a todos os outros colegas e amigos que contribuíram, de forma direta ou indireta, para a elaboração deste projeto.

Em especial, à minha esposa e ao meu filho, com carinho, pelo apoio e compreensão demonstrados.

RESUMO

O aglomerado de partículas de madeira é um produto com vasta aplicação nas indústrias da construção civil e do fabrico de mobiliário, porque possui algumas vantagens sobre a utilização direta da madeira, nomeadamente menor custo e aumento de eficiência da exploração florestal. De facto, a utilização de reciclados de madeira como matéria-prima confere a este produto uma pegada ecológica bastante favorável.

Contudo, durante a produção de aglomerado, são utilizados agentes adesivos para promover a ligação das partículas de madeira umas às outras, sendo os mais utilizados as resinas sintéticas à base de formaldeído, nomeadamente resinas ureia-formaldeído (UF), melamina-ureia-formaldeído (MUF) e fenol-formaldeído (PF). Consequentemente, as placas de aglomerado quando transformadas e aplicadas em habitações podem emitir formaldeído livre que não reagiu durante a produção e ficou dissolvido na humidade das placas ou retido na sua estrutura, e formaldeído resultante de um processo de hidrólise lenta.

Por outro lado, a consciencialização pública dos riscos associados à exposição a ar não saudável tem aumentado e, apesar da Organização Mundial de Saúde manter o limiar de curta e longa duração de exposição ao formaldeído em $0,1 \text{ mg/m}^3$, várias organizações pressionam a nível internacional ou de Estado, no sentido de serem definidos valores guia mais exigentes.

Neste contexto, foram objetivos desta dissertação analisar o comportamento das várias classes normalizadas de aglomerado em relação às emissões de formaldeído e reunir estudos científicos que apontem novos caminhos para a produção de aglomerado com emissões de formaldeído idênticas às da madeira. A metodologia utilizada consistiu na pesquisa de publicações científicas e na análise comparativa dos pontos fortes, pontos fracos, oportunidades e ameaças (SWOT) associadas aos adesivos utilizados industrialmente e às hipóteses investigadas. Concluiu-se que as novas abordagens para reduzir o nível de emissões de formaldeído das placas não podem restringir-se à redução da razão molar do formaldeído, durante o fabrico das resinas. Outras alternativas devem ser testadas, tais como a adição de captadores de formaldeído, a combinação de resinas à base de formaldeído com outros adesivos sintéticos e a utilização de resinas naturais. Estas opções devem sempre ser complementadas por alteração das variáveis do processo de fabrico do aglomerado.

Palavras-chave: *Aglomerado de partículas de madeira, emissões gasosas, formaldeído, qualidade do ar interior, resinas UF.*

ABSTRACT

Wood-based chipboard has a wide application in the construction and furniture manufacturing industries, because it brings some advantages over the direct use of wood, including lower cost and high efficiency on forestry exploitation. The use of recycled wood as raw material gives this product a very favorable carbon footprint.

During the production of particleboard (PB), adhesive agents are used to promote wood particles bonding. The most common adhesive agents are formaldehyde based synthetic resins, namely urea-formaldehyde (UF), melamine-urea-formaldehyde (MUF) and phenol-formaldehyde (PF). Consequently, PB applications can be significant indoor formaldehyde emission sources. Origins of emissions are the non-reacted free formaldehyde dissolved on the moisture of the boards or trapped in their structure, as well as the process of slow hydrolysis of weakly bonded formaldehyde.

On the other hand, public awareness to the risks associated with exposure to unhealthy air has increased. In despite of World Health Organization continue to recommend a threshold for short and long term exposure to formaldehyde of 0.1 mg/m^3 , several organizations are making pressure at international or at State level, in order to be legislated more stringent guide values.

In this context, the objectives of this thesis were to analyse the behavior of several PB classes regarding to formaldehyde emissions and gather scientific studies that point out new ways for production of this material with very low formaldehyde emissions, similar to those of wood. The methodology used consisted in collect scientific publications and apply a comparative analysis of the strengths, weaknesses, opportunities and threats (SWOT) associated to the adhesives under industrial utilization and to the lecture investigated hypotheses. It was concluded that new approaches to reduce the PB emissions of formaldehyde can not be restricted to the reduction of formaldehyde molar ratio, during the manufacture of resins. Other alternatives should be tested, such as the addition of formaldehyde scavengers, the combination of formaldehyde based resins with other type of synthetic adhesives and the use of natural resins. These options must be always complemented with adjustments on PB manufacturing process variables.

Keywords: *Formaldehyde, gaseous emissions, indoor air quality, particleboard, UF resins.*

«**T**oda a teoria deve ser feita para poder ser posta em prática, e toda a prática deve obedecer a uma teoria. Só os espíritos superficiais desligam a teoria da prática, não olhando a que a teoria não é senão uma teoria da prática, e a prática não é senão a prática de uma teoria. Quem não sabe nada de um assunto, e consegue alguma coisa nele por sorte ou acaso, chama “teórico” a quem sabe mais e, por igual acaso, consegue menos. Quem sabe, mas não sabe aplicar - isto é, quem afinal não sabe, porque não saber aplicar é uma maneira de não saber -, tem rancor a quem aplica por instinto, isto é, sem saber que realmente sabe. Mas, em ambos os casos, para o homem são de espírito e equilibrado de inteligência, há uma separação abusiva. Na vida superior a teoria e a prática complementam-se. Foram feitas uma para a outra.»

Fernando Pessoa

ÍNDICE

Lista de Tabelas

Lista de Figuras

Lista de Anexos

Notação e Glossário

| | |
|--|----|
| 1- Introdução | 1 |
| 1.1- Enquadramento do projeto | 1 |
| 1.2- Objetivos e contributos..... | 2 |
| 1.3- Organização do trabalho..... | 2 |
| 2- Propriedades, utilização e mercados das placas de aglomerado | 5 |
| 2.1- Propriedades..... | 5 |
| 2.2- Utilização | 8 |
| 2.3- Mercados..... | 9 |
| 3- Matérias-primas | 11 |
| 3.1- Madeira e materiais lignocelulósicos | 11 |
| 3.1.1- Madeira proveniente de abate de floresta (rolaria)..... | 11 |
| 3.1.2- Resíduos florestais..... | 11 |
| 3.1.3- Madeira residual | 12 |
| 3.1.4- Reciclados | 12 |
| 3.1.5- Outros..... | 12 |
| 3.2- Adesivos sintéticos..... | 12 |
| 3.2.1- Resinas ureia-formaldeído..... | 13 |
| 3.2.2- Resinas melamina-ureia-formaldeído..... | 15 |
| 3.2.3- Resinas fenol-formaldeído | 16 |
| 3.2.4- Difenilmetano diisocianato polimérico (pMDI) | 17 |
| 3.3- Aditivos..... | 18 |
| 4- Processo de fabrico | 19 |
| 4.1- Preparação de partículas..... | 19 |
| 4.2- Secagem | 19 |
| 4.3- Separação granulométrica | 20 |
| 4.4- Aplicação do agente adesivo..... | 21 |
| 4.5- Formação..... | 21 |
| 4.6- Prensagem | 22 |
| 4.7- Acabamento e corte..... | 23 |
| 5- Testes laboratoriais e requisitos do aglomerado | 25 |

| | |
|---|-----------|
| 5.1- Resistência à flexão e módulo de elasticidade em flexão..... | 25 |
| 5.2- Inchamento em espessura..... | 26 |
| 5.3- Resistência à tração..... | 26 |
| 5.4- Resistência ao arranque da camada superficial..... | 27 |
| 5.5- Teste cíclico de resistência à humidade..... | 27 |
| 5.6- Teor de humidade e massa volúmica..... | 28 |
| 5.7- Outras propriedades..... | 28 |
| 5.8- Plano de corte..... | 28 |
| 5.9- Requisitos associados ao diferentes tipos de aglomerado..... | 28 |
| 6- Emissões de formaldeído e qualidade do ar interior (residencial)..... | 29 |
| 6.1- Propriedades do formaldeído..... | 29 |
| 6.2- Toxicidade..... | 29 |
| 6.3- Fontes de emissão de formaldeído para o meio ambiente..... | 31 |
| 6.3.1- Biogénese..... | 32 |
| 6.3.2- Antropogénese..... | 32 |
| 6.4- Painéis de aglomerado: emissões de formaldeído durante o fabrico e vida útil..... | 33 |
| 6.5- Requisitos de qualidade do ar interior..... | 33 |
| 6.5.1- Valores guia..... | 34 |
| 6.5.2- Valores alvo..... | 34 |
| 6.6- Legislação e valores guia para o formaldeído no ar interior..... | 35 |
| 6.7- Métodos de determinação da concentração de formaldeído no ar interior..... | 37 |
| 6.7.1- Método do ácido cromotrópico..... | 37 |
| 6.7.2- Método da acetilacetona..... | 38 |
| 6.7.3- Método da 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH)..... | 39 |
| 7- Classes de aglomerado e valores limite de emissão..... | 41 |
| 7.1- Métodos de teste para determinação de formaldeído em painéis de aglomerado..... | 41 |
| 7.1.1- Métodos de câmara..... | 41 |
| 7.1.2- Método da análise de gás..... | 44 |
| 7.1.3- Método do frasco..... | 45 |
| 7.1.4- Método do exsicador..... | 46 |
| 7.1.5- Método de extração..... | 47 |
| 7.1.6- Critérios de utilização dos métodos de teste..... | 48 |
| 7.2- Classes de aglomerado por referencial normativo e região geográfica..... | 49 |
| 7.2.1- Europa..... | 49 |
| 7.2.2- Estados Unidos..... | 50 |
| 7.2.3- Japão..... | 51 |
| 7.2.4- Síntese..... | 51 |
| 7.3- Correlações empíricas entre resultados obtidos por diferentes métodos de teste..... | 51 |
| 7.3.1- Correlações entre resultados obtidos pelos métodos de teste europeus normalizados..... | 52 |
| 7.3.2- Correlações entre resultados obtidos por métodos de teste referência nos diferentes continentes..... | 52 |
| 7.4- Comparação entre classes de aglomerado de referenciais normativos diferentes..... | 53 |
| 8- Abordagens para redução das emissões de formaldeído..... | 55 |
| 8.1- Influência da espécie de madeira..... | 56 |
| 8.2- Influência da incorporação de reciclados..... | 56 |

| | |
|---|-----------|
| 8.3- Adesivos naturais | 56 |
| 8.3.1- Adesivos à base de tanino | 57 |
| 8.3.2- Adesivos à base de amido | 58 |
| 8.3.3- Adesivos à base de lignina | 59 |
| 8.4- Captadores de formaldeído | 61 |
| 8.5- Análise SWOT para as abordagens de redução das emissões de formaldeído | 62 |
| 9- Conclusões..... | 66 |
| 10-Referências | 68 |

Anexos

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1 - Anatomia da madeira e propriedades físico-mecânicas | 7 |
| Tabela 2.2 - Comparação de propriedades entre a madeira sólida e o aglomerado | 8 |
| Tabela 6.1 - Caracterização e propriedades do formaldeído | 29 |
| Tabela 6.2 - Efeitos causados pela exposição ao formaldeído | 30 |
| Tabela 6.3 - Classificação de substâncias com potencial carcinogéneo..... | 31 |
| Tabela 6.4 - Valores guia para o formaldeído no ar interior | 35 |
| Tabela 6.5 - Métodos de determinação da concentração de formaldeído no ar interior | 37 |
| Tabela 7.1 - Testes para determinação de formaldeído em placas | 41 |
| Tabela 7.2 - Condições de teste e amostragem do ar em métodos de câmara..... | 43 |
| Tabela 7.3 - Classes de aglomerado e valores limite de formaldeído: Europa..... | 50 |
| Tabela 7.4 - Classes de aglomerado e valores limite de formaldeído: Estados Unidos | 50 |
| Tabela 7.5 - Classes de aglomerado e valores limite de formaldeído: Japão | 51 |
| Tabela 7.6 - Correlações entre métodos de teste europeus..... | 52 |
| Tabela 7.7 - Correlações entre métodos de teste referência nos diferentes continentes/países | 52 |
| Tabela 7.8 - Valores limite estimados para classes de diferentes referenciais normativos | 53 |
| Tabela 8.1 - Teor e emissão de formaldeído da madeira e do aglomerado | 55 |
| Tabela 8.2 - Análise SWOT das abordagens pesquisadas..... | 64 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 - Eixo longitudinal, radial e tangencial e indexação ao tronco | 6 |
| Figura 2.2 - Secção longitudinal e radial de <i>Pinus pinaster</i> | 7 |
| Figura 2.3 - Aplicações do aglomerado de partículas de madeira na EU-27 | 9 |
| Figura 2.4 - Balanço global de transações de aglomerado de partículas em 2013 | 10 |
| Figura 3.1 - Matérias-primas da resina ureia-formaldeído | 13 |
| Figura 3.2 - Metilolação e formação de (mono-, di- e tri-) metilolureias..... | 13 |
| Figura 3.3 - Condensação de resinas UF | 14 |
| Figura 3.4 - Metilolação e formação de (mono-, ...,hexa-) metilolmelaminas | 15 |
| Figura 3.5 - Condensação das metilolmelaminas | 16 |
| Figura 3.6 - Formação de mono- a tri-hidroximetilfenol em meio básico | 16 |
| Figura 3.7 - Produto da condensação de moléculas de hidroximetilfenol..... | 17 |
| Figura 3.8 - Síntese do pMDI | 18 |
| Figura 5.1 - Ensaio de resistência à flexão e diagrama esquemático | 25 |
| Figura 5.2 - Ensaio de resistência à tração e diagrama esquemático..... | 26 |
| Figura 6.1 - Ligações químicas e resistência à hidrólise | 33 |
| Figura 6.2 - Tendência dos valores guia para formaldeído no ar interior | 36 |
| Figura 6.3 - Reação do formaldeído com o ácido cromotrópico | 37 |
| Figura 6.4 - Reação do formaldeído com a acetilacetona..... | 38 |
| Figura 6.5 - Reação do formaldeído com a DNPH em meio ácido | 39 |
| Figura 7.1 - Método de câmara..... | 42 |
| Figura 7.2 - Método da análise de gás | 44 |
| Figura 7.3 - Método do frasco | 45 |
| Figura 7.4 - Diagrama esquemático do exsiccador | 46 |
| Figura 7.5 - Método de extração..... | 48 |
| Figura 8.1 - Formação de composto aduto na ausência de iões amónio | 62 |

LISTA DE ANEXOS

- Anexo I - Esquema geral do processo de fabrico de aglomerado
- Anexo II - Preparação de partículas
- Anexo III - Secagem
- Anexo IV - Separação granulométrica
- Anexo V - Aplicação do agente adesivo
- Anexo VI - Formação
- Anexo VII - Prensagem
- Anexo VIII - Acabamento e corte
- Anexo IX - Comparação dos testes de determinação de formaldeído em placas

NOTAÇÃO E GLOSSÁRIO

| | |
|-----------|---|
| AFFSET | <i>Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail</i> |
| ANSI | <i>American National Standards Institute</i> |
| ASTM | <i>American Society for Testing and Materials</i> |
| CARB | <i>California Air Resources Board</i> |
| CLP | <i>Classification, Labelling and Packaging</i> |
| CEN | <i>Comité Européen de Normalisation</i> |
| DNPH | 2,4-dinitrofenilhidrazina |
| ECHA | <i>European Chemicals Agency</i> |
| EPF | <i>European Panel Federation</i> |
| Formacare | Associação de produtores europeus de formaldeído |
| FSC | <i>Forest Stewardship Council</i> |
| F/U | Razão molar formaldeído/ureia |
| HPLC | Cromatografia líquida de alta pressão (<i>High Pressure Liquid Chromatography</i>) |
| IARC | <i>International Agency for Research on Cancer</i> |
| ISO | <i>International Organization for Standardization</i> |
| JAS | <i>Japanese Agricultural Standards</i> |
| JIS | <i>Japanese Industrial Standards</i> |
| LEED | <i>Leadership in Energy and Environmental Design</i> |
| MDI | Monómero difenilmetano diisocianato |
| MF | Melamina-formaldeído |
| MUF | Melamina-ureia-formaldeído |
| PB | Aglomerado de partículas de madeira (<i>Particleboard</i>) |
| PF | Fenol-formaldeído |
| pMDI | Difenilmetano diisocianato polimérico |
| REACH | <i>Regulation on Registration, Evaluation, Authorisation & Restriction of Chemicals</i> |
| SWOT | <i>Strengths, Weaknesses, Opportunities and Threats</i> |
| TWA | Média ponderada por tempo de exposição (<i>Time Weighted Average</i>) |
| UF | Ureia-formaldeído |
| USGBC | <i>United States Green Building Council</i> |
| UV/Vis | Ultravioleta/Visível |
| WHO | <i>World Health Organization</i> |

1 - INTRODUÇÃO

A indústria do aglomerado de partículas de madeira tem-se desenvolvido em grande parte sustentada por conhecimento empírico, pelo que existe alguma dificuldade em encontrar documentação científica estruturada sobre muitas das vertentes que engloba. Como consequência, a interpretação dos fenómenos físicos e químicos presentes durante a atividade produtiva, traduzidos ou não nas propriedades do produto, envolve frequentemente alguma subjetividade.

1.1 - Enquadramento do projeto

A capacidade de adaptação da indústria de produção de placas de derivados de madeira tem sido notável ao longo do tempo, nomeadamente ao nível da redução das emissões de formaldeído. De facto, entre o início e o final da década de 90 do século XX, a redução das emissões dos painéis compósitos de madeira rondou os 80%. Na década seguinte, outros 50% de redução foram conseguidos sobre o valor atingido em 2000 (Ferra, 2010).

No entanto em 2004, a Agência Internacional de Investigação do Cancro (IARC), concluiu que existiam evidências suficientes relativamente à carcinogenicidade nasofaríngea do formaldeído (*IARC Press Release n° 153*, 2004). Este facto originou uma reclassificação do formaldeído enquanto substância perigosa e uma maior consciencialização pública dos riscos relativos à exposição a ar não saudável.

Apesar da Organização Mundial de Saúde, em 1987, ter fixado o limiar de curta e longa duração de exposição ao formaldeído em $0,1 \text{ mg/m}^3$ (WHO, 1987), várias organizações em diferentes países têm emitido documentação de âmbito nacional, com valores guia mais exigentes para o formaldeído em ar residencial interior. Nos Estados Unidos da América, a organização *California Air Resources Board* (CARB) lidera, desde há muito, o movimento de redução da concentração de formaldeído permitida no ar interior (Salthammer *et al.*, 2010), mas a tendência verificada atualmente é surgirem por todo o mundo propostas de diminuição dos valores limite. Em França por exemplo, a *Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail* (AFFSET) propôs novos valores guia para exposição de longa e curta duração, que se traduzem numa redução dos limites atuais para cerca de metade (AFFSET, 2007).

A indústria da construção civil pressionada por legislação específica, requisitos contratuais e processos de certificação cada vez mais exigentes, começou a trabalhar mais proativamente na conceção dos edifícios e na escolha de materiais com níveis de emissão de formaldeído mínimos, muito próximos daqueles que a madeira exhibe. Esta exigência traduz-se numa oportunidade de negócio para os fabricantes de aglomerado com o produto tecnologicamente mais desenvolvido, ou pelo contrário um fator de exclusão.

1.2 - Objetivos e contributos

As placas de aglomerado, enquanto matérias-primas utilizadas na indústria da construção civil sob a forma de elementos estruturais ou decorativos e no fabrico de mobiliário, estão presentes nas habitações e são agentes com impacto direto na qualidade do ar interior residencial.

O objetivo principal da presente dissertação é a análise do comportamento das diversas classes normalizadas de aglomerado, relativamente às emissões de formaldeído em ar interior, bem como a sistematização de alguns estudos, que apontam novas abordagens para produção de placas com menores emissões de formaldeído, em alguns casos ao nível daquelas que são associadas à madeira natural. Atendendo à importância do tema, esteve sempre presente nesta fase do projeto, uma forte preocupação relacionada com pesquisa de fundamentação científica publicada. Neste contexto, foi também contributo deste trabalho a comparação de pontos fortes, pontos fracos, oportunidades e ameaças (SWOT) associadas, quer aos agentes adesivos atualmente em uso, quer àqueles que não sendo no presente utilizados industrialmente, poderão vir a desempenhar um papel mais relevante, em cenários extremos de eventual proibição da utilização de formaldeído.

Por último, pretendeu-se documentar de forma estruturada as etapas e os princípios tecnológicos básicos do processo de fabrico de aglomerado.

1.3 - Organização do trabalho

A presente dissertação está dividida em nove capítulos. Na introdução faz-se um enquadramento da problemática das emissões de formaldeído associada às placas de aglomerado de partículas de madeira, enquanto matérias-primas utilizadas sob diversas formas na indústria da construção civil. No capítulo 2, é feita uma caracterização das

propriedades das placas de aglomerado que lhes conferem nalguns casos vantagens importantes relativamente à madeira, são enumeradas as principais aplicações do aglomerado e introduzem-se os maiores mercados mundiais deste produto, na vertente de consumo e de produção registados no último ano. Sublinha-se ainda a capacidade instalada na EU-27 e o enorme potencial de exportação, existente nesta região geográfica e económica.

No capítulo 3, especificam-se quais as matérias-primas que totalizam cerca de 90% da massa do produto: resíduos florestais, madeira residual proveniente de operações de transformação industrial, reciclados à base de madeira e, cada vez mais excepcionalmente, madeira proveniente do abate de floresta. Nesta secção da dissertação também são descritas as reações químicas que ocorrem durante o processo de fabrico dos principais adesivos sintéticos utilizados na indústria dos painéis de aglomerado, que constituem os restantes 10% da massa do produto. Nesta sequência, surgem os capítulos 4 e 5, que descrevem tecnicamente as principais suboperações que constituem o processo de fabrico do aglomerado de partículas e os testes laboratoriais a que é submetido o produto, bem como a quantificação dos requisitos exigidos a cada tipo de aglomerado.

O tema da qualidade do ar interior residencial é abordado no capítulo 6, concretizando-se através de legislação e valores guia para a concentração de formaldeído permitida no ar, métodos utilizados para determinação dessa concentração e pontos de ligação aos métodos de determinação de formaldeído aplicáveis a placas de aglomerado.

Os capítulos mais relevantes desta dissertação são os três últimos. No capítulo 7 apresentam-se as diversas classes normalizadas de aglomerado e compara-se o seu comportamento relativamente às emissões de formaldeído, por recurso a correlações empíricas encontradas na literatura. Salienta-se que algumas correlações não são suficientemente robustas, por falta de maior número de dados na zona de muito baixas emissões e, principalmente, porque os diversos métodos de teste normalizados utilizam princípios distintos. No capítulo 8 são sistematizados alguns estudos científicos que parecem indicar novas abordagens para produção de aglomerado com muito baixas emissões de formaldeído, seja por recurso ao desenvolvimento de adesivos naturais, seja pela introdução de agentes químicos captadores de formaldeído livre conjugados com a utilização de resinas sintéticas modificadas e adaptação das variáveis de controlo do processo de fabrico de aglomerado. Depois de efetuada uma análise SWOT às diversas hipóteses discutidas, são apresentadas algumas conclusões, no último capítulo deste trabalho.

2 - PROPRIEDADES, UTILIZAÇÃO E MERCADOS DAS PLACAS DE AGLOMERADO

“Aglomerado de partículas de madeira” (*PB-Particleboard*) é o termo utilizado para identificar painéis compósitos constituídos por camadas de partículas de madeira, ou outro material lignocelulósico, ligadas entre si por um agente adesivo termoativado que vulgarmente é uma resina ureia-formaldeído (UF), melamina-ureia-formaldeído (MUF) ou menos frequentemente fenol-formaldeído (PF). Os isocianatos (pMDI), ativados pela humidade também são utilizados em quantidades menores para fortalecer esta ligação (Carvalho *et al.*, 2012). A adesão e coesão estabelecem-se pela ação da temperatura, humidade e pressão, à qual o conjunto é sujeito durante o processo de fabrico (ASTM D 1554-01, 2005). Duas das camadas de partículas são externas e opostas, com uma distribuição granulométrica fina, à base de serrim, que garantem uma superfície macia dos painéis e possibilitam o seu revestimento. A camada interna é constituída por partículas de maior comprimento (cerca de 10 mm) e largura (2 mm), mas com baixa espessura (0,6 mm) de modo a potenciar as propriedades físico-mecânicas das placas, como a resistência à flexão e à tração, possibilitando consumos de cola reduzidos (Maloney, 1993).

2.1 - Propriedades

O fabrico automatizado de aglomerado de partículas foi patenteado por Loetscher em 1936 (Irle *et al.*, 2010) e veio trazer algumas vantagens face à utilização de madeira:

- Baixo custo em comparação com a madeira sólida
- Prolongamento do ciclo de vida da madeira
- Dimensões adequadas à aplicação
- Estabilidade dimensional e propriedades físico-mecânicas uniformes num plano
- Maior resistência a ataques biológicos, da humidade e do fogo

Baixo custo

O aglomerado de partículas de madeira potencia uma utilização mais eficiente dos recursos florestais porque a sua composição e modo de fabrico possibilitam a incorporação de ramos finos e troncos curvos e defeituosos. Além disso, o aglomerado também pode utilizar como matérias-primas materiais reciclados e subprodutos de outras operações industriais de transformação de madeira, como por o exemplo serrim ou aparas (Irle *et al.*, 2010).

Prolongamento do ciclo de vida

Ao incorporar reciclados à base de madeira, o aglomerado de partículas prolonga o ciclo de vida útil da madeira e funciona como armazém de carbono porque atrasa as emissões de CO₂ que resultam da queima da madeira antes do seu fim de vida útil. Considerando este efeito de retenção do carbono, o aglomerado de partículas apresenta emissões líquidas negativas, enquanto materiais como o cimento apresentam 291 kg C/t, o aço 694 kg C/t e o plástico 2502 kg C/t (Bowyer *et al.*, 2008).

Dimensões adequadas à aplicação

As réguas de madeira maciça são limitadas do ponto de vista dimensional, especialmente na largura, dado que esta última está relacionada com o diâmetro do tronco da árvore. As dimensões dos painéis de aglomerado não estão limitadas e podem chegar aos 6 m de comprimento por 3 m de largura (*Wood Based Panels International*, Outubro/Novembro 2012), indo ao encontro das necessidades de mercado e de aplicações específicas.

Estabilidade dimensional e propriedades mecânicas

Os painéis de aglomerado de partículas de madeira apresentam vantagens técnicas relativamente à madeira, enquanto material utilizado na construção e fabrico de mobiliário. Se considerarmos três eixos, Figura 2.1, um longitudinal paralelo ao comprimento do tronco da árvore, um radial que segue a direção dos anéis de crescimento do tronco e um tangencial aos anéis, verificamos que as propriedades físicas e mecânicas da madeira apresentam valores distintos, quando analisadas nestas três direções (Kretschmann, 2010).

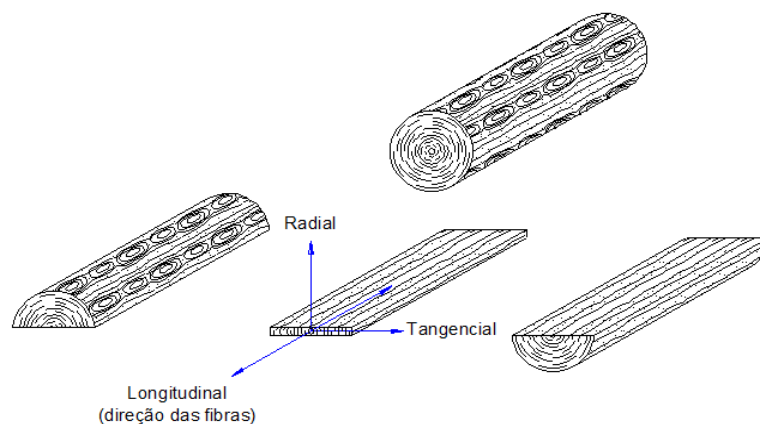


Figura 2.1 - Eixo longitudinal, radial e tangencial e indexação ao tronco (adaptado de Kretschmann, 2010).

A madeira apresenta um comportamento anisotrópico em termos da sua variação dimensional e de propriedades relacionadas com a sua resistência mecânica à tração, compressão e flexão.

Este comportamento anisotrópico é consequência da estrutura celular e biológica da madeira (Wiedenhoeft, 2010). Verifica-se que a orientação das fibras e traqueídeos é paralela ao comprimento do tronco, Figura 2.2, e que as primeiras se ligam pela lamela média na direção radial e tangencial. A direção radial é reforçada pelos raios da madeira (Meylan *et al.*, 1972).

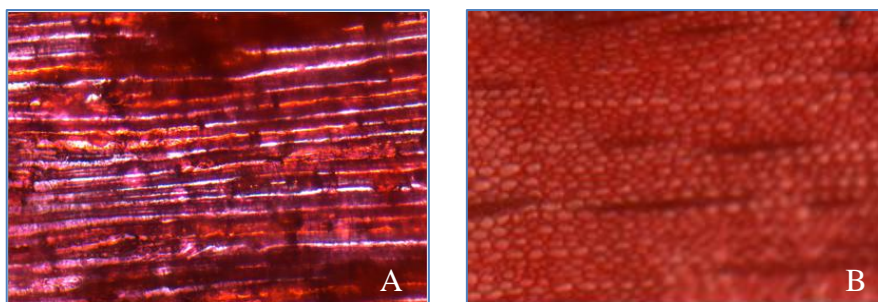


Figura 2.2 - Secção longitudinal (A) e radial (B) de *Pinus pinaster* (x 100).

Na Tabela 2.1 são relacionadas a resistência à tração, resistência à compressão e o módulo de elasticidade em flexão para várias espécies de pinho com a constituição anatômica da madeira, perspectivada por corte longitudinal, radial e transversal.

Tabela 2.1 - Anatomia da madeira e propriedades físico-mecânicas (adaptado de Kretschmann, 2010).

| Direção | Longitudinal | Radial | Tangencial |
|---|---|--|--|
| Anatomia da madeira | Fibras, traqueídeos orientados ao longo do eixo do tronco | Ligação das fibras umas às outras pela lamela média. Reforçada pelos raios da madeira | Ligação das fibras umas às outras pela lamela média. |
| Propriedades mecânicas <i>Pinus</i> spp. | | | |
| Resistência à tração [N/mm ²] | ~ 100 | ~ 10 | ~ 6 |
| Resistência à compressão [N/mm ²] | ~ 50 | ~ 5 | ~ 4 |
| Módulo de elasticidade em flexão [N/mm ²] | ~ 11 500 | ~ 1 150 | ~ 700 |

Nota: madeira com teor de humidade médio 12%

Ao contrário da madeira, os painéis de aglomerado de partículas apresentam isotropia ao longo dos eixos que definem o plano das suas faces, nas propriedades físico-mecânicas e na variação dimensional, quando submetidos a gradientes acentuados de humidade relativa do ar ambiente (Irle *et al.*, 2010). Esta característica isotrópica confere vantagem à aplicação dos painéis de aglomerado em utilizações que exigem estabilidade dimensional elevada e permite

alguns casos, a utilização de menores margens de segurança. Na Tabela 2.2 é feita uma comparação das propriedades da madeira e do aglomerado.

Tabela 2.2 - Comparação de propriedades entre madeira e aglomerado (adaptado de Irle *et al.*, 2010).

| | Variação dimensional de equilíbrio (para humidades relativas de 30 % e de 90 % no ar ambiente) [%] | | | Módulo elasticidade em flexão [N/mm ²] | |
|---------------------------------|--|---------------|-----------|--|---------------|
| | Paralela | Perpendicular | Espessura | Paralelo | Perpendicular |
| Madeira sólida (20mm espessura) | 0 | 2 - 5 | 2 - 5 | ~ 11 500 | ~ 700 |
| PB- resina UF (19mm espessura) | 0,33 | 0,33 | 4,7 | 1 930 | 1 930 |
| PB- resina PF (19mm espessura) | 0,25 | 0,25 | 3,9 | 2 830 | 2 830 |

Maior resistência a ataques biológicos, humidade e fogo

A madeira maciça é um material caracterizado pela propensão a degradação devido a ataques biológicos de fungos, bactérias e insetos, por variação dimensional quando sujeita a humidade e por pouca capacidade de retardar o fogo. É portanto expectável que os fabricantes de painéis de aglomerado de partículas de madeira melhorem o desempenho dos seus produtos nestas vertentes, explorando o comportamento coloidal das resinas UF (Pratt *et al.*, 1985) e as propriedades das resinas melamina-formaldeído (MF) utilizadas na impregnação dos papéis decorativos aplicados no revestimento das placas, adicionando às formulações agentes antimicrobianos, antibacterianos e inseticidas (Kim, S. *et al.*, 2006). A utilização de resinas melamina-ureia-formaldeído (MUF) para fazer diminuir a variação dimensional dos painéis com a humidade é também frequente (Paiva *et al.*, 2012), tal como a adição de inertes para aumentar a energia necessária à ignição dos painéis.

2.2 - Utilização

As principais aplicações dos painéis de aglomerado de partículas, Figura 2.3, situam-se nas áreas da construção civil, fabrico de mobiliário, decoração e embalagem. Na construção civil, o aglomerado de partículas pode ser utilizado com fins estruturais, tais como pavimentos flutuantes e suportes de solos e tetos e em fins não estruturais tais como o fabrico de divisórias, portas e elementos decorativos. A utilização de placas de aglomerado de partículas revestidas com papel decorativo impregnado com resinas melamínicas, está generalizada na

indústria do mobiliário, com aplicações mais específicas como mobiliário de escritório, de casa de banho e de cozinha (EPF, 2013).

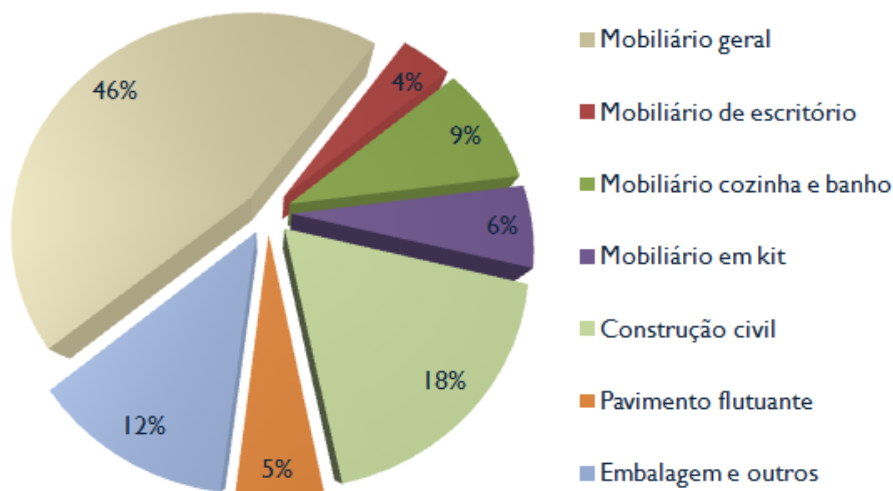


Figura 2.3 - Aplicações do aglomerado de madeira na EU-27 (adaptado de EPF, 2013).

A classificação europeia de placas do aglomerado de partículas de madeira, divide-as em sete tipos, prevendo aplicações distintas (EN 312, 2010):

- P1: placas para utilização geral em ambiente seco
- P2: placas para aplicações interiores (incluindo mobiliário) em ambiente seco
- P3: placas para aplicações não estruturais em ambiente húmido
- P4: placas para aplicações estruturais em ambiente seco
- P5: placas para aplicações estruturais em ambiente húmido
- P6: placas para aplicações estruturais de alta exigência em ambiente seco
- P7: placas para aplicações estruturais de alta exigência em ambiente húmido

A forte aplicação de aglomerado na indústria do mobiliário resulta da integração a jusante do negócio, passando pela incorporação de outras atividades produtivas como a impregnação de papéis decorativos com resinas melamínicas (MF) e o revestimento das placas de aglomerado com esses papéis, acrescentando valor ao produto final entregue ao cliente.

2.3 - Mercados

Como se verifica na Figura 2.4, o maior consumidor mundial de aglomerado de partículas de madeira é a União Europeia (26 milhões de m³ em 2013), seguida de países como a China, Rússia, Estados Unidos e Brasil (EPF, 2013). Dentro da União Europeia os países que registaram maior consumo em 2013 foram a Alemanha (6,3 milhões de m³), Polónia (3,3

milhões de m³), Itália (2,8 milhões de m³) e a França (2,7 milhões de m³). Portugal consumiu 0,6 milhões de m³ em 2013. Não obstante o elevado consumo registado na União Europeia, a capacidade de produção instalada é excedentária e desde 2011 tem-se registado uma redução drástica da atividade no Reino Unido, Itália e Espanha (EPF, 2013).

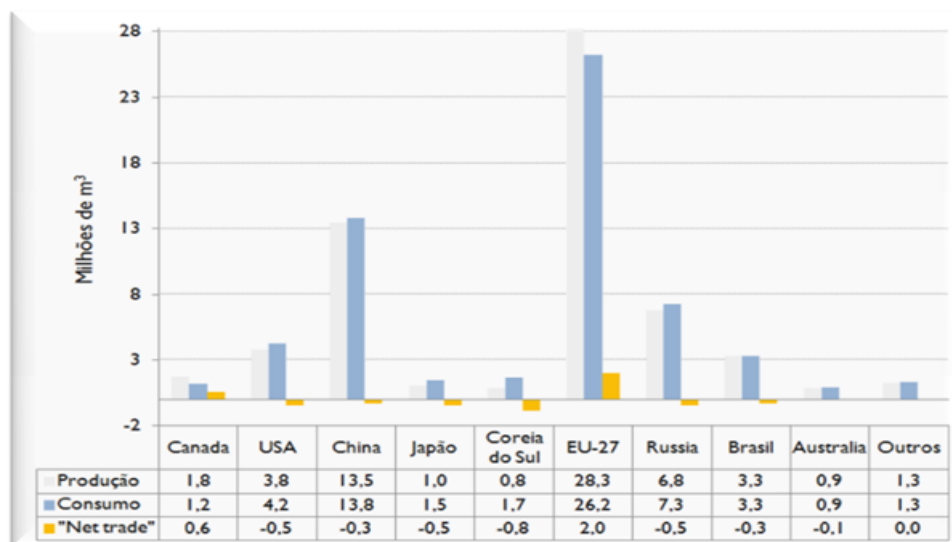


Figura 2.4 - Balanço global de transações de aglomerado em 2013 (adaptado de EPF, 2013).

A indústria do mobiliário na EU-27 representa 30 % da produção mundial em valor, sendo que os países europeus com maior capacidade instalada neste setor são a Itália, a Alemanha e a Polónia (EPF, 2013).

A indústria da construção engloba construção e renovação residencial, não residencial e de obras públicas de engenharia e varia em função de ciclos económicos e eventos nacionais. Espera-se um crescimento do volume total de construção residencial de 2,5 % em 2014 e de 3,6 % em 2015 na zona EU-27. Os países europeus com maior volume estrutural de construção residencial são a Alemanha, a França e a Itália (EPF, 2013).

Dado que a capacidade de produção de aglomerado de partículas, instalada na EU-27 em 2013 se situava nos 39,9 milhões de m³, o potencial de exportação desta região económica é enorme e ronda os 14 milhões de m³ por ano, na atual situação de contração do consumo europeu. Importa salientar que alguns mercados exigem aglomerados com muito baixas emissões de formaldeído, sendo este requisito determinante no preço que os clientes se dispõem a pagar pelo produto. Os mercados que mais valorizam esta característica são o asiático e o norte-americano. O desenvolvimento de classes de aglomerado com níveis de emissões de formaldeído próximos ou iguais aos da madeira, constitui portanto uma oportunidade de investigação e desenvolvimento (EPF, 2013).

3 - MATÉRIAS-PRIMAS

As matérias-primas utilizadas no fabrico de aglomerado de partículas de madeira podem ser divididas em três grupos: madeira (ou outros materiais lignocelulósicos), agentes adesivos e aditivos.

3.1 - Madeira e materiais lignocelulósicos

Abaixo são enumerados e classificados os vários tipos de madeira e materiais lignocelulósicos, que podem ser utilizados no fabrico de aglomerado:

3.1.1 - Madeira proveniente de abate de floresta (rolaria)

Troncos a toda altura da árvore ou cortados ao comprimento do caule. O aglomerado de partículas de melhor qualidade é produzido a partir deste tipo de madeira. O produtor que utiliza rolaria e madeira de floresta tem maior controle sobre o tamanho da partícula que gera e a sua geometria, fator determinante de propriedades físico-mecânicas do painel, tais como a resistência à flexão e o seu comportamento face às variações de humidade e à maquinação (Maloney, 1993).

Recentemente, tem-se acentuado a tendência para a redução da utilização de rolaria no fabrico de aglomerado, não apenas devido ao seu custo, mas essencialmente porque cada vez mais os fatores ambientais são levados em conta nos estágios primários de desenvolvimento dos produtos e na seleção de matérias-primas com reduzido impacto ambiental - Avaliação de Ciclo de Vida (Jorge, 2008).

3.1.2 - Resíduos florestais

Os resíduos florestais são provenientes das ações de limpeza e corte da floresta. Durante as ações de limpeza são removidas árvores jovens que se encontram em zonas muito povoadas ou que possuem um tronco muito sinuoso.

Esta madeira, devido às suas características (fina e torta), não tem qualquer tipo de aplicação mais nobre. As operações de preparação de rolos, também passam por um processo a jusante que gera subprodutos na forma de ramos, lanhos e pontas (Ressel, 2013).

3.1.3 - Madeira residual

Designam-se como madeira residual os subprodutos de indústrias de processamento primário de madeira tais como serrações, fábricas de laminação madeira a partir do tronco e outras. Este tipo de processo gera normalmente “*retestos*”, cantos, aparas, serrim e outros restos de madeira que constituem uma excelente matéria-prima para o fabrico de aglomerado (Irle *et al.*, 2010).

3.1.4 - Reciclados

Enquadram-se neste tipo de matérias-primas os materiais de embalagem, resíduos resultantes de demolições como pavimentos, janelas, portas, vigas de madeira e mobiliário reciclado constituído por painéis de derivados de madeira (Fourcade, 2004). Os próprios resíduos das fábricas de aglomerado de partículas de madeira e de indústrias transformadoras a jusante, tais como rejeitados e aparas das operações de corte e esquadria das placas são normalmente reincorporados no processo de fabrico, como matérias-primas, constituindo uma fonte de reciclados pré-consumo (FSC-STD-40-007 V2.0, 2011).

Não podem ser utilizados como matérias-primas, materiais à base de madeira que contenham substâncias orgânicas provenientes do revestimento aplicado, nem madeiras tratadas com preservantes, tais como postes de eletricidade ou vigas de caminho-de-ferro (Irle *et al.*, 2004).

São considerados reciclados *post*-consumo todos os materiais que concluíram o seu ciclo de utilização, pelo consumidor final, como por exemplo mobiliário reciclado constituído por painéis de aglomerado de madeira (FSC-STD-40-007 V2.0, 2011).

3.1.5 - Outros

Outros tipos de materiais lignocelulósicos podem ser utilizados no fabrico de painéis de aglomerado. Têm sido feitas várias tentativas de utilização de espécies de crescimento rápido como o cânhamo, o linho, o sisal e o bambu e também de incorporação de resíduos agrícolas como palha, bagaço e algodão (Jorge, 2008).

3.2 - Adesivos sintéticos

A função dos adesivos na produção de aglomerados de partículas é fazer aderir as partículas de madeira e de outros materiais lignocelulósicos umas às outras, através de reações químicas coesivas que ocorrem sob condições específicas (Zhao *et al.*, 2011). Grande parte das resinas

utilizadas para fabrico de painéis de derivados de madeira são sintéticas e à base de formaldeído, nomeadamente ureia-formaldeído (UF) e melamina-ureia-formaldeído (MUF) e menos frequentemente fenol-formaldeído (PF). As resinas à base de formaldeído são resinas ativadas termicamente e formam moléculas gigantes durante a policondensação, pelo estabelecimento de ligações reticuladas entre monómeros (Fink, 2005). Adesivos sintéticos alternativos são os poli-isocianatos (Carvalho *et al.*,2012).

3.2.1 - Resinas ureia-formaldeído

As resinas UF são produzidas a partir de dois monómeros: a ureia e o formaldeído. Estes compostos derivam do gás natural (Ferra, 2010), como descrito na Figura 3.1, onde também é exposta a reação química associada à génese de cada um dos componentes (NH₃ e CH₃OH).

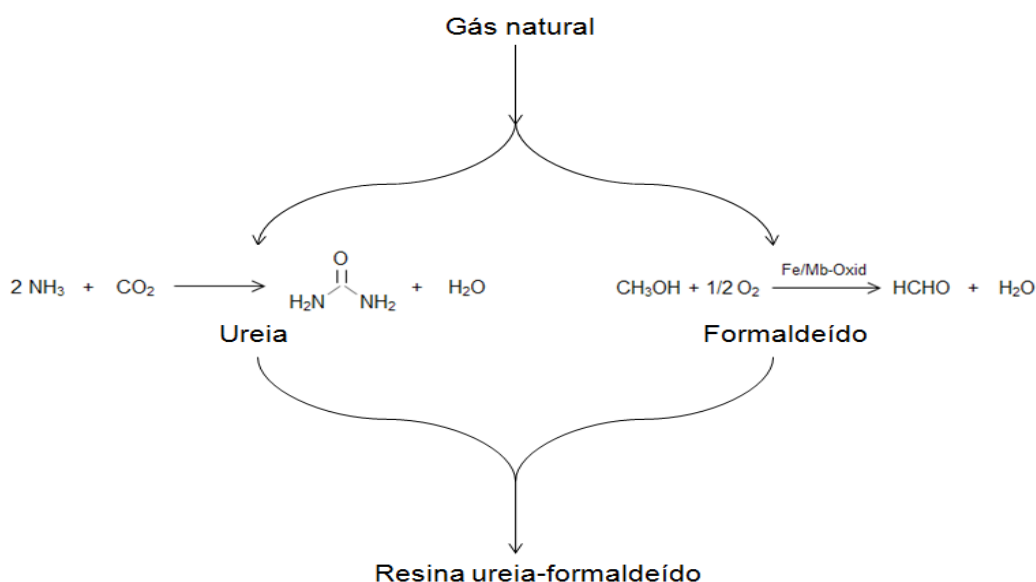


Figura 3.1 - Matérias-primas da resina ureia-formaldeído (adaptado de Ferra, 2010).

No processo convencional a resina UF é produzida em três fases: a metilolação ou adição alcalina, Figura 3.2, a condensação em meio ácido, Figura 3.3, e a adição final de ureia para reduzir a razão molar F/U e ajudar o arrefecimento. A metilolação alcalina ocorre a valores de pH compreendidos entre 7,0 a 7,5 e à temperatura de 61 °C (Paiva, 2010).

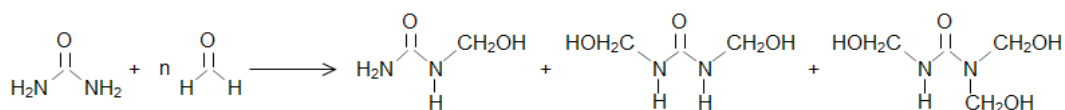


Figura 3.2 - Metilolação e formação de (mono-, di- e tri-) metilolureias (adaptado de Ferra, 2010).

Ao longo da fase de condensação em meio ácido, o pH situa-se entre 4 e 5 e a temperatura entre 80 e 90 °C. As ureias metiloladas reagem entre si, formando pontes metileno e metileno-éter e gerando moléculas poliméricas, até se atingir a viscosidade desejada (Fink, 2005). Durante esta etapa da produção é controlada a viscosidade para se poder interromper a reação de síntese, quando atingido o ponto ideal, altura em que as reações são bloqueadas por arrefecimento, neutralização e adição de ureia para baixar a razão molar F/U (Ferra, 2010).

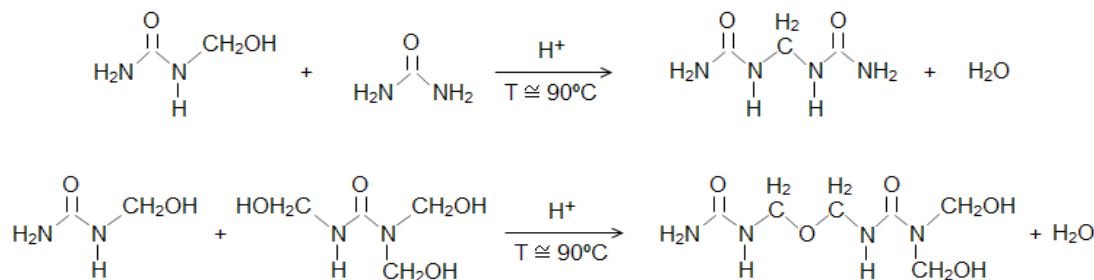


Figura 3.3 - Condensação de resinas UF (adaptado de Ferra, 2010).

Uma alternativa a esta via é o processo extremamente ácido onde a metilolação e a condensação começam por ocorrer em simultâneo a um pH entre 0,5 e 2,5 por adição de ureia ao formaldeído, até que a temperatura se eleve de 60 °C para valores entre 80 e 90 °C. Depois ajusta-se o pH para valores neutros ou ligeiramente básicos e adiciona-se a ureia necessária a uma razão molar F/U entre 1,5 e 2,5. Na terceira etapa regula-se novamente o pH para valores entre 4,0 e 5,0 até que a condensação que ocorre permita atingir a viscosidade desejada, altura em que se neutraliza a mistura e se adiciona a ureia necessária a uma razão molar F/U final próxima da unidade (Paiva, 2010).

Para se reativar o processo de endurecimento, durante a prensagem do colchão de partículas pulverizadas com a mistura adesiva, no processo de produção de placas de aglomerado (*vide* Secção 4.6), é necessário utilizar um catalisador ácido e subir a temperatura para valores entre 80 e 100 °C (Ferra, 2010). Nessa altura cria-se uma rede polimérica tridimensional insolúvel e infundível, com formação de hexamina e libertação de ácido sulfúrico (Fink, 2005).

As principais vantagens das resinas UF são o baixo custo (Carvalho *et al.*, 2012), a homogeneidade e solubilidade em água que facilitam o seu manuseamento industrial (Dunky, 1998), a alta reatividade que apresentam em meio ácido (Dunky, 1998) e elevada adesão à madeira (Carvalho *et al.*, 2012). As desvantagens destas resinas são a baixa resistência à humidade (Zhao *et al.*, 2011) e a libertação de formaldeído durante a vida útil das placas produzidas com elas (Pizzi, 1994). A libertação de formaldeído em painéis de

derivados de madeira fabricados com resinas UF está associada a algum formaldeído livre na forma de metilenoglicol, retido na humidade dos painéis (Ferra, 2010), às instáveis ligações metileno-éter formadas durante a prensagem a quente e à decomposição por hidrólise das ligações quando sujeitas a humidade e temperaturas elevadas (Zhao *et al.*, 2011).

3.2.2 - Resinas melamina-ureia-formaldeído

As resinas MUF além de ureia e formaldeído incorporam melamina como matéria-prima, para as fortificar. A melamina adicionada sofre as mesmas reações que a ureia: metilolação e condensação das metilolmelaminas, Figuras 3.4 e 3.5.

No processo de fabrico das resinas MUF opta-se pelo processo em meio ácido, sendo a melamina adicionada na primeira fase de metilolação e condensação simultânea. O pH do meio deve estar compreendido entre 3 e 5 (Paiva *et al.*, 2012).

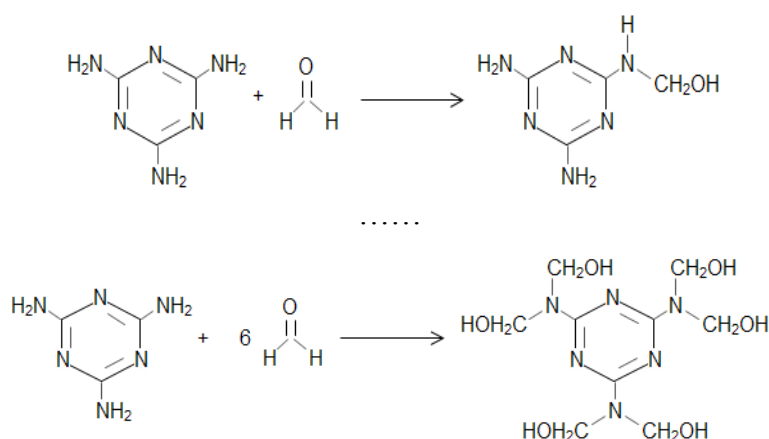


Figura 3.4 - Metilolação e formação de (mono-,...,hexa-) metilolmelaminas (adaptado de Paiva *et al.*, 2012).

Durante a condensação das metilolmelaminas em meio ácido também se formam pontes de metileno e metileno-éter (Paiva *et al.*, 2012).

As resinas MUF apresentam ligações carbono-nitrogénio mais estáveis que as resinas UF e uma estrutura molecular mais flexível. Por isso são utilizadas na produção de aglomerado para aplicação em ambiente húmido (Carvalho *et al.*, 2012). Além de reunirem as mesmas vantagens que as resinas UF, as resinas MUF exibem adicionalmente as seguintes: maior estabilidade hidrolítica (Pizzi, 1994), melhor comportamento em termos de variação dimensional e manutenção de resistência físico-mecânica em ambientes húmidos (Carvalho *et al.*, 2012), maior transparência e menor emissão de formaldeído para maiores razões molares

de melamina (Fink, 2005). As resinas MUF têm, no entanto um custo de fabricação superior à UF.

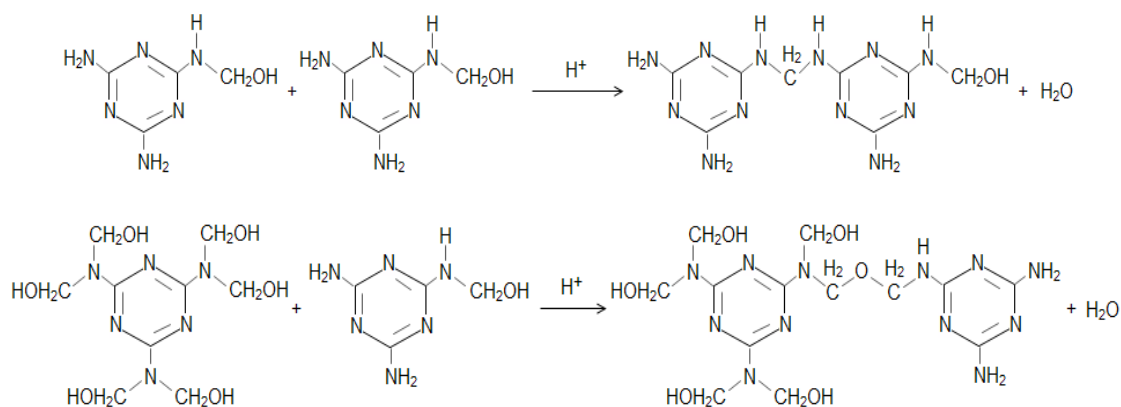


Figura 3.5 - Condensação das metilolmelaminas (adaptado de Paiva, 2012).

3.2.3 - Resinas fenol-formaldeído

As resinas fenol-formaldeído (PF) apresentam excelentes propriedades de resistência à água e à temperatura e exibem alta coesão após a sua cura; por isso são normalmente utilizadas no fabrico de aglomerados para aplicações estruturais externas (Zhao *et al.*, 2011). Estas resinas têm emissões de formaldeído reduzidas, mas necessitam de temperaturas de reação acima de 130 °C e tempos de cura prolongados (Kamo *et al.*, 2007). Outras desvantagens das resinas PF estão associadas à sua coloração escura e ao baixo teor de sólidos em solução devido à elevada viscosidade da resina (Zhao *et al.*, 2011).

Tal como se mostra na Figura 3.6, o primeiro passo da síntese das resinas PF é a hidroximetilação, onde o fenol em meio básico reage com uma a três moléculas de formaldeído, gerando mono-, di- e tri-hidroximetilfenol (Fink, 2005).

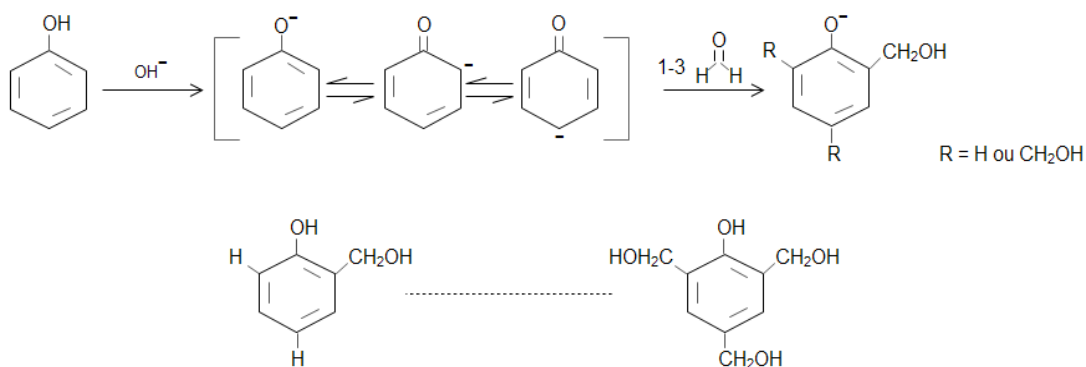


Figura 3.6 - Formação de mono- a tri-hidroximetilfenol em meio básico (adaptado de Fink, 2005).

No segundo passo da síntese das resinas PF, Figura 3.7, acontece a condensação, durante a qual se formam moléculas de maior dimensão, pela formação de pontes metileno e metileno-éter (Fink, 2005).

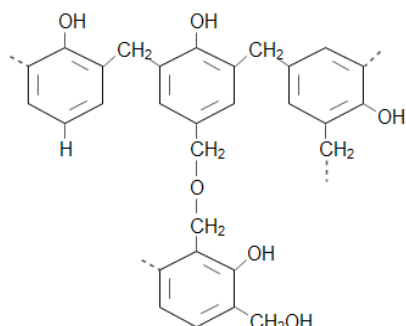


Figura 3.7 - Produto da condensação de moléculas de hidroximetilfenol (adaptado de Fink, 2005).

As ligações formadas são hidroliticamente estáveis, não havendo possibilidade de rotação sobre o seu eixo. Por esse motivo, as placas de aglomerado de partículas de madeira produzidas com resinas PF apresentam emissões de formaldeído negligenciáveis e são resistentes à humidade, o que lhes permite aplicações exteriores (Dunky, 1999).

Como as resinas PF têm baixa reatividade e viscosidade alta são frequentemente modificadas, pela adição de componentes que possam ajudar a ultrapassar essas desvantagens, nomeadamente resorcinol para aumentar a reatividade (Motawie *et al.*, 1998) e ureia para diminuir preço e viscosidade (Liu *et al.*, 2009).

3.2.4 - Difenilmetano diisocianato polimérico (pMDI)

A produção de pMDI, Figura 3.8, segue duas etapas: na primeira, excesso de anilina reage com formaldeído em meio ácido formando, por metilolação e condensação, moléculas lineares. A reação é interrompida obtendo-se altas concentrações de isómeros difenilmetano diamina e também moléculas poliméricas. Na segunda etapa, formam-se isómeros MDI e pMDI por reação com fosgéneo, eliminando-se ácido clorídrico (Fink, 2005).

Devido ao grupo -NCO ser altamente reativo o pMDI liga-se com o radical hidroxilo (-OH) da celulose presente na madeira, reagindo por ação da presença de água e da subida de temperatura (Wang *et al.*, 2004).

A utilização de pMDI enquanto agente adesivo no fabrico de painéis de aglomerado, apresenta as seguintes vantagens: altíssima estabilidade mecânica das ligações formadas após endurecimento quer em ambiente seco, quer em ambiente húmido, emissões zero de

formaldeído, ciclos de prensagem curtos e baixo consumo (Zhao *et al.*, 2011). No entanto, o pMDI exige utilização de equipamentos de doseamento especiais (Frihart, 2010) e o seu manuseamento pode apresentar dificuldades porque reage com a humidade (*Bayer[®] Material Science*, 2010). As principais desvantagens do pMDI estão relacionadas com o preço muito elevado e com a exigência de incorporação de desmoldante para não danificar bandas metálicas da prensa (Irle *et al.*, 2010). Devem ter-se cuidados em matéria de ambiente ocupacional: exaustão do pó de madeira ligado a pMDI (*Bayer[®] Material Science*, 2010).

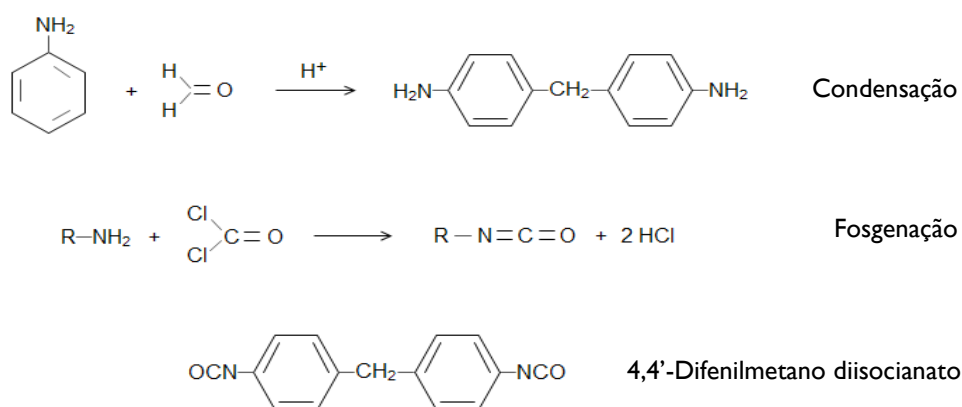


Figura 3.8 - Síntese do pMDI (adaptado de Fink, 2005).

3.3 - Aditivos

As formulações utilizadas no fabrico de aglomerado de partículas de madeira são constituídas por várias substâncias líquidas ou sob a forma de emulsão, que são pulverizadas nas partículas de madeira secas, durante o processo de fabrico do aglomerado. Além do agente adesivo, são normalmente adicionados outros produtos, tais como:

- Agente endurecedor, promotor de meio ácido ou alcalino, consoante o tipo de adesivo em causa. Normalmente para as resinas UF e MUF utiliza-se sulfato de amónia porque além de promover meio ácido conduz a uma microestrutura menos facilmente hidrolisável (Park *et al.*, 2011) e para as resinas PF utiliza-se hidróxido de sódio, promotor do meio básico necessário à cura destas resinas (Fink, 2005)
- Emulsão de parafina para controlar a variação dimensional dos painéis no curto prazo, impedindo a entrada de água na forma líquida por capilaridade (Carvalho *et al.*, 2010)
- Água na formulação das camadas externas, para absorver o choque térmico dos pratos da prensa e promover a reação termoativada do adesivo por convecção de vapor sobreaquecido da camada externa para a camada interna (Carvalho *et al.*, 2010)

4 - PROCESSO DE FABRICO

O processo de fabrico das placas de aglomerado de partículas de madeira pode representar-se em sete suboperações essenciais, representadas esquematicamente no Anexo I.

4.1 - Preparação de partículas

Dada a diversidade de matérias-primas que o aglomerado pode utilizar no seu fabrico (*vide* Secção 3.1), a preparação de partículas obedece a um *layout* fabril matricial, em que cada tipo de matéria-prima, com forma inicial, especificidade e contaminantes distintos segue um processo de transformação mecânica e descontaminação necessariamente também diferente de caso para caso. A matéria-prima é transformada primeiro em estilha, a qual é depois refinada a partículas de menor dimensão e de reduzida espessura. No Anexo II apresentam-se os tipos de equipamento adequados à transformação de cada matéria-prima.

Uma distribuição homogénea de partículas de madeira, quer na dimensão quer na forma - alongadas e com espessura fina, mas sem tamanho demasiado longo e com ausência de pó - é essencial para a obtenção de placas de aglomerado com propriedades mecânicas adequadas e superfície apta ao revestimento (Ntalos e Grigoriou, 2001). O processo de geração de partículas é discreto, envolvendo vários passos e máquinas. Cada etapa é seguida de um processo de crivagem e separação de contaminantes. No final, são separadas as várias frações. Designadamente, partículas demasiado finas (pó) que não podem ser utilizadas como matéria-prima, mas que podem ser valorizadas energeticamente; partículas com o tamanho correto; partículas sobredimensionadas, que são recicladas para o início do processo; e contaminantes como metais, areia e pedras que são removidos para evitar danos nos equipamentos, triados e encaminhados de forma ambientalmente correta.

4.2 - Secagem

Após a preparação dimensional das partículas, estas são submetidas a um processo de secagem até teores finais de humidade que podem variar entre 2 % e 4 %, dependendo do tipo de resina a utilizar e da sua viscosidade (Ntalos e Grigoriou, 2001). Os principais tipos de equipamento utilizados nesta indústria para efetuar a secagem das partículas de madeira são

cilindros rotativos de uma ou mais vias, em que as partículas são transportadas pneumaticamente por uma corrente de ar aquecido para o seu interior. Após determinado tempo de retenção, são separadas da corrente de ar que as transporta por intermédio de baterias de ciclones, a jusante do secador (*vide* Anexo III). A temperatura de operação depende do teor de humidade das partículas, do caudal mássico de partículas, da velocidade do ar quente e do tempo de retenção (Irle e Barbu, 2010).

O caudal de ar é aquecido a montante, utilizando como combustível quer biomassa sem possibilidade de outra aplicação, quer partículas demasiado finas (pó), rejeitadas e separadas durante o processo de fabrico, que são pulverizadas sobre a chama gerada na grelha de queima de biomassa do gerador de gases quentes utilizado para o efeito.

Os fundamentos científicos da secagem combinam transferência de calor por convecção entre o gás quente e as partículas e condução por contacto das partículas, com os mecanismos de transporte mecânico e retenção instalados dentro do cilindro de secagem. A humidade adsorvida na superfície das partículas necessita de menor energia térmica e tempo de secagem, enquanto a humidade capilar ou mesmo celular da madeira exige maior energia térmica e tempo de secagem (Ressel, 2013).

4.3 - Separação granulométrica

A maior parte das indústrias de produção de aglomerado efetuam a separação granulométrica das frações de partículas a utilizar na camada interna e nas camadas externas do produto, após a operação de secagem, dada a dificuldade existente na segregação de partículas de madeira húmidas. A separação de partículas é efetuada por recurso à utilização de peneiros ou de classificadores por fluxo de ar (Irle e Barbu, 2010).

Existem vários tipos de peneiros, mas o mais utilizado é o giratório excêntrico. Todos eles têm como princípio fazer passar as partículas por uma série de redes com diferentes *mesh*, separando as frações úteis para cada camada e enviando a fração grossa para refinação e os finos (pó) para produção de energia térmica (Irle e Barbu, 2010).

Nos classificadores por fluxo de ar as partículas são introduzidas em contracorrente com um fluxo de ar. As mais pequenas são transportadas pneumaticamente enquanto as maiores caem e são removidas por meios mecânicos (*vide* Anexo IV). Normalmente utilizam-se vários classificadores por fluxo de ar em série, com caudais calculados, em conjunção com redes para separação de populações granulométricas distintas (Ressel, 2013).

4.4 - Aplicação do agente adesivo

Nesta etapa, as partículas secas são pulverizadas sucessivamente com uma solução do agente adesivo, o respetivo agente endurecedor, emulsão de parafina e água no caso da camada externa (*vide* Secção 3.3). A quantidade de agente adesivo a utilizar, ou teor de resina é definida como o rácio entre o peso da resina sólida e o peso da madeira seca (partículas). O teor de resina pode variar entre 4 e 10 % dependendo do tipo de aplicação exigida às placas de aglomerado. Normalmente o teor de resina aplicado na camada externa é ligeiramente superior ao da camada interna (Ntalos e Grigoriou, 2001). As partículas são pulverizadas com uma emulsão de parafina, para melhorar a resistência das placas à humidade de curto prazo. O teor de parafina seca pode variar entre 0,3 e 1 % do peso das partículas secas, em função do ambiente de aplicação das placas (Ntalos e Grigoriou, 2001).

A aplicação do agente adesivo em contínuo, é realizada através de uma misturadora, que é constituída por um cilindro oco com paredes duplas e um eixo central dotado de pás, para fazer avançar as partículas encoladas ao longo do seu comprimento. Quer as paredes internas do cilindro, quer o eixo central e as pás são refrigeradas por um circuito de água em câmara de paredes duplas (*vide* Anexo V).

Para que o processo funcione eficientemente em contínuo, utiliza-se um sistema computadorizado central, que integra o peso de partícula seca que passa do silo para a entrada da misturadora com as formulações registadas para doseamento de químicos. O sistema de doseamento baseia-se no princípio de *Coriolis* para enviar a quantidade correta da solução, independentemente de possíveis flutuações de densidade, viscosidade ou condutividade (Irlé e Barbu, 2010). As soluções de adesivos e de outros aditivos podem ser atomizadas no interior da misturadora, através de bicos formadores de *spray* ou injetores de alta pressão (50 a 100 bar) que garantem uma dispersão mais uniforme dos agentes químicos pela superfície das partículas e conseqüentemente maior homogeneidade das propriedades das placas. Além da quantidade de cola a dosear, esta operação tem como variáveis de processo a temperatura da água de refrigeração (o atrito associado ao movimento das partículas provoca aquecimento) e o tempo de retenção da mistura no interior da misturadora (Ressel, 2013).

4.5 - Formação

Após a aplicação do agente adesivo, as partículas são ensiladas em máquinas denominadas formadoras, que efetuam o seu doseamento sobre uma tela em movimento. As partículas que

constituem as duas camadas externas opostas diferem quer na geometria quer no tamanho médio, relativamente às partículas que formam a camada intermédia. A distribuição das partículas pela tela é feita camada a camada e o tamanho da partícula aumenta desde a superfície da camada externa inferior até à linha de contacto com a camada interna. Tal exigência repete-se simetricamente para a camada externa superior. Por esse motivo, normalmente utilizam-se duas formadoras ventiladas com orientação oposta nos extremos do conjunto, para efetuarem a deposição das camadas externas, intercaladas por duas formadoras gravimétricas para a camada interna (*vide* Anexo VI).

Tendo em vista a obtenção de placas com propriedades uniformes, as máquinas de formação do colchão de partículas (vulgarmente designado “manta”) devem garantir a deposição de um caudal de partículas constante em massa e volume, sobre a tela em movimento. Essa deposição também deve ser uniforme no sentido da largura do colchão. Para que tal aconteça é necessário que haja um controlo do caudal mássico e volumétrico das partículas antes da sua queda na tela (Ressel, 2013).

Após a formação do colchão de partículas, existe adicionalmente controlo de peso da manta formada, com limites inferior e superior pré-definidos. O colchão é normalmente pré-prensado a frio para aumentar a sua compactação e reduzir espessura, antes de ser submetido à prensagem a quente (Ntalos e Grigoriou, 2001).

4.6 - Prensagem

Depois da pré-prensagem, o colchão de partículas com agente adesivo passa por um processo de prensagem contínua a quente, e sofre portanto a ação de perfis de temperaturas e de pressão variáveis ao longo do comprimento da prensa, que pode atingir nalguns casos 60 m (*vide* Anexo VII). O perfil de temperatura para resinas UF varia entre 180 e 240 °C. A pressão aplicada depende de vários fatores, mas as prensas modernas permitem 5,0 MPa nas secções próximas da entrada. Na saída a pressão é normalmente inferior a 1,5 MPa (Thoemen, 2013).

A velocidade a que o colchão avança ao longo da prensa e sofre a aplicação de cada valor de pressão e temperatura, depende de fatores como o teor de humidade das partículas, a espessura final da placa, ou o tipo de adesivo utilizado (Ntalos e Grigoriou, 2001). Durante a passagem pela prensa o colchão é submetido a um estágio inicial de deformação mecânica, depois a uma zona onde ocorre a reação química que vai promover a adesão entre as partículas de madeira e finalmente a uma fase de libertação do vapor e descompressão. Os

mecanismos dominantes de transferência de calor durante a prensagem são a condução, porque os pratos da prensa se encontram a temperatura superior à do colchão, e a convecção associada à transferência de massa e mudança de fase da humidade presente nas partículas (Thoemen, 2013).

A água adicionada à camada externa durante a operação de aplicação do agente adesivo promove agora a reação termoativada deste, via convecção do vapor sobreaquecido formado pelo contacto das partículas humedecidas com o prato quente da prensa. Esse vapor num primeiro momento desloca-se desde a camada externa para a camada interna e quando atinge a saturação, move-se horizontalmente dentro da camada interna, desde a zona mais interior para a os bordos, onde ocorre a desgaseificação (Carvalho *et al.*, 2010).

4.7 - Acabamento e corte

A placa contínua que sai da prensa passa por duas serras paralelas ao seu movimento, que aparam em simultâneo os bordos longitudinais e de seguida por uma serra diagonal, que a corta transversalmente gerando placas de dimensões múltiplas das encomendadas pelos clientes.

Após este processo de corte preciso, as placas são transportadas entre um sistema emissor-detector de ultrassons para identificação de defeitos internos, tais como bolsas de ar resultantes da quebra de adesão entre as partículas, normalmente associadas a um processo de desgaseificação demasiado brusco. As placas seguem depois por sistemas contínuos de pesagem e medição de espessura que permitem a rejeição daquelas que não respeitam as tolerâncias definidas. Finalmente são arrefecidas em braços rotativos em estrela que, pelo seu número, permitem um tempo de residência a cada placa que lhe confere à saída uma temperatura próxima de 40 °C (Irle e Barbu, 2010).

As placas arrefecidas são empilhadas em armazéns intermédios robotizados (*vide* Anexo VIII). Após estabilização, a superfície destas placas de grandes dimensões é lixada, o que lhes confere num primeiro estágio calibração da espessura (tolerância $\pm 0,2$ mm) e num segundo estágio uma superfície perfeita, que permite serem revestidas com papel decorativo impregnado de muita baixa gramagem (60 g/m^2) e portanto sensível a imperfeições, ou que lhes seja aplicado outro tipo de *coating* com exigência de perfeição superficial (Ntalos e Grigoriou, 2001).

Na última operação as placas grandes são cortadas e esquadriadas para a dimensão final solicitada pelo cliente, através da passagem por um conjunto de serras diagonais e transversais ajustáveis, sendo empilhadas em lotes com quantidades moduladas, de forma a otimizar transporte (Thoemen, 2013).

5 - TESTES LABORATORIAIS E REQUISITOS DO AGLOMERADO

Os principais testes efetuados às placas de aglomerado para controle da sua qualidade e para verificação das especificações exigidas a cada um dos sete tipos de aglomerado (*vide* Secção 2.2), são os seguintes: resistência à flexão/módulo de elasticidade em flexão; inchamento em espessura; resistência à tração; resistência ao arranque da camada superficial; e teste cíclico de resistência à humidade (para placas com aplicação em ambiente húmido). Também é feita a determinação do teor de humidade e da densidade das placas (EN 312, 2010).

5.1 - Resistência à flexão e módulo de elasticidade em flexão

Para se medirem as propriedades nos dois eixos do plano da face de cada placa a testar, são cortados vários provetes na direção longitudinal e transversal destas. O comprimento dos provetes cortados (l_2) expresso em [mm] é igual a 20 vezes a espessura nominal da placa (t) em [mm], acrescida de 50 mm. A largura dos provetes (b) é 50 mm. Os provetes são condicionados até massa constante (variação de peso inferior a 0,1 % medido em intervalos de 24 h), numa estufa com humidade relativa de 65 ± 5 % e temperatura 20 ± 2 °C (EN 310, 1993).

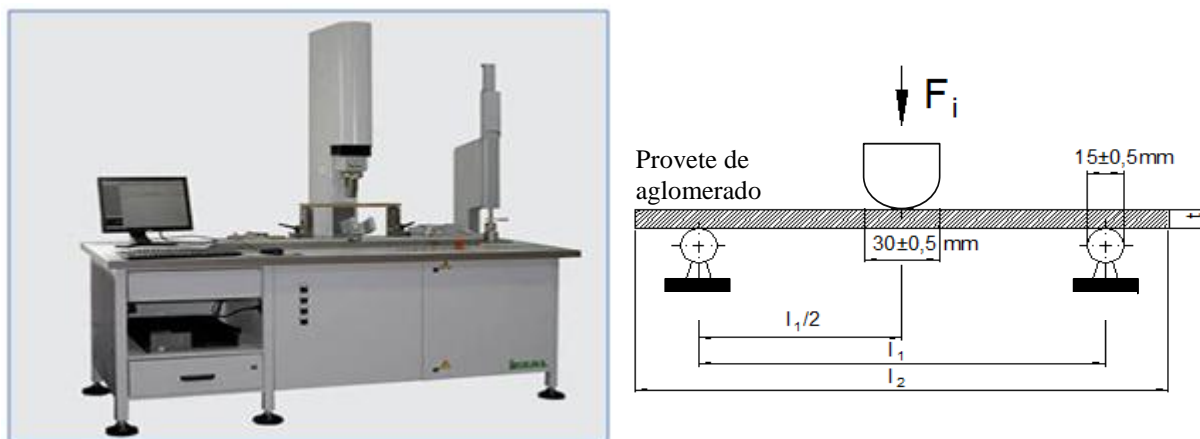


Figura 5.1 - Ensaio de resistência à flexão e diagrama esquemático (adaptado IMAL-PAL[®], 2014; EN 310, 1993).

As amostras após atingirem massa constante, são centradas e colocadas horizontalmente sobre dois apoios com distância entre si l_1 [mm] no dispositivo representado na Figura 5.1, onde é aplicada ao centro do provete uma força com velocidade constante. Mede-se e regista-se a flecha a meio do comprimento do provete sob a cabeça de carga, a_i [mm], para cada força aplicada F_i [N] e regista-se também a carga de rutura, F_{max} [N]. A resistência à flexão dos

provetes (f_m) é calculada pela expressão $f_m = (3 F_{max} l_1) / 2bt^2$ [N/mm²]. O módulo de elasticidade em flexão (E_m) é determinado pela expressão $E_m = l_1^3 (F_2 - F_1) / 4 bt^3 (a_2 - a_1)$ [N/mm²], onde $(F_2 - F_1) / (a_2 - a_1)$ é o declive da zona retilínea da curva carga/deformação, determinado pelos binómios força aplicada-flecha, para cargas de 40% (F_2, a_2) e 10% (F_1, a_1) da carga de rutura. A face dos provetes deve ser invertida de ensaio para ensaio, para testar a simetria das camadas externas da placa (EN 310, 1993).

5.2 - Inchamento em espessura

A partir da placa de teste, são cortados provetes quadrados com 50 mm de lado. Os provetes são condicionados até massa constante (de acordo com processo descrito na Secção 5.1). A espessura das amostras é medida ao centro do quadrado antes e depois de serem imersas em água a uma temperatura de $20 \pm 0,5$ °C, durante 24 h. O inchamento em espessura [%] é calculado pela expressão $(t_2 - t_1) / t_1 \times 100$, onde t_1 é o valor da espessura do provete antes da imersão e t_2 é a espessura do provete após a imersão (EN 317, 1993).

5.3 - Resistência à tração

A partir da placa de teste, são cortados provetes quadrados com 50 mm de lado. Os provetes são condicionados até massa constante (de acordo com processo descrito na Secção 5.1).



Figura 5.2 - Ensaio de resistência à tração e diagrama esquemático (adaptado IMAL-PAL[®], 2014; EN 319, 1993).

Depois, é colado um acessório de metal aquecido a cada face do provete, aplicando na superfície do acessório uma cola termofusível, com ponto de fusão inferior a 150 °C. Após solidificação e arrefecimento da cola de ambas as faces, o conjunto é aplicado no equipamento apresentado na Figura 5.2, onde o provete é submetido a uma força de tração

crescente perpendicular à face F_i [N], até que ocorra rutura do mesmo pela camada interna. A resistência à tração dos provetes [N/mm^2] é calculada pela expressão $F_{\text{max}} / \text{área do provete}$, onde F_{max} [N] é a carga para a qual o provete rompeu (EN 319, 1993).

5.4 - Resistência ao arranque da camada superficial

O princípio deste ensaio é similar ao do teste de resistência à tração. A diferença reside no facto de o provete quadrado de 50 mm por 50 mm cortado a partir da placa teste, ser fixo apenas de um dos lados através de um adaptador especial e do outro lado ser colado, de forma centrada, à superfície circular de uma peça metálica através da cola termofusível com ponto de fusão inferior a 150 °C. O diâmetro da superfície circular metálica é tal que permite que a área da superfície do provete que fica colada seja 1000 mm^2 . Depois de a cola ter solidificado e arrefecido, o conjunto é colocado no mesmo equipamento descrito em 5.3, onde o provete é submetido a força de tração F_i [N] crescente, até a sua camada externa romper. A resistência ao arranque da camada externa [N/mm^2] é determinada pelo quociente entre a carga aplicada no momento da rutura, F_{max} [N] e a área de provete colada ao acessório (EN 311, 2002).

5.5 - Teste cíclico de resistência à humidade

A partir da placa de teste, são cortados provetes quadrados com 50 mm de lado. Os provetes são condicionados até massa constante (de acordo com processo descrito na Secção 5.1). Após condicionamento cada provete é medido e registadas as dimensões. Os provetes são depois expostos a três ciclos. Cada ciclo inclui: (i) imersão dos provetes com as faces na vertical em água com $\text{pH} = 7 \pm 1$ a 20 ± 1 °C durante 70 ± 1 h, (ii) colocação dos provetes numa câmara de congelação a temperaturas entre -12 °C e -25 °C durante 24 ± 1 h e (iii) condicionamento dos provetes numa estufa de secagem com uma taxa de renovação de ar de $25 \pm 5 \text{ h}^{-1}$ a uma temperatura de 70 ± 2 °C durante 70 ± 1 h. Entre cada ciclo os provetes são rodados na imersão em água, na câmara de congelação e na estufa, de modo a ficarem apoiados no bordo oposto em relação ao do ciclo imediatamente anterior. Após os três ciclos os provetes são recondicionados até massa constante. Finalmente são determinados o inchamento em espessura (EN 317, 1993), a resistência à tração (EN 319, 1993) e a resistência à flexão (EN 310, 1993), após ensaio cíclico (EN 321, 2001). A resistência à humidade das placas de aglomerado é avaliada pelo inchamento em espessura do provete e pela amplitude de variação da resistência à tração do provete antes e após ser submetido ao ensaio cíclico (EN 321, 2001).

5.6 - Teor de humidade e massa volúmica

Para calcular o teor de humidade são pesados provetes com $20 \pm 0,01$ g antes e após secagem a 103 ± 2 °C até massa constante (neste caso variação igual ou inferior a 0,1 % entre pesagens efetuadas com 6 h de intervalo). O teor de humidade [%] é calculado pelo quociente entre a perda de massa e a massa da amostra seca, multiplicado por 100 (EN 322, 1993).

A massa volúmica das placas [kg/m^3] é determinada usando provetes quadrados com 50 mm de lado previamente condicionados (de acordo com processo descrito na Secção 5.1), através do rácio da massa de cada provete em relação ao seu volume, sendo ambos medidos à mesma humidade (EN 323, 1993).

5.7 - Outras propriedades

Outros testes podem ser necessários, dependendo da especificidade da aplicação, nomeadamente a permeabilidade ao vapor de água, reação ao fogo, isolamento de som e condutividade térmica

5.8 - Plano de corte

Os provetes cortados para serem submetidos aos testes laboratoriais referidos neste capítulo, são ensaiados em conjunto e pertencem à mesma placa industrial, pelo que têm de obedecer a planos de corte normalizados que abrangem as direções longitudinal e transversal da placa e também diferentes zonas da sua superfície, de modo a que os resultados médios e pontuais obtidos sejam caracterizadores e representativos da placa em questão (EN 326-1, 1993).

5.9 - Requisitos associados aos diferentes tipos de aglomerado

Na EN 312, 2010 são apresentados os requisitos associados aos vários tipos de aglomerado, destinados a aplicações estruturais e não estruturais (*vide* Secção 2.2). As tabelas aí disponíveis englobam tipos de aglomerado para aplicação em ambiente seco: ar com temperatura de 20 °C em que a humidade relativa excede os 65 % poucas semanas por ano e tipos de aglomerado para aplicação em ambiente húmido: ar com temperatura de 20 °C em que a humidade relativa excede os 85 % poucas semanas por ano. As fábricas produtoras de aglomerado, efetuam o controlo de todos os requisitos especificados na norma acima mencionada, dada a importância que estes assumem para os seus clientes.


6 - EMISSÕES DE FORMALDEÍDO E QUALIDADE DO AR INTERIOR (RESIDENCIAL)

6.1 - Propriedades do formaldeído

O formaldeído, também designado por metanal, tem um ponto de ebulição de -19°C e portanto, nas condições normais de pressão e temperatura encontra-se no estado gasoso (Perry *et al.*, 1998). Trata-se de um gás incolor de odor pungente, que é inflamável e altamente reativo (IARC, 2006). Foi descrito pela primeira vez em 1855 pelo cientista russo Alexander Michailowitsch Bulerrow (Salthammer *et al.*, 2010).

O formaldeído é normalmente comercializado em solução aquosa concentrada entre 30 e 55 %, conhecida como formalina (National Institute for Occupational Safety and Health - US Department of Health and Human Services, 1988). Na Tabela 6.1 encontram-se alguns dados relativos à caracterização química e física do formaldeído.

Tabela 6.1 - Caracterização e propriedades do formaldeído.

| Item | Descrição | Referência |
|---------------------|---|---|
| Nº de registo | 50-00-0 | Chemical Abstract Service |
| Nome | Formaldeído | Chemical Abstract Service |
| Nome sistemático | Metanal | International Union of Pure Applied Chemistry |
| Sinónimos | Gás formaldeído, aldeído fórmico, metaldeído, metil aldeído, oxometano, óxido metileno, oximetileno | (IARC, 2006) |
| Fórmula química | CHOH | (Perry <i>et al.</i> , 1998) |
| Estrutura química |  | (IARC, 2006) |
| Peso molecular | 30.03 g.mol ⁻¹ | (Perry <i>et al.</i> , 1998) |
| Ponto de fusão | -92 °C | (Perry <i>et al.</i> , 1998) |
| Ponto de ebulição | -21 °C | (Perry <i>et al.</i> , 1998) |
| Solubilidade | Água, etanol, éter | (WHO, 1998) |
| Fator de conversão* | mg/m ³ = 1,24 x ppm | (IARC, 2006) |

* 23 °C, 1 atm

6.2 - Toxicidade

O formaldeído pode entrar no corpo humano por inalação do gás, via ingestão de substâncias que o contêm, ou por absorção dérmica. Como a incidência deste trabalho é sobre as emissões

de formaldeído por placas de aglomerado, será dada ênfase ao impacto causado pela inalação do formaldeído e pela exposição à sua fase gasosa, Tabela 6.2. Os principais sinais de exposição de curta duração ao formaldeído são irritação dos olhos, nariz e garganta. Com o aumento da concentração, tornam-se mais evidentes as reações de lacrimação, tosse e náuseas (WHO, 2001).

Tabela 6.2 - Efeitos causados pela exposição ao formaldeído (adaptado de WHO, 2001).

| Concentração | | Frequência / Duração | Efeitos na saúde |
|----------------------|----------|----------------------------|-----------------------------------|
| [mg/m ³] | [ppm] | | |
| 0,03 | 0,02 | Exposição repetida | Limiar olfativo (percentil 10) |
| 0,6 | 0,5 | Exposição repetida | Limiar olfativo (percentil 90) |
| 0,1-3,1 | 0,08-2,5 | Exposição única e repetida | Limiar irritação nasal e garganta |
| 0,6-1,2 | 0,5-1,0 | Exposição única e repetida | Limiar irritação dos olhos |
| >5 | >4 | 30 min | Tolerável máximo 30 min |
| >37 | >30 | - | Risco de vida |

Em 2004, a Agência Internacional de Investigação do Cancro (IARC) concluiu que existiam evidências suficientes relativamente à carcinogenicidade nasofaríngea do formaldeído (IARC *Press Release nr. 153*, 2004).

“A informação analisada em 2004 indicou que a genotoxicidade tem um papel importante na carcinogenicidade do formaldeído em tecidos nasais humanos e que a replicação celular em resposta à citotoxicidade induzida pelo formaldeído promove uma resposta carcinogénea” (IARC, 2006).

Até 2004, de acordo com a diretiva comunitária de 1999 sobre substâncias perigosas (*Directive 1999/45/EC*), o formaldeído estava enquadrado na Categoria 3: *“evidência limitada de efeito carcinogénico”*. Após a conclusão da IARC em 2004, o formaldeído passou a ser classificado como uma substância com *“evidência suficiente de carcinogenicidade”*, e portanto na Categoria 1.

Em 2009 entrou em vigor a regulamentação que harmoniza a classificação de perigo, etiquetagem e embalagem de substâncias e misturas químicas na União Europeia (*Regulation 1272/2008/EC*), vulgarmente conhecida como *“Regulamento CLP”*. Esta regulamentação utiliza apenas informação científica disponível para classificar a substâncias em relação ao seu perigo. A nova classificação entrará globalmente em vigor a 01 de Junho de 2015 e

substituirá as regras anteriores relativas à Diretiva 1999/45/EC de 1999 relativa a substâncias perigosas (Formacare, 2014), Tabela 6.3.

Tabela 6.3 - Classificação de substâncias com potencial carcinogéneo (adaptado de Formacare, 2014).

| Diretiva 1999/45/EC | Classificação Harmonizada 1272/2008/EC |
|---|---|
| <u>Categoria 1</u> - Substâncias carcinogéneas para o ser humano. Há evidências suficientes para estabelecer uma associação causal entre a exposição humana à substância e o desenvolvimento de cancro. | <u>Categoria 1A</u> - Substâncias com potencial carcinogéneo para o ser humano, reconhecido cientificamente. Classificação baseada em evidências com seres humanos. |
| <u>Categoria 2</u> - Substâncias que devem ser abordadas como se fossem carcinogéneas para o ser humano. Há evidências suficientes para forte suspeita que a exposição humana resulta em desenvolvimento de cancro. | <u>Categoria 1B</u> - Substâncias em que se presume potencial carcinogéneo para o ser humano. Classificação baseada principalmente em evidências com animais. |
| <u>Categoria 3</u> - Substâncias motivo de preocupação quanto a possíveis efeitos carcinogéneos. Há evidências limitadas e a informação disponível não é adequada para se tirarem conclusões. | <u>Categoria 2</u> - Substâncias em que se suspeita potencial carcinogéneo, mas as evidências científicas não são suficientemente convincentes para as classificar nas Categorias 1A ou 1B. |

A regulamentação harmonizada permite a qualquer estado membro, ou à Agência Europeia dos Produtos Químicos (ECHA), submeter um pedido para classificação de qualquer produto químico. Em 2011, a França submeteu um pedido à ECHA para a reclassificação e etiquetagem do formaldeído de acordo com a Categoria 1A “*Substâncias com conhecido potencial carcinogéneo para o ser humano; classificação baseada em evidências com humanos*”. Após consulta pública e análise científica, a ECHA anunciou a adoção da opinião científica que aponta a reclassificação do formaldeído para a Categoria 1 B “*Substâncias com presumível potencial carcinogéneo para o ser humano*”. Já em 2013, o Comité Europeu de Regulação do Registo, Avaliação e Autorização de Produtos Químicos (REACH) tomou a decisão de reclassificar o formaldeído para a categoria 1B, de acordo com o estudo da ECHA. Esta nova classificação entrará em vigor em 2015 (Formacare, 2014).

Entretanto continuam a ser efetuadas publicações sobre o formaldeído, umas tentando provar o seu efeito cancerígeno (Zhang *et al.*, 2010), outras questionando a qualidade do estudo e as conclusões divulgadas pela IARC em 2004 (Golden, 2011).

6.3 - Fontes de emissão de formaldeído para o meio ambiente

A emissão de formaldeído resulta da combustão incompleta (oxidação) de hidrocarbonetos e pode ter origem biológica ou ser resultado da ação humana (Carvalho *et al.*, 2012).

6.3.1 - Biogénese

O formaldeído surge na natureza, na maior parte dos sistemas vivos e no ambiente em geral. Está presente em frutas, alimentos e gera-se endogenamente nos mamíferos e no ser humano, como consequência do seu metabolismo oxidativo (IARC, 2006). É um componente presente no sangue e um intermediário essencial em todas as células em concentrações entre 2,0 e 2,6 µg/g de sangue (Wolkoff e Nielsen, 2010).

O formaldeído em ambiente natural pode ser um intermediário, em baixas concentrações, no ciclo do metano e um dos compostos voláteis formados na decomposição de resíduos vegetais no solo (WHO, 2001). Foi demonstrado que o formaldeído, além de ser gerado como consequência de incêndios florestais, é normalmente emitido pelas árvores durante o seu ciclo de vida, sendo também produzido em ambiente marinho (Salthammer *et al.*, 2010).

Na natureza, ao ar livre, o formaldeído tem um tempo de meia-vida de cerca de 50 min sendo rapidamente foto-oxidado pela luz solar e transformado em dióxido de carbono, removido pela precipitação e biodegradado (WHO, 2001). Por isso, a sua concentração no ar atmosférico não poluído é normalmente inferior a 1 µg/m³ (IARC, 2006).

6.3.2 - Antropogénese

O formaldeído é um produto químico largamente aplicado em materiais presentes na indústria da construção civil. Mais especificamente está relacionado com o fabrico e utilização de painéis de derivados de madeira, de mobiliário, de têxteis, de isolamentos, de revestimentos e outros. Além disso, é utilizado em vários produtos de consumo doméstico como antissépticos, cosméticos e agentes de limpeza. É também um subproduto resultante de atividades humanas, estando presente nas emissões dos gases de escape dos automóveis, no fumo tabágico, ou na queima doméstica de madeira (Kim *et al.*, 2011).

Como referido, o formaldeído é degradado rapidamente ao ar livre. Por outro lado, a taxa de circulação de ar em ambientes fechados é cada vez menor, consequência do aumento das preocupações de eficiência energética colocadas na construção das habitações. Esta conjunção de factos justifica que a antropogénese do formaldeído seja mais observada, estudada e limitada ao nível do impacto causado na qualidade do ar interior das habitações e do ambiente ocupacional nos diversos processos de fabrico que o envolvem, do que ao nível das emissões atmosféricas (Kim *et al.*, 2011).

6.4 - Painéis de aglomerado: emissões de formaldeído durante o fabrico e vida útil

Tal como abordado no Capítulo 3, o formaldeído é um dos componentes mais comuns dos agentes adesivos utilizados no fabrico de painéis de aglomerado, estando presente nas resinas UF, MUF e PF. Durante a produção das placas, o formaldeído é emitido principalmente nos processos de secagem e prensagem a quente, onde se evapora e liberta em conjunto com o vapor de água (Carvalho, 2012).

Relativamente ao ciclo de vida útil dos painéis de aglomerado, as emissões de formaldeído, que vão influenciar a qualidade do ar interior das habitações, têm origens distintas:

- Formaldeído livre não reagido, retido na estrutura compósita do aglomerado (Carvalho, 2012)
- Formaldeído dissolvido na humidade de equilíbrio do painel de aglomerado, na forma de metilenglicol (Ferra, 2010)
- Hidrólise lenta das ligações dos grupos metilol e das pontes de metileno e metileno-éter, Figura 6.1, (Carvalho *et al.*, 2012)

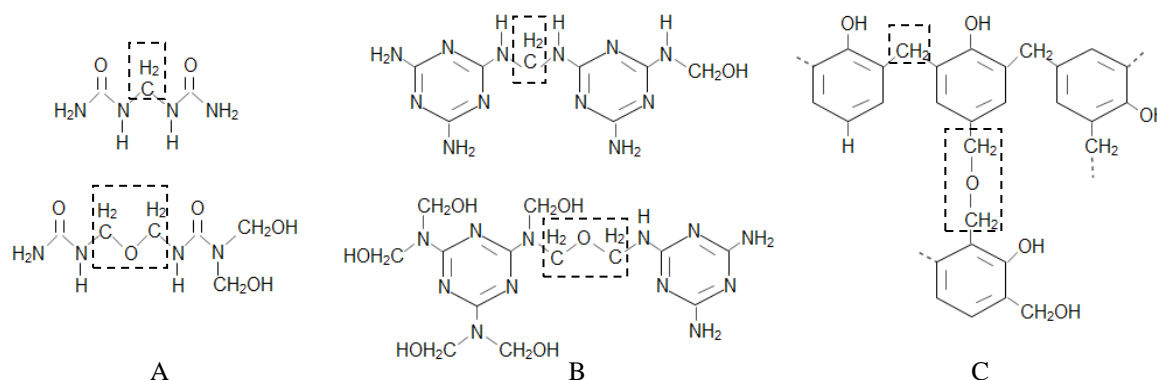


Figura 6.1 - Ligações químicas e resistência à hidrólise (A):UF < (B):MF < (C):PF (adaptado de Fink, 2005).

Os fatores externos ao material, que podem influenciar as suas emissões, são a temperatura ambiente do compartimento, a humidade relativa, a taxa de circulação de ar, o impacto direto do sol e a área exposta de material por unidade de volume do compartimento (Wolkoff e Nielsen, 2010; Carvalho *et al.*, 2012).

6.5 - Requisitos de qualidade do ar interior

Em virtude de uma maior consciencialização pública dos riscos relativos à exposição a ar não saudável, bastante divulgados com o aparecimento do “síndrome da casa doente” (WHO, 1983), de casos legais relacionados com a saúde de moradores e também com odores de

alguns materiais utilizados na construção de habitações, tem sido dado progressivamente mais ênfase ao controle de qualidade do ar interior das habitações a construir. A indústria da construção dirige a escolha dos materiais a utilizar e as abordagens de construção, tendo como orientação dois tipos de dados quantitativos: valores guia (Wolkoff e Nielsen, 2010) e valores alvo (Salthammer *et al.*, 2010).

6.5.1 - Valores guia

Os valores guia derivam de informação toxicológica resultante de testes com animais e de informação sobre acidentes com seres humanos ou de estudos epidemiológicos com grupos de pessoas. São valores limite, obrigatórios legalmente e cujo cumprimento garante, em linha com o estado do conhecimento científico, a não ocorrência de casos com implicações na saúde pública (Wolkoff e Nielsen, 2010).

Os valores guia para a concentração de formaldeído no ar interior, dividem-se em dois grupos consoante a duração da exposição: valores guia para níveis de exposição de curta duração, que visam prevenir efeitos agudos de saúde; valores guia para níveis de exposição de longa duração, que são usados para evitar efeitos crónicos de saúde relacionados com o formaldeído. Normalmente, é considerada de curta duração, a exposição até 0,5 h e o valor limite estipulado deve prevenir a irritação sensorial significativa da população exposta. Os valores guia definidos para longa duração são médias ponderadas por tempo de exposição a diferentes concentrações (TWA). Aplicam-se a 8 ou 24 h e são valores que protegem os indivíduos de efeitos crónicos resultantes de uma exposição contínua ao formaldeído ao longo da vida (Salthammer *et al.*, 2010). É recomendado que os valores guia para a concentração de formaldeído no ar interior sejam exclusivamente propostos por comités governamentais e organizações internacionais, como a Organização Mundial de Saúde.

6.5.2 - Valores alvo

Os valores alvo são valores a atingir em ambientes específicos em função de deveres contratuais assumidos para uma determinada construção, ou estipulados por processos de certificação/*labelling*, que uma empresa pretende alcançar. Algumas dessas certificações visam encorajar a utilização de produtos com baixas emissões, em particular de formaldeído. A mais reconhecida é designada por *Leadership in Energy and Environmental Design* (LEED), promovida pela instituição *US Green Building Council* (USGBC, 2005).

6.6 - Legislação e valores guia para formaldeído no ar interior

Apesar da Organização Mundial de Saúde, em 1987, ter fixado o limiar de curta e longa duração de exposição ao formaldeído em $0,1 \text{ mg/m}^3$ (WHO, 1987), várias organizações em diferentes países têm emitido documentação com valores guia para o formaldeído no ar residencial interior, com âmbito nacional.

Na Tabela 6.4 são apresentados valores guia aplicáveis a vários países. A tendência verificada é surgirem propostas de organismos oficiais no sentido de fazer diminuir os valores limite. Nos Estados Unidos da América, a organização *California Air Resources Board* (CARB) tem liderado, desde há muito, o movimento de redução da concentração de formaldeído permitida no ar interior (Salthammer *et al.*, 2010).

Tabela 6.4 - Valores guia para o formaldeído no ar interior (adaptado de Salthammer *et al.*, 2010).

| País | Duração [h] | Concentração | | Observações |
|----------|----------------|--------------|---------------------|---|
| | | [ppm] | [mg/m^3] | |
| OMS | | 0,08 | 0,1 | Curta e longa duração, fixado em 1987 |
| Alemanha | - | 0,08 | 0,1 | Aplicável desde 1977; revisto e validado em 2006 |
| Portugal | 8 | 0,08 | 0,1 | DL 118/2013 e Portaria n° 353-A/2013 - estabelecimentos de comércio e de serviços |
| Noruega | 0,5 | 0,08 | 0,1 | Valor médio 30 min; aplicável desde 1999 |
| Noruega | 24 | 0,05 | 0,06 | Valor médio 24 h; aplicável desde 1990 |
| Polónia | 24 | 0,04 | 0,05 | Categoria A: aplicável desde 1996 |
| Polónia | 8-10 | 0,08 | 0,1 | Categoria B: aplicável desde 1996 |
| R. Unido | 0,5 | | 0,1 | Aplicável desde 2004 |
| Suécia | 0,5 | 0,08 | 0,1 | Valor médio 30min; aplicável desde 2000 |
| Canadá | 1 | 0,1 | 0,123 | Aplicável desde 2006 |
| Canadá | 8 | 0,04 | 0,05 | Aplicável desde 2006 |
| EUA | 1 | 0,076 | 0,094 | Aplicável desde 1999 |
| EUA | 8 | 0,027 | 0,033 | Limite de exposição provisório 2004 |
| China | 1 | 0,08 | 0,1 | Valor médio 1 h; aplicável desde 2003 |
| Japão | 0,5 | 0,08 | 0,1 | Aplicável desde 1997 |

No entanto, em todos os continentes existe pressão para se reduzirem os valores limite de formaldeído no ar interior das habitações e estabelecimentos públicos. A sensibilidade social

aos riscos relativos à exposição a ar interior não saudável tem aumentado e a declaração de carcinogenicidade do formaldeído têm feito disparar o número de estudos científicos sobre o assunto e a discussão em torno de valores limite mais exigentes. França, por exemplo, propôs recentemente novos valores guia para exposição de longa duração e de curta duração (2 h): respetivamente 0,01 mg/m³ e 0,05 mg/m³ (AFSSET, 2007). A rutura com a situação atual está evidente na Figura 6.2 e traduz-se numa redução do valor guia de exposição de curta duração para metade e dos valores guia de exposição de longa duração ainda mais acentuadamente.

Neste contexto, a indústria da construção começa a trabalhar cada vez mais proactivamente na conceção dos edifícios e na escolha dos materiais, considerando que os valores guia são apenas valores de ação, que devem ser complementados no foro interno por valores alvo, mais exigentes do que os valores legais, antecipando desta forma a tendência e dinâmica impostas pelo consumidor final e organismos de públicos.

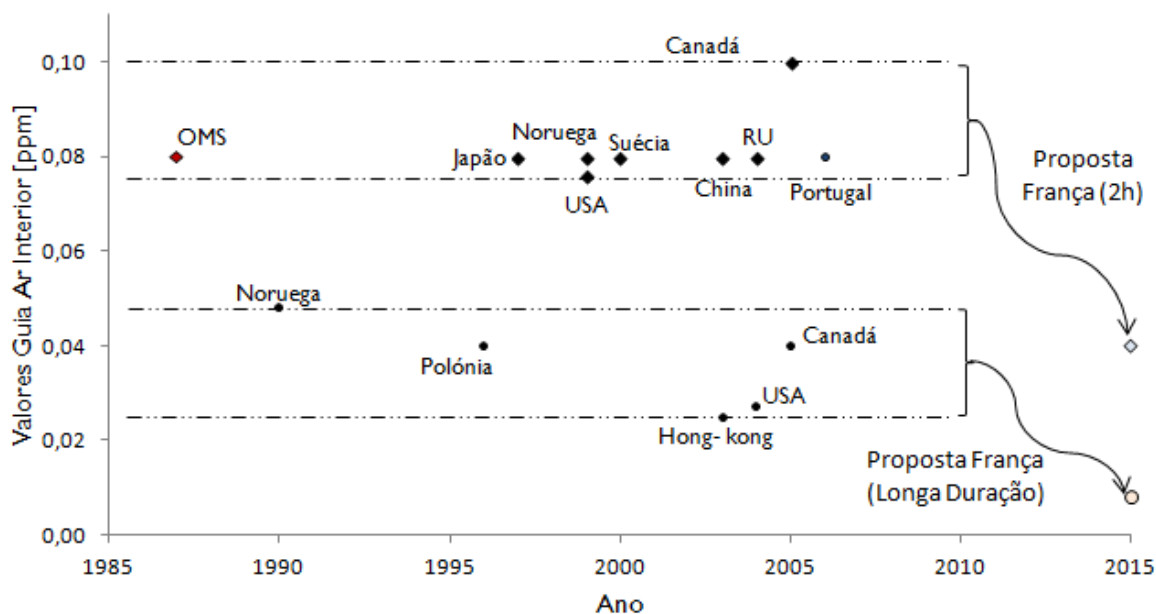


Figura 6.2 - Tendência dos valores guia para formaldeído no ar interior (adaptado de Salthammer, 2011).

Em Portugal, compete à Direção Geral de Saúde e à Agência Portuguesa do Ambiente acompanhar a aplicação do Decreto-Lei 118/2013, no âmbito das suas competências em matéria de qualidade do ar interior. O cumprimento dos limiares de proteção para as concentrações de formaldeído em ar interior de edifícios de comércio e serviços (Portaria nº 353-A/2013) é assegurado pela Inspeção Geral da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território (IGAMAOT).

6.7 - Métodos de determinação da concentração de formaldeído no ar interior

Apesar de existirem várias técnicas disponíveis, os três métodos analíticos mais vulgarmente utilizados para determinação de formaldeído em ar interior, são o método do ácido cromotrópico, o método da acetilacetona e o método da 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) (Carvalho *et al.*, 2012).

Um resumo dos métodos de amostragem e técnicas analíticas para a determinação da concentração de formaldeído no ar interior pode ser encontrado em Salthammer *et al.* (2010). Apresentam-se na Tabela 6.5, os mais utilizados.

Tabela 6.5 - Métodos de determinação da concentração de formaldeído no ar interior.

| Método de amostragem | Técnica Analítica | Limite de deteção [µg/m ³] | Caraterísticas |
|-----------------------------------|--|--|---|
| Ácido cromotrópico | Espetrofotometria ultravioleta / visível (UV/Vis) com absorvância máxima a 580 nm | 30 (ASTM E1333, 2002) | Reação específica com o formaldeído (pH<1). Baixa estabilidade do ácido cromotrópico e interferência de fenóis e oxidantes fortes. Tempo de amostragem longo (Salthammer <i>et al.</i> , 2010). |
| Acetilacetona | Espetrofotometria UV/Vis com absorvância máxima a 412 nm | 2 (Salthammer and Mentese, 2008) | Fácil de executar. Reação específica com o formaldeído. Permite deteção por espectrofotometria de fluorescência. Tempo de amostragem longo (Salthammer <i>et al.</i> , 2010). |
| 2,4-dinitrofenil hidrazina (DNPH) | Cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) e espectrofotometria UV/Vis com absorvância na gama de 340 a 427 nm | < 1 (Salthammer and Mentese, 2008) | Limite de deteção inferior a 1 µg. Reação não específica com o formaldeído. Dispendioso. Tempo de amostragem longo (Salthammer <i>et al.</i> , 2010). |

6.7.1 - Método do ácido cromotrópico

O ar interior é extraído a um caudal de 1 L/min durante pelo menos 60 min, através de um filtro de politetrafluoretileno e de frascos de lavagem de gás, contendo 20 mL de uma solução de bissulfito de sódio a 1 % (ASTM E1333-96, 2002).

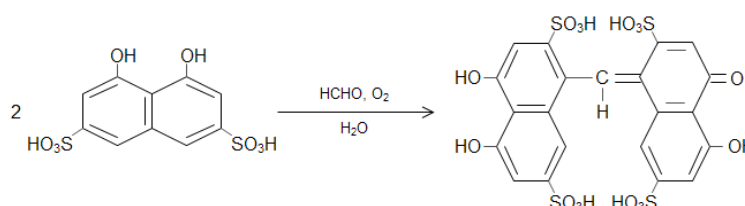


Figura 6.3 - Reação do formaldeído com o ácido cromotrópico (adaptado de Salthammer *et al.*, 2010).

Quando se adicionam 0,1 mL de ácido cromotrópico (ácido 3,6-disulfônico-1,8-dihidroxinaftaleno) a 1% e 6 mL de ácido sulfúrico concentrado, a 4 mL da solução de absorção, o ácido cromotrópico reage com o formaldeído absorvido (ASTM E1333-96, 2002) e gera um derivado de hidroxidifenilmetano vermelho-violeta, Figura 6.3. Depois, o derivado reage com o oxigénio atmosférico originando um quinóide violeta. Este composto pode ser detetado por espectrofotometria ultravioleta (UV/Vis), tendo um máximo de absorvância nos 580 nm (Salthammer *et al.*, 2010).

As principais desvantagens deste método estão associadas à baixa estabilidade do ácido cromotrópico em solução e à possível interferência de fenóis e outras substâncias orgânicas fortemente oxidantes. O método do ácido cromotrópico é reconhecido pela *American Society for Testing Materials* (ASTM) e é utilizado nos ensaios normalizados da câmara grande (ASTM E 1333-96, 2002), câmara pequena (ASTM D6007, 2008) e exsicador (ASTM D5582, 2006) para determinação de formaldeído em placas de aglomerado (Salthammer *et al.*, 2010) - *vide* Tabela 7.1.

6.7.2 - Método da acetilacetona

Recorrendo a uma bomba de amostragem, faz-se passar 120 L de ar interior a um caudal de 2 L/min através de frascos de lavagem de gás, que contêm água destilada, onde o formaldeído é absorvido e permanece em solução aquosa. No final da amostragem, pipetam-se 10 mL desse extrato aquoso para um frasco de 50 mL e adicionam-se 10 mL de acetilacetona e 10 mL de acetato de amónio. Tapam-se os frascos e colocam-se num banho a uma temperatura de 40 °C, durante 15 min. Os frascos são depois conservados à temperatura ambiente durante 1 h, protegidos da luz. A reação química que ocorre está representada na Figura 6.4 e denomina-se reação de Hantzsch. O produto desta reação é a 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina (DDL), que pode ser detetada por espectrofotometria UV/Vis, com um máximo de absorvância a 412 nm (EN 717-1, 2004).

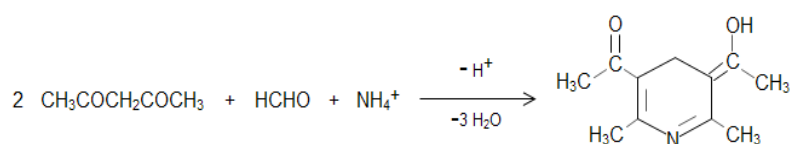


Figura 6.4 - Reação do formaldeído com a acetilacetona (adaptado de EN 717-1, 2004).

O método da acetilacetona apesar de implicar tempos de amostragem longos, como aliás os restantes métodos, é fácil de executar e apresenta um limite de deteção de 2 µg/m³

(Salthammer e Mentese, 2008). A reação de Hantzsch é específica para o formaldeído e a DDL também permite detecção por espectrofotometria de fluorescência - comprimento de onda de excitação 410 nm e comprimento de onda de emissão 510 nm (Carvalho *et al.*, 2012).

Este método é aplicado na Europa e Japão para a determinação de emissões de formaldeído a partir de placas de aglomerado, nomeadamente nos métodos da câmara (EN 717-1, 2004), da análise de gás (EN 717-2, 1994) e do frasco (EN 717-3, 1996). Também é aplicado no método do “perforador” (EN 120, 1992) e no método japonês (JIS A 1460, 2001) do exsicador (Salthammer *et al.*, 2010) - *vide* Tabela 7.1.

6.7.3 - Método da 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH)

Neste método, utilizam-se *cartridges* com cerca de 200 mg de partículas de sílica gel cobertas com uma solução ácida de DNPH. O formaldeído contido no ar interior entra na *cartridge* por sucção/vácuo, reage com a DNPH e forma compostos de hidrazona, Figura 6.5, libertando-se água (Salthammer e Mentese, 2008).

Os compostos retidos na *cartridge* são eluídos com um solvente à base de acetonitrilo, sendo depois o líquido submetido a cromatografia líquida de alta pressão (HPLC). As hidrazonas são detetadas por espectrofotometria UV/Vis na gama dos 340-427 nm, de acordo com a norma ISO 16000-3, 2004 (Carvalho *et al.*, 2012).

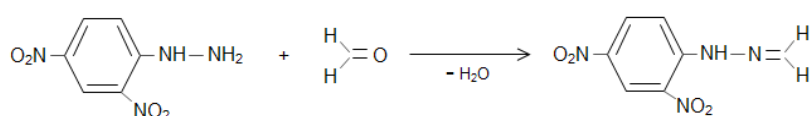


Figura 6.5 - Reação do formaldeído com a DNPH em meio ácido (adaptado de Salthammer *et al.*, 2010).

O método da DNPH apresenta precisão elevada: desvio padrão de 17% na reprodutibilidade para concentrações médias de 57 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, segundo um estudo envolvendo vários laboratórios reconhecidos (Yrieix *et al.*, 2010). O seu limite de detecção é menor que 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Salthammer e Mentese, 2008), embora para esta magnitude de concentrações (entre 1 e 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) o desvio padrão da reprodutibilidade possa subir até 40 % (Yrieix *et al.*, 2010).

A principal desvantagem deste método, além do tempo longo de amostragem (1 a 2 h), reside no facto de ser bastante dispendioso, principalmente porque obriga ao recurso a HPLC (Salthammer e Mentese, 2008).

O método da DNPH é reconhecido pela *International Organization for Standardization* (ISO) e conseqüentemente utilizado nos ensaios normalizados da câmara grande (ISO 12460-1, 2007), câmara pequena (ISO 12460-2, 2006) e análise de gás (ISO 12460-3, 2008) para determinação de emissões de formaldeído por placas de aglomerado de madeira (Salthammer *et al.*, 2010) - *vide* Tabela 7.1.

7 - CLASSES DE AGLOMERADO E VALORES LIMITE DE EMISSÃO

Existem vários métodos de teste 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. A normalização destes métodos é efetuada por diversos organismos internacionais, dos quais se destacam os seguintes: *American Society for Testing and Materials* (ASTM), *Comité Européen de Normalisation* (CEN), *International Organization for Standardization* (ISO) e *Japanese Standards Association* (JSA). A aplicação e reconhecimento de cada método é variável consoante a região geográfica.

7.1 - Métodos de teste para determinação de formaldeído em painéis de aglomerado

Na Tabela 7.1 é apresentada uma síntese dos métodos de teste para determinação de formaldeído, aplicáveis a placas de aglomerado de partículas de madeira. Cada método tem associadas condições específicas (Marutzki *et al.*, 2008).

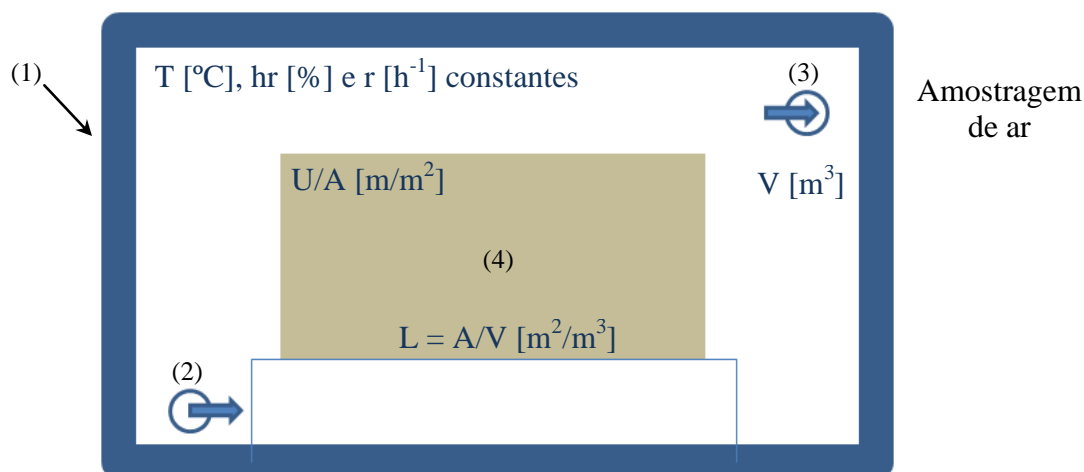
Tabela 7.1 - Testes para determinação de formaldeído em placas (adaptado de Marutzki *et al.*, 2008).

| Método de teste | Norma | Condições do teste |
|-----------------|--|--|
| Câmara | EN 717-1 ASTM E 1333-96, ASTM D 6007 JIS A 1901, JIS A 1911 ISO 12460-1, ISO 12460-2 | Simula condições reais de ar interior residencial (temperatura, pressão, circulação de ar, fator de carga) |
| Análise de gás | EN 717-2 ISO 12460-3 | Condições que aceleram as emissões (temperatura e taxa de circulação do ar elevadas) |
| Frasco | EN 717-3 | Humidade relativa elevada na ausência de circulação de ar |
| Exsicador | ASTM D 5582 JIS A 1460, JAS MAFF 235, JAS 233 ISO 12460-4 | Humidade relativa elevada na ausência de circulação de ar |
| Extração | EN 120 , ISO 12460-5 | Extração do formaldeído contido na amostra, com tolueno |

7.1.1 - Métodos de câmara

Nos métodos de câmara, Figura 7.1, colocam-se amostras de aglomerado com superfície de emissão (A) e comprimento de bordos expostos (U), numa câmara com volume (V), em

condições pré-definidas de temperatura (T), humidade relativa (hr), taxa de circulação de ar (r) e velocidade do ar (v). A taxa de circulação de ar (r) expressa-se em $[h^{-1}]$ e é o quociente entre o caudal de ar que circula na câmara $[m^3/h]$ e o volume da câmara $[m^3]$. O fator de carga (L) é o rácio entre a superfície total exposta da amostra excluindo a área dos bordos $[m^2]$ e V $[m^3]$ (EN 717-1, 2004).



Legenda: (1) - Câmara de teste
 (2) - Entrada de ar
 (3) - Saída de ar
 (4) - Amostra de aglomerado

Figura 7.1 – Método de câmara (adaptado de EN 717-1, 2004).

O formaldeído emitido pelas placas de aglomerado mistura-se com o ar que circula na câmara, do qual são retiradas amostras periodicamente. A concentração de formaldeído no ar é determinada fazendo passar o ar através de frascos de lavagem de gás contendo água, que absorve o formaldeído. A concentração de formaldeído no ar da câmara é calculada através da concentração de formaldeído na água dos frascos de lavagem de gás (determinada pelo método da acetilacetona e espectrofotometria UV/Vis) e do volume de ar amostrado. Quando a emissão de formaldeído a partir da amostras de aglomerado é quase constante nas condições do teste, a concentração na câmara também permanece constante, atingindo-se um estado *quasi*- estacionário. O resultado obtido nesse ponto é expresso em mg de formaldeído por m³ de ar (EN 717-1, 2004) ou partes por milhão [ppm] (ASTM E 1333-96, 2002).

Existem vários métodos de teste normalizados que recorrem à utilização de câmaras de maior ou menor dimensão. No entanto, só recentemente as câmaras começaram a ganhar importância, devido às regulações impostas pela organização *California Environmental Protection Agency - Air Resources Board* (CARB) para redução das emissões de formaldeído a partir de placas de derivados de madeira (Salhammer *et al.*, 2010). A principal vantagem

dos métodos que utilizam câmaras com maior volume está relacionada com o facto de se poderem utilizar amostras de aglomerado de maior dimensão, o que elimina distorções introduzidas pela variabilidade do material em análise e aumenta a precisão dos resultados obtidos (Carvalho *et al.*, 2012). Dada a sua fiabilidade e precisão, os métodos de “câmara grande” são apresentados por diferentes organismos normativos como métodos de referência, Tabela 7.2, sendo os restantes apresentados como métodos derivados.

Câmaras mais pequenas começaram entretanto a ser utilizadas nalguns laboratórios dos Estados Unidos, Japão e Europa, sendo porém ainda muito pouco utilizadas em ambiente industrial. Atualmente a capacidade mais comum das câmaras utilizadas é 1 m³, porque se demonstrou que permitiam a obtenção de resultados fiáveis (Salthammer *et al.*, 2010).

Tabela 7.2 - Condições de teste e amostragem do ar em métodos de câmara (adaptado de Carvalho *et al.*, 2008).

| Norma | EN 717-1, 2004 (Referência CEN) | ASTM E 1333-96, 2002 (Referência ASTM) | ASTM D 6007, 2008 |
|---|---|--|--|
| <i>Condições de teste</i> | | | |
| T [°C] | 23±0,5 | 25±1 | 25±1 |
| hr [%] | 45±3 | 50±4 | 50±4 |
| V [m ³] | > 12/1/0,225 | 22 | 0,02 a 1 |
| r [h ⁻¹] | 1±0,05 | 0,5±0,05 | 0,5±0,05 |
| L = A/V [m ² /m ³] | 1 | 0,43- aglomerado para solos e aplicação geral | 0,43 (0,13- aglomerado para interior de portas) |
| U/A [m/m ²] | 1,5 | Se área de bordos > 5 % da área das superfícies incluir área bordos em A | Se área de bordos > 5 % de A, cobrir topos com folha de alumínio |
| Método de análise do ar | Acetilacetona | Ácido cromotrópico | Ácido cromotrópico |
| Condicionamento prévio da amostra RCB | Não | 7 dias ± 3 h a 24±3 °C e humidade relativa 50±5 % | 2 h a 24±3 °C e humidade relativa 50±5 % |
| <i>Amostragem do ar</i> | | | |
| Frequência | Duas vezes por dia | | |
| Intervalo [h] | > 3 h | | |
| Duração mínima [dias] | 10 | | |
| Duração máxima [dias] | 28 | | |
| Critério de estado <i>quasi</i> -estacionário | Varição da concentração de formaldeído no ar da câmara inferior a 5 % num período de 4 dias | 16 a 20 h (desde que a concentração de formaldeído em amostras de ar colhidas em simultâneo em 2 pontos distintos, variem entre si menos que 0,03 ppm) | Determinado por equação (~ 2,5 h) |

Foram encontrados fatores de correlação elevados entre os resultados dos métodos de câmara europeus e americanos (EN 717-1, 2004 e ASTM E 1333-96, 2002). No entanto, os métodos europeus conduzem sistematicamente a valores cerca de 20% mais baixos que os americanos (Salthammer *et al.*, 2012), porque os critérios de estado *quasi*-estacionário diferem como se pode observar na Tabela 7.2, página 45.

As principais vantagens dos métodos de câmara estão relacionadas com o facto de simularem condições reais de emissão e poderem utilizar dimensões de amostras que minimizam erros, por falta de homogeneidade do material. As desvantagens são a longa duração do teste e o recurso a equipamento dispendioso (Carvalho *et al.*, 2012).

7.1.2 - Método da análise de gás

O método normalizado de análise de gás (EN 717-2, 1994) é um método derivado, pelo qual se determinam as emissões de formaldeído de uma amostra com bordos selados e dimensões de 400mm x 50mm x espessura da placa, que é colocada no interior de um tubo de aço estanque com volume 4 L e submetida a condições de libertação acelerada de formaldeído: temperatura da câmara $60 \pm 0,5$ °C; humidade relativa do ar inferior a 3 %; caudal de ar 60 ± 3 L/h e sobrepressão 1000 a 1200 Pa, Figura 7.2. O formaldeído emitido pela amostra é transportado no caudal de ar e obrigado a passar continuamente por um sistema de lavagem de gás, onde o formaldeído é absorvido em água e permanece em solução aquosa. No final de cada hora o caudal de ar é dirigido automaticamente para outro par de frascos de lavagem de gás, até se perfazerem 4 h.

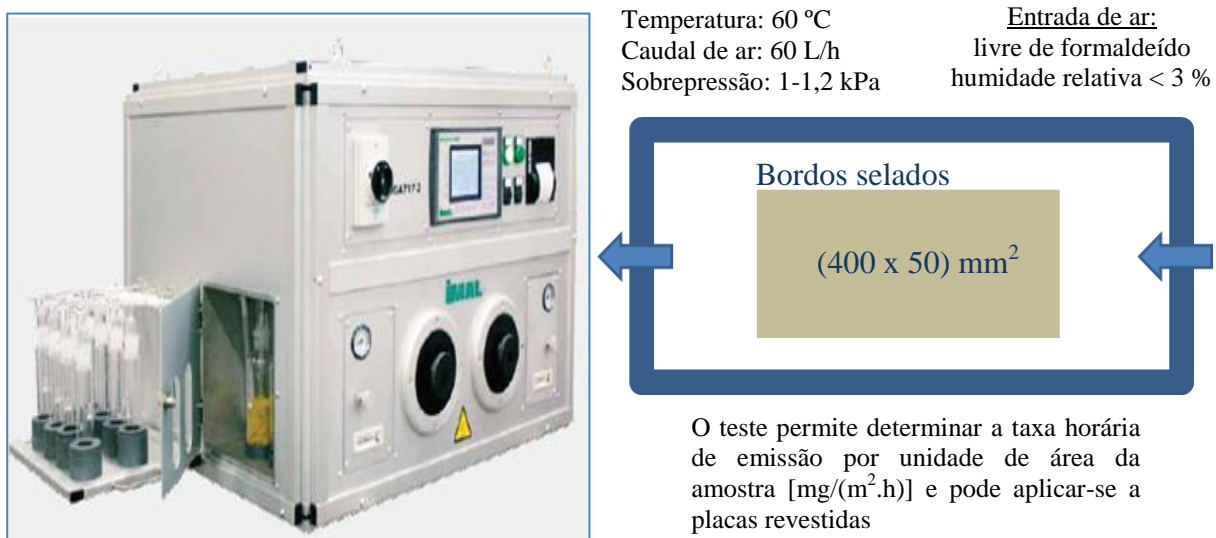


Figura 7.2 - Método da análise de gás (adaptado de IMAL-PAL[®], 2014 e Marutzki *et al.*, 2008).

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. Normalmente, para a obtenção do resultado final, faz-se a média de três dos valores obtidos eliminando-se o primeiro, relativo à primeira hora (Salthammer *et al.*, 2010). O teste permite determinar a taxa horária de emissão de formaldeído por unidade de área do material da amostra e o resultado é expresso em $[\text{mg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})]$ (Carvalho *et al.*, 2012).

Este método utiliza equipamento dispendioso, mas de fácil manuseamento e a obtenção de resultados é rápida. Permite testar placas revestidas e não revestidas (Marutzki *et al.*, 2008).

7.1.3 - Método do frasco

O método do frasco, Figura 7.3, consiste em suspender amostras de aglomerado com massa total 20 g dentro de um frasco fechado que contém 50 ml de água destilada e conservar o frasco fechado a 40 ± 1 °C durante 3 h. A distância entre a parte inferior da amostra e a superfície da água deve ser aproximadamente 40 mm. O teor de formaldeído absorvido na água é depois determinado fotometricamente pelo método da acetilacetona. O resultado obtido é expresso em mg de formaldeído por kg de placa de aglomerado seca (EN 717-3, 1996).

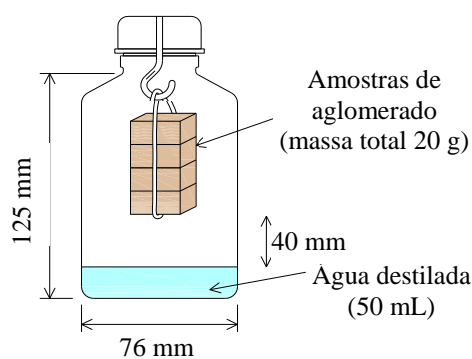


Figura 7.3 - Método do frasco (adaptado de EN 717-3, 1996 e Salthammer *et al.*, 2010).

O método é expedito, utiliza equipamento pouco dispendioso e pode ser utilizado facilmente no controlo de produção. No entanto, dada a pequena quantidade de material utilizada e o elevado rácio de bordos expostos face à superfície de placa, pode conduzir a resultados pouco representativos do comportamento das placas, após aplicação em ambiente residencial/interior (Salthammer *et al.*, 2010). As placas depois de aplicadas, normalmente estão orladas nos bordos, ou encaixadas em estruturas de madeira, o que dificulta outras emissões de formaldeído, que não sejam as provenientes das superfícies da placa expostas ao ar interior.

7.1.4 - Método do exsicador

Este método é baseado no mesmo princípio que o método do frasco, isto é exposição da amostra a um ambiente de elevada humidade relativa (promotora de hidrólise do agente adesivo da placa e libertação de formaldeído) e ausência de circulação de ar, mas otimiza o rácio entre os bordos da placa expostos e a superfície (Marutzki *et al.*, 2008).

O método do exsicador que assume mais relevância é o descrito pela norma japonesa JIS A 1460, 2001, dada a sua vasta aplicação na indústria e laboratórios locais (Carvalho *et al.*, 2012). A liderança dos produtos classificados segundo o referencial japonês terá conduzido à importância crescente da compreensão deste método, bem como à necessidade de se estabelecerem correlações entre os seus resultados e os dos ensaios normalizados aplicados noutros continentes (EPF, 2013).

A norma japonesa exige condicionamento prévio das amostras a uma temperatura de 20 ± 2 °C e humidade relativa 65 ± 5 % até se atingir massa constante, o que pode demorar 7 dias (Carvalho *et al.*, 2012). Como representado na Figura 7.4, as amostras são cortadas em retângulos de 150 mm por 50 mm de modo a que a soma das suas áreas (considerando superfícies e bordos) totalizem 1800 cm^2 . Desta forma o rácio entre os bordos da placa e a superfície exposta aproxima-se de 20%. As amostras são encaixadas numa estrutura metálica que é colocada dentro do exsicador em cima de uma rede de aço inoxidável, que por sua vez se posiciona sobre um recipiente de vidro que contém $300 \pm 0,1$ mL de água destilada (JIS A 1460, 2001). O exsicador utilizado tem diâmetro interno de 240 mm e volume 9~10 L (Tanabe, S., 2008).

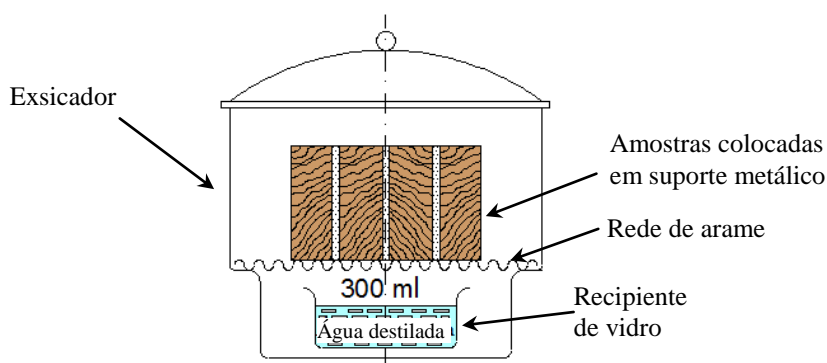


Figura 7.4 - Diagrama esquemático do exsicador (adaptado de JIS A 1460, 2001).

Após a colocação da tampa no exsicador, este deve ser acondicionado durante 24 h de modo a manter uma temperatura interior de $20 \pm 0,5$ °C. Durante esse período o formaldeído emitido pelas amostras é absorvido pela água contida no recipiente (JIS A 1460, 2001). A

concentração de formaldeído na água é determinada fotometricamente pelo método da acetilacetona, mas as condições de reação e quantidades de reagentes são diferentes das utilizadas nos métodos europeus (Carvalho *et al.*, 2012). O resultado obtido é expresso em mg de formaldeído por L de água (JIS A 1460, 2001).

O método do exsicador apresenta variações consoante os diferentes referenciais normativos que o adotam. Por exemplo, na vertente americana do método (ASTM D 5582, 2006) o diâmetro do exsicador e a duração do teste são diferentes (Carvalho *et al.*, 2012). No entanto, também existem movimentos tendentes à uniformização e recentemente a *Internacional Organization for Standardization* emitiu uma norma harmonizada (ISO/CD 12460-4) entre as indústrias do Japão, Austrália e Nova Zelândia (Salthammer *et al.*, 2010).

Alem de utilizar equipamento pouco dispendioso, este método é muito preciso e é aplicável a painéis revestidos e não revestidos. Tem, no entanto, a desvantagem de ser relativamente longo – 7 dias para acondicionamento da amostra mais 24 h de teste (Carvalho *et al.*, 2012).

7.1.5 - Método de extração

O método de extração permite medir o teor de formaldeído num painel de aglomerado e não o seu nível de emissões. O princípio do ensaio baseia-se na extração de formaldeído de amostras de aglomerado por meio de tolueno em ebulição, Figura 7.5. O formaldeído é depois transferido para água destilada (EN 120, 1992).

O formaldeído é extraído de 110 g de provetes de aglomerado quadrados cortados nas dimensões de 50 mm por 50 mm. Estes provetes são fervidos em 600 mL de tolueno num balão ligado a um dispositivo designado como “*perforator*”, contendo 1000 mL de água destilada. A extração é feita durante 2 h, após a passagem das primeiras bolhas pela placa de vidro poroso. No final da extração, separa-se a solução de água com formaldeído dissolvido contida no corpo do “*perforator*” do tolueno através de uma torneira. Mistura-se essa solução com a que está contida no frasco de absorção e o teor de formaldeído da solução resultante é determinado por espectrofotometria, pelo método da acetilacetona. Os resultados obtidos por este método são expressos em mg de formaldeído por 100 g de placa de aglomerado seca (EN 120, 1992).

Os valores determinados pelo método de extração são teoricamente corretos quando o teste envolve placas de aglomerado acondicionadas para um teor de humidade de referência de 6,5%. Quando as placas apresentam diferentes teores de humidade, como é o caso na realidade industrial, é aplicado um fator de correção aos resultados obtidos, que é função do

teor de humidade determinado (*vide* Secção 5.6) nas placas submetidas ao teste (Salthammer *et al.*, 2010).

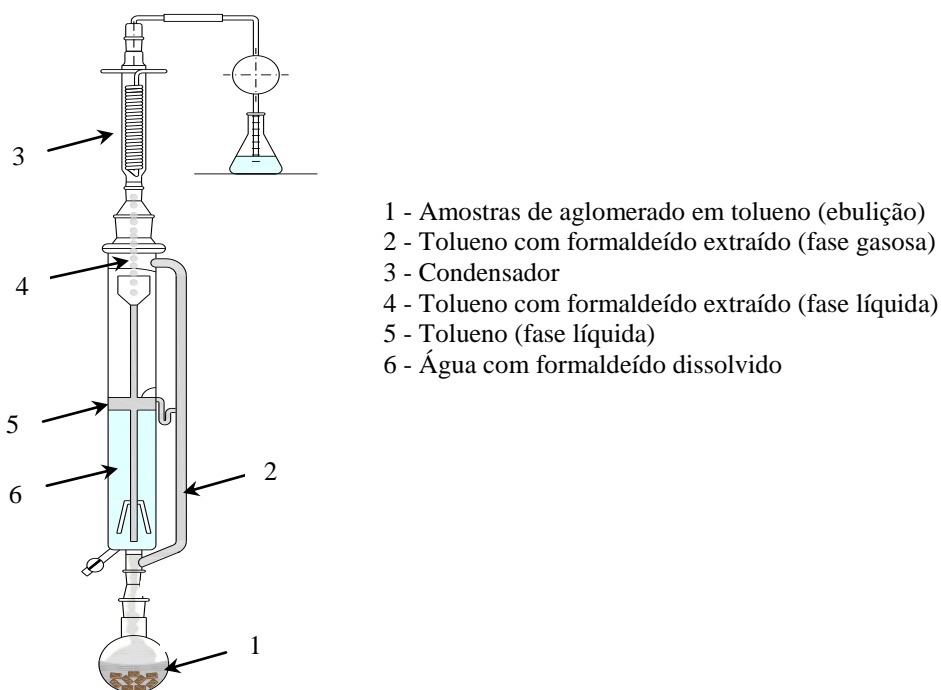


Figura 7.5 - Método de extração (adaptado de EN 120, 1992 e Salthammer *et al.*, 2010).

O método de extração tem baixo custo e permite a obtenção de resultados muito rapidamente (3 h) em comparação com o método da câmara, que implica vários dias até se atingir o estado estacionário. Por isso, é muito utilizado no controlo de produção fabril em todo mundo, exceto na América do Norte. Porém, a precisão deste método é limitada para valores inferiores a 4 mg/100g de placa seca (Carvalho *et al.*, 2012) e a sua correlação com o método da câmara é fraca, para placas com muito baixa emissão de formaldeído (EPF, 2013).

7.1.6 - Critérios de utilização dos métodos de teste

Os métodos de referência são escolhidos pelos organismos normativos atendendo à sua precisão e reprodutibilidade. Normalmente são métodos que utilizam câmaras de maior dimensão e recorrem a equipamentos de controlo que permitem reproduzir as condições reais a que as placas são sujeitas em ambiente residencial interior (*vide* Tabela 7.2). Os métodos derivados conduzem à obtenção de resultados menos fiáveis e precisos, embora possam ser correlacionáveis com os resultados obtidos pelos métodos de referência (Salthammer *et al.*, 2010). O método de referência na América do Norte é o teste da câmara descrito pela ASTM E 1333-96, 2002. Na Europa o método de referência também é o da câmara (EN 712-1),

embora a nível industrial se utilize exclusivamente o método de extração (EN 120, 1992). No Japão o método mais reconhecido e aplicado é o do exsiccador (JIS A 1460, 2001).

Os resultados obtidos através dos vários tipos de métodos podem ser afetados por variáveis intrínsecas e extrínsecas ao material em análise. Na prática, os testes que medem as emissões de formaldeído são influenciados pela densidade e estrutura das placas, enquanto os testes que determinam o teor ou potencial de formaldeído nas placas são perturbados pela humidade presente nas placas. Outros fatores que também afetam os resultados obtidos são o pré-condicionamento das amostras, a selagem ou não dos bordos e o tamanho das amostras. Importa salientar que quer os métodos de referência quer os derivados são necessários, porque todos aportam um conjunto de vantagens e desvantagens, que por vezes se sobrepõem a uma simples análise de precisão e fiabilidade. São exemplos, a facilidade de aplicação em ambiente industrial, o custo dos equipamentos utilizados e muitas vezes a importância e o reconhecimento que o método apresenta numa dada região geográfica (Marutzki *et al.*, 2008).

No Anexo IX é apresentada uma síntese dos princípios associados a cada teste, dos fatores a ter em conta na preparação das amostras, das condições simuladas e das unidades de grandeza física aplicáveis aos resultados obtidos. Esta informação recolhida ajuda a compreender melhor cada teste de determinação de formaldeído em placas de aglomerado e possibilita uma interpretação de resultados mais completa e ajustada a cada situação concreta de ensaio industrial.

7.2 - Classes de aglomerado por referencial normativo e região geográfica

O aglomerado de partículas de madeira comercializado nos diferentes continentes, é dividido em várias classes, que se fundamentam em valores limite de emissão de formaldeído distintos. Os valores limite são definidos e medidos de acordo com os métodos de teste normalizados para determinação de formaldeído, aplicáveis nessa geografia.

7.2.1 - Europa

Na Tabela 7.3 são apresentadas as classes de aglomerado (E2 e E1) e os respetivos valores limite de emissão de formaldeído, teor de formaldeído ou taxa de emissão de formaldeído por unidade de área de placa, consoante o método de teste aplicado, reconhecido pela norma harmonizada EN 13986, 2004.

Tabela 7.3 - Classes de aglomerado e valores limite de formaldeído: Europa (EN 13986, 2004).

| Classe | Produto | Método de teste | Valor limite |
|--------|----------------------|---------------------------------|--|
| E2 | Aglomerado | Câmara (EN 717-1, 2004) | $> 0,124 \text{ mg/m}^3$ de ar |
| | Aglomerado | Extração (EN 120, 1992) | $8 < \text{mg}/100\text{g}$ de placa seca ≤ 30 |
| | Aglomerado revestido | Análise de gás (EN 717-2, 1994) | $3,5 < \text{mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}) \leq 8$ |
| E1 | Aglomerado | Câmara (EN 717-1, 2004) | $\leq 0,124 \text{ mg/m}^3$ de ar |
| | Aglomerado | Extração (EN 120, 1992) | $\leq 8 \text{ mg}/100\text{g}$ de placa seca |
| | Aglomerado revestido | Análise de gás (EN 717-2, 1994) | $\leq 3,5 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ |

Em 29 de Junho de 2011, a *European Panel Federation* (EPF) decidiu desenvolver uma proposta para introduzir uma nova classe de painéis de aglomerado para aplicação na construção civil, com um valor limite de emissões de formaldeído de 0,065 ppm (1 ppm = 1,24 mg/m³). A inclusão desta nova classe de aglomerado (designada como E1 *plus*) na norma harmonizada EN 13986, 2004 está ainda em discussão (EPF, 2013).

7.2.2 - Estados Unidos

Em 2007, a organização *California Air Resources Board*, emitiu a diretiva *Airborne Toxic Control Measure*, vulgarmente conhecida como regra CARB, onde se estipulavam as emissões máximas de formaldeído permitidas para placas de aglomerado e outros derivados de madeira. Esses limites foram estabelecidos em dois níveis: CARB I e CARB II (*California Environmental Protection Agency- Air Resources Board*, 2014).

Na Tabela 7.4 são apresentadas as classes de aglomerado reconhecidas nos Estados Unidos e os respetivos valores limite de emissão de formaldeído, determinados pelo método da câmara grande (ASTM E 1333-96, 2002).

Tabela 7.4 - Classes de aglomerado e valores limite de formaldeído: Estados Unidos (ANSI A 208.1, 2009 e *California Environmental Protection Agency- Air Resources Board*, 2014).

| Classe | Produto | Método de teste | Valor limite |
|-----------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| <i>Standard</i> | Aglomerado | Câmara (ASTM E 1333-96, 2002) | $\leq 0,3 \text{ ppm}$ |
| | Aglomerado para <i>flooring</i> | Câmara (ASTM E 1333-96, 2002) | $\leq 0,2 \text{ ppm}$ |
| CARB I | Aglomerado | Câmara (ASTM E 1333-96, 2002) | $\leq 0,18 \text{ ppm}$ |
| CARB II | Aglomerado | Câmara (ASTM E 1333-96, 2002) | $\leq 0,09 \text{ ppm}$ |

Nota: o método europeu (EN 717-1, 2004) conduz a resultados cerca de 20 % inferiores ao método americano (ASTM E 1333-96, 2002) porque os critérios de estado *quasi*-estacionário diferem (*vide* Tabela 7.2, página 42).

7.2.3 - Japão

Na Tabela 7.5 são apresentadas as classes de aglomerado em vigor no Japão e os respectivos valores limite de formaldeído, determinados pelo método de teste do exsicador (JIS A 1460, 2001) definidos na norma JIS A 5908, 2003.

Tabela 7.5 - Classes de aglomerado e valores limite de formaldeído: Japão (JIS A 5908, 2003).

| Classe | Produto | Método de teste | Valor limite |
|--------|----------------------------|------------------------------|-----------------|
| F ** | Aglomerado cru e revestido | Exsicador (JIS A 1460, 2001) | $\leq 1,5$ mg/L |
| F *** | Aglomerado cru e revestido | Exsicador (JIS A 1460, 2001) | $\leq 0,5$ mg/L |
| F **** | Aglomerado cru e revestido | Exsicador (JIS A 1460, 2001) | $\leq 0,3$ mg/L |

7.2.4 - Síntese

Seguindo a tendência demonstrada no Capítulo 6, onde se recolhem evidências sobre a redução sistemática dos valores guia para a concentração de formaldeído no ar interior, com o intuito de se elevarem os padrões necessários a uma vida saudável, também as normas associadas às emissões de formaldeído por placas de aglomerado e outros derivados de madeira têm vindo a fixar valores consecutivamente mais exigentes e difíceis de atingir, como aliás seria de esperar, estando-se a falar de materiais com larga aplicação na indústria da construção civil.

Outra conclusão que se pode retirar é que a globalização dos mercados faz colidir sistemas normativos muitas vezes elaborados em pressupostos e sobretudo métodos de teste diferentes, que conseqüentemente conduzem a resultados que medem comportamentos físicos e químicos das placas também diferentes, dificultando o estabelecimento de equivalências entre produtos. Este cenário requer esforço científico e industrial contínuo, para que se definam correlações fiáveis entre os diversos métodos aplicados nas diferentes regiões geográficas.

7.3 - Correlações empíricas entre resultados obtidos por diferentes métodos de teste

Com base na literatura, é importante destacar algumas correlações empíricas entre os resultados de ensaios que utilizam métodos de teste diferentes, quer do mesmo referencial normativo, quer de referenciais normativos distintos.

7.3.1 - Correlações entre resultados obtidos pelos métodos de teste europeus normalizados

Na Tabela 7.6 são apresentadas correlações estabelecidas entre os resultados obtidos pelo método de referência europeu da câmara (EN 717-1, 2004) e os resultados obtidos por cada um dos restantes métodos de teste derivados, normalizados na Europa (Marutzky *et al.*, 2008).

Tabela 7.6 - Correlações entre métodos de teste europeus (Marutzky *et al.*, 2008).

| Método de referência | Métodos derivados | | |
|--|--|--|---|
| | Análise de gás (EN 717-2, 1994) [mg/(m ² .h)] | Frasco (EN 717-3, 1996) [mg/kg] | Extração (EN 120, 1992) [mg/100g] |
| Câmara (EN 717-1, 2004) [mg/m ³] | $Y = 22,616 X + 0,131$ ($R^2 = 0,992$) | $Y = 46,596 X + 0,7624$ ($R^2 = 0,798$) | $Y = 44,814 X + 0,239$ ($R^2 = 0,865$) |

Legenda: R^2 - Fator de correlação; X – Resultado do método de referência; Y – Resultado do método derivado.

7.3.2 - Correlações entre resultados obtidos por métodos de teste referência nos diferentes continentes

Na Tabela 7.7 são apresentadas correlações entre resultados obtidos pelos métodos de referência europeus e norte-americanos (Marutzky *et al.*, 2008) e pelos métodos de referência europeus e japoneses (Park *et al.*, 2011). Estas correlações são estendidas ao método de extração dada a sua vasta aplicação no controlo de produção fabril na Europa.

Tabela 7.7 - Correlações entre métodos de teste referência nos diferentes continentes/países (adaptado de Marutzky *et al.*, 2008, Park *et al.*, 2011).

| Método de referência | Estados Unidos | Japão |
|--|--|--|
| | Câmara grande (ASTM E 1333-96, 2002) [ppm] | Exsicador (JIS A 1460, 2001) [mg/L] |
| Câmara (EN 717-1, 2004) [mg/m ³] | $Y = 0,9377 X + 0,0116$ ($R^2 = 0,980$) | $Y = 9,2764 X - 0,4295$ ($R^2 = 0,839$) |
| Método industrial | | |
| Extração (EN 120, 1992) [mg/100g] | $Y = 0,0268 X - 0,0504$ ($R^2 = 0,915$) | $Y = 0,2028 X - 0,2793$ ($R^2 = 0,920$) |

Legenda: R^2 - Fator de correlação; X – Resultado do método de referência/Industrial europeu; Y – Resultado do método de referência americano/japonês.

7.4 - Comparação entre classes de aglomerado de referenciais normativos diferentes

Como referido anteriormente, pode concluir-se pela análise dos dados e da informação recolhida, que os produtos oferecidos em cada região geográfica não só utilizam métodos diferentes para determinar o formaldeído associado, como se baseiam em princípios diferentes. Consequentemente os valores limite por categoria de produto associados a cada referencial normativo, também se expressam em unidades de grandeza física distintas.

Através das correlações acima referenciadas, procurou estabelecer-se uma hierarquia de emissões, entre as classes de aglomerado dos diversos referenciais normativos. Para esse efeito construiu-se a Tabela 7.8, que tem como valores de partida, assinalados a negrito, os limites definidos nas respetivas normas harmonizadas, (*vide* Tabelas 7.3, 7.4 e 7.5).

O critério de transposição de resultados entre referenciais distintos foi dar prioridade à aplicação das correlações entre métodos que utilizam princípios semelhantes, por exemplo os métodos de câmara (EN 717-1, 2004 e ASTM E 1333-96, 2002), seguidas das que apresentam menor grau de incerteza. Evitou utilizar-se a correlação entre o método de extração (EN 120, 1992) e o método americano da câmara grande (ASTM E 1333-96, 2002), atendendo a que os dois métodos se baseiam em princípios diferentes (*vide* Anexo IX) e a precisão do método de extração é limitada para valores inferiores a 4 mg/100g de placa seca (Carvalho *et al.*, 2012).

Tabela 7.8 - Valores limite estimados para classes de diferentes referenciais normativos (adaptado de Carvalho *et al.*, 2012).

| Classe de Aglomerado | Europa | | Estados Unidos | Japão |
|----------------------------|--|---|---|---|
| | Câmara (EN 717-1, 2004) [mg/m ³] | Extração (EN 120, 1992) [mg/100g] | Câmara (ASTM E 1333-96, 2002) [ppm] | Exsicador (JIS A 1460, 2001) [mg/L] |
| CARB I | ≤ ~0,180 | ≤ ~8,3 | ≤ 0,18 | ≤ ~1,2 |
| E1 | ≤ 0,124 | ≤ 8,0 | ≤ ~0,13 | ≤ ~0,7 |
| CARB II | ≤ ~0,084 | ≤ ~4,0 | ≤ 0,09 | ≤ ~0,5 |
| F *** | ≤ ~0,082 | ≤ ~3,9 | ≤ ~0,09 | ≤ 0,5 |
| E1 <i>plus</i> | ≤ 0,081 | ≤ ~3,9 | ≤ ~0,09 | ≤ ~0,5 |
| F **** | ≤ ~0,059 | ≤ ~2,9 | ≤ ~0,06 | ≤ 0,3 |

Legenda: (~) Valor obtido por correlação.

Através da informação indicada na Tabela 7.8, conclui-se existirem três patamares de desenvolvimento do produto, no que diz respeito às emissões de formaldeído. A proposta

européia de nova classe de aglomerado para aplicação na construção civil, E1 *plus*, cuja inclusão na norma harmonizada EN 13986, 2004 está em análise, insere-se no segundo patamar de exigência e competirá com a classe americana CARB II e a classe japonesa F***.

8 - ABORDAGENS PARA REDUÇÃO DAS EMISSÕES DE FORMALDEÍDO

Neste capítulo, são analisados estudos científicos, que apontam novas abordagens para produção de aglomerado com muito baixas emissões de formaldeído, e é efetuada uma avaliação sistemática do potencial associado a cada hipótese.

8.1 - Influência da espécie de madeira

As várias espécies de madeira cortadas em tábua verde, ou seja, com teores de humidade de equilíbrio, diferem umas das outras no que diz respeito à emissão de formaldeído em estado estacionário e ao teor de formaldeído que possuem (Meyer e Boehme, 1997).

Meyer e Boehme (1997) submeteram cinco espécies europeias de madeira em estado verde e secas até teores de humidade entre 7 e 9 %, a diversos testes europeus de determinação de formaldeído aplicáveis a placas (*vide* Tabela 7.1). Utilizando o intervalo de resultados obtido nesse estudo para as cinco espécies analisadas, construiu-se a Tabela 8.1, onde são comparadas as emissões e o teor de formaldeído da madeira verde e da madeira seca (teor de humidade entre 7 e 9 %), com as emissões e teor de formaldeído das classes normalizadas de aglomerado mais exigentes (*vide* Tabelas 7.8 e 7.9).

Tabela 8.1 - Teor e emissão de formaldeído da madeira e do aglomerado (adaptado de Meyer e Boehme, 1997).

| Material | Método da câmara (EN 717-1, 2004) [ppb] | Método de extração (EN 120, 1992) [µg/100g] |
|--------------------------------------|---|---|
| <u>Madeira verde</u> | | |
| Mínimo-máximo (5 espécies) | 2 - 9 | 217 - 597 |
| Pinho | 3 | 217 |
| <u>Madeira seca (7-9) % humidade</u> | | |
| Mínimo-máximo (5 espécies) | 3 - 5 | 155 - 277 |
| Pinho | 5 | 233 |
| <u>Aglomerado de partículas</u> | | |
| Classe E1 <i>plus</i> | ≤ 65 | ≤ ~3900 |
| Classe F**** | ≤ ~48 | ≤ ~2900 |

Legenda: (~) Valor obtido por correlação.

Atendendo à reduzida contribuição da madeira para as emissões totais de formaldeído do aglomerado e à pequena variação de emissões e conteúdo de formaldeído encontrada entre as diversas espécies testadas, pode concluir-se que a hipótese de diversificação da espécie de

madeira utilizada para fabrico de placas de aglomerado com muito baixas emissões de formaldeído, não é prioritária.

8.2 - Influência da incorporação de reciclados

Já foi referida a importância ambiental da incorporação de reciclados como matéria-prima no fabrico de aglomerado. A sua utilização além de preservar floresta, prolonga o ciclo de vida útil da madeira. No entanto, a partícula de reciclado pela maior fragilidade mecânica que possui inerente ao prolongamento do seu tempo de vida, implica degradação dos resultados físico-mecânicos do aglomerado, principalmente resistência à flexão e módulo de elasticidade em flexão, mantendo-se constantes as restantes variáveis de processo, tais como o rácio resina sólida-madeira seca, temperatura dos pratos e tempo de prensagem (Martins *et al.*, 2007).

Martins e colaboradores (2007) conduziram uma experiência industrial que lhes permitiu concluir que o teor de formaldeído presente nas placas produzidas subia com o aumento da percentagem de incorporação de reciclados, para a mesma razão mássica de resina por partícula seca. Esta tendência apresentou um nível de significância estatística razoável. Considerado como ponto de partida 30% de incorporação de reciclados, acréscimos de 20 % de reciclados traduziram-se em subidas no teor de formaldeído (EN 120, 1992) de 0,5 mg por 100 g de placa seca. Este facto estará eventualmente relacionado com a reciclagem de placas produzidas noutras épocas, com recurso a resinas de maior razão molar formaldeído/ureia (F/U) e equipamento tecnologicamente ultrapassado, tendo como consequência menor otimização operacional.

8.3 - Adesivos naturais

Os adesivos naturais, apesar de apresentarem um poder de ligação inferior, têm a vantagem de serem produtos renováveis com emissões de formaldeído próximas de zero. Adicionalmente, estudos de modificação física e/ou química, poderão melhorar o seu poder adesivo e consequentemente aumentar a sua taxa de penetração na indústria dos aglomerados de madeira (Zhao *et al.*, 2011). Os adesivos naturais mais investigados, para produção de painéis de aglomerados de madeira, são: (i) adesivos à base de tanino; (ii) adesivos à base de amido e (iii) adesivos à base de lignina.

8.3.1 - Adesivos à base de tanino

Os taninos são compostos polifenólicos que estão concentrados na casca de algumas espécies de mimosa (*Acacia mearnsii*) e de pinho (*Pinus radiata*) ou no cerne de madeira de quebracho (*Schinopsis balansae*). Outra fonte comercial importante de tanino resulta da extração feita a partir de noz *pecan* (*Carya illinoensis*). A utilização de taninos introduz desde logo um problema de disponibilidade, porque as espécies das quais se pode efetuar a extração de forma mais eficaz, estão localizadas no hemisfério sul, nomeadamente América do Sul e África do Sul e Índia, que são naturalmente também as regiões com maior produção mundial de taninos condensados (Kim, 2009).

O processo de extração divide-se em quatro operações básicas (Li e Maplesden, 1998):

- Fragmentação da casca, cerne ou noz, em partículas de dimensão inferior a 5 mm
- Extração dos taninos por lavagem das partículas com uma solução de sulfitos ou carbonatos em água quente (60 a 90 °C). A solução de lavagem é sucessivamente filtrada e reutilizada para nova lavagem até atingir um teor de sólidos de tanino de cerca de 5%
- Densificação num evaporador de filme até a solução atingir 30% em teor de sólidos
- Secagem em *spray* para produção do pó de tanino

Os adesivos naturais à base de tanino mais comuns são misturas tanino-hexamina e tanino-glioxal, em que a hexamina ou o glioxal são utilizados como agentes endurecedores (Pizzi, 1994).

Tanino-hexamina: Pichelin *et al.* (2006) conduziram experiências laboratoriais e industriais em que utilizaram tanino de mimosa como agente adesivo, endurecido com hexamina a pH = 10, conseguindo obter placas de aglomerado livres de formaldeído, de acordo com a sensibilidade do método do exsicador (JIS A 1460, 2001). O rácio extrato de tanino/madeira seca utilizado foi 7% e o tanino aplicado em solução aquosa com 45% de teor de sólidos. O endurecedor hexamina foi adicionado na proporção de 5% em peso do teor de sólidos de tanino. Dado que as condições ótimas de endurecimento do adesivo com hexamina se dão a pH 10, foi adicionado hidróxido de sódio na misturadora. A este pH a hexamina decompõe-se muito lentamente, de modo a que os produtos intermediários dessa reação, que são bases imino-amino metileno, reagem imediatamente com o tanino e nunca se chega a formar formaldeído (Pichelin *et al.*, 2006).

Esta mistura adesiva apresentou um tempo de vida longo à temperatura ambiente, sendo por isso manuseável à escala industrial, e um tempo de endurecimento rápido que possibilitou

tempos de prensagem curtos e elevada produtividade, especialmente quando se recorreu a um sistema de injeção de vapor a dois passos durante a produção de painéis de maior espessura. O sistema de injeção de vapor permite também ultrapassar a formação de agregados que podem ocorrer entre a hexamina e outros taninos mais reativos, por exemplo tanino de casca de pinho, que se utilizam na produção de aglomerados para aplicações exteriores (Pichelin *et al.*, 2006). Para temperaturas superiores a 170 °C, é possível a formação de formaldeído por decomposição da hexamina (Heinrich *et al.*, 1996).

Tanino-glioxal: O glioxal é um aldeído não volátil, pelo que a possibilidade de gerar emissões durante o fabrico das placas ou durante o seu tempo de vida útil é nulo. Está classificado como não tóxico pelas principais agências de saúde, sendo no entanto menos reativo que o formaldeído perante fenóis, ureia e melamina (Ballerini *et al.*, 2005).

Ballerini *et al.* (2005) realizaram experiências com duas soluções aquosas com 45% de teor de sólidos de extrato de tanino de *Pinus radiata*, uma com adição de 8% de para-formaldeído e outra com adição de 9% de glioxal. Concluíram que, para uma gama de valores de pH entre 8 e 9,5, o adesivo tanino-glioxal apresenta uma reatividade semelhante ao do sistema tanino-formaldeído, para valores de pH entre 6 e 7 e que estes dois sistemas adesivos atingem quase a mesma taxa de cura, para os intervalos de pH mencionados. De seguida, com um adesivo composto por 88% de tanino e 12% de glioxal, produziram laboratorialmente placas com resultados físico-mecânicos que lhes permitiram aplicação não estrutural em ambiente seco, com teor de formaldeído (EN 120, 1992) igual ao da madeira. O rácio de adesivo sólido/madeira seca utilizado foi 12% e os ciclos de prensagem foram lentos devido ao baixo teor de sólidos da solução de tanino.

8.3.2 - Adesivos à base de amido

Os adesivos à base de amido apresentam excelente afinidade por materiais com superfície polar, como a celulose, penetrando nos poros e irregularidades e formando ligações adesivas fortes (Moubarik *et al.*, 2010). Por outro lado, os taninos são compostos fenólicos com génese natural que já têm aplicação industrial na produção de adesivos para madeira (Zhao *et al.*, 2011). Neste âmbito, Moubarik *et al.* (2010) prepararam uma solução a 65 % de peso em volume, dissolvendo por agitação 130 g de amido em 200 mL de água. A essa solução adicionaram 13 g de tanino de mimosa (*Acacia mearnsii*) e 5 % de hexamina, relativos ao peso de sólidos de tanino. Adicionaram 100 mL de hidróxido de sódio a 33%, para reduzir a rigidez e a estabilidade da organização molecular do amido, provocando inchamento alcalino

dos grânulos e lixiviação da amilose com alguma rutura desta morfologia granular (Cardoso *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2012). Deste modo, Moubarik e colaboradores produziram placas de aglomerado com este adesivo, aplicando um rácio de 10 % em massa de sólidos de adesivo por massa de partícula seca. A prensagem foi efetuada a 170 °C, porque os autores demonstraram que a decomposição do amido acontece a uma temperatura próxima de 175°C. As placas produzidas exibiram propriedades físico-mecânicas suficientes para satisfazer os requisitos de aplicação não estrutural em ambientes interiores secos, P2 (EN312, 2010), sendo que as suas emissões de formaldeído foram equivalentes às da madeira natural. Estudos reológicos efetuados pelos mesmos autores demonstraram que o adesivo à base de amido-tanino exibe estabilidade em períodos temporais superiores a 4 h, o que torna menos difícil a sua manipulação industrial.

8.3.3 - Adesivos à base de lignina

A lignina é um polímero tridimensional comum na natureza e presente nas paredes celulares de tecidos especializados como o dos traqueídeos e dos vasos do xilema da maior parte das plantas terrestres vasculares (Rogers *et al.*, 2004). Na prática, este polímero pode ser obtido abundantemente como subproduto, por exemplo, do processo de fabrico de pasta de celulose (Mansouri *et al.*, 2011).

Apesar de haver muitos artigos científicos sobre desenvolvimento de resinas à base de lignina para produção de painéis de aglomerado, não existem aplicações industriais e não existem adesivos comercializados para o processo de fabrico de aglomerado de partículas, que utilizem exclusivamente lignina, porque esta pode apresentar variações químicas durante a armazenagem e manipulação e porque a sua utilização implica ciclos de prensagem pouco competitivos industrialmente (Lei *et al.*, 2007). No entanto, dado que a própria estrutura química da lignina sugere que esta pode ser utilizada em substituição de resinas fenol-formaldeído e portanto conferir propriedades de flexibilidade e resistência à humidade aos produtos fabricados, têm sido feitos desenvolvimentos de adesivos para produção de aglomerados, com utilização de lignina como componente (Pizzi, 2006).

Lignina-tanino: Mansouri *et al.* (2011) utilizaram lignina de baixa massa molecular obtida industrialmente, como subproduto da produção de pasta de papel a partir de palha de trigo. Neste processo a palha é “cozida” com ácido acético e ácido fórmico. A equipa de investigação começou por produzir uma resina constituída por uma solução aquosa de lignina a pH 12-12,5 que reagiu com glioxal, aquecendo-a a 58 °C sob agitação durante 8 h, obtendo-

se no final um teor de sólidos próximo de 31%. Depois produziram outra resina, esta a partir de uma solução aquosa de tanino de mimosa a 45% de teor de sólidos com pH ajustado a 10,4 à qual foi adicionada 5% de massa de sólidos de hexamina por sólidos de tanino. Finalmente misturaram as duas resinas numa proporção 50:50 de massa de sólidos de tanino por massa de sólidos de lignina-glioxal. No laboratório foram produzidas placas utilizando um rácio de massa de sólidos desta resina por massa de partículas secas de 10%. As placas foram testadas e obtiveram-se resultados de resistência à tração (EN 319, 1993) suficientes para as classificar como P2 (EN312, 2010) e lhes permitir aplicação não estrutural em ambientes interiores secos, apresentando simultaneamente emissões de formaldeído zero, de acordo com o limite de sensibilidade do método do exsicador (JIS A 1460, 2001). Uma descida na proporção de tanino/hexamina da resina levou a um rápido decréscimo da resistência à tração das placas, porque implicou uma diminuição dos pontos reativos aos quais a lignina-glioxal se pode ligar, durante o processo de prensagem a quente.

Os resultados obtidos com lignina não purificada foram iguais aos obtidos com lignina purificada, o que é uma vantagem, visto a primeira ter menos custos de produção associados (Mansouri *et al.*, 2011).

Lignina-lacase: Gouveia (2014) produziu uma resina lignina-fenol-formaldeído, por substituição parcial (10% em massa) de fenol por lignina *kraft* de *Eucalyptus globulus*, subproduto do processo de fabrico de pasta de papel. Essa resina foi testada no fabrico de vários tipos de placas de derivados de madeira, entre os quais *Medium Density Fiberboards* (MDF). A resistência à tração do MDF obtido não sofreu alteração face a placas produzidas com resinas PF, mas a sua resistência à humidade piorou.

Numa segunda abordagem, fibra de *Eucalyptus globulus* seca (2% de humidade) foi tratada enzimaticamente com lacase (incubada a 70° C durante um período de 2 h e de 24 h) com o objetivo de promover a polimerização oxidativa da lignina das fibras de madeira. Porém, a ação oxidativa isolada da lacase nas moléculas de lignina presentes nas fibras, não foi suficiente para melhorar as propriedades físico-mecânicas das placas de MDF. No entanto, quando se adicionou lignina *kraft* (15% em peso de fibra seca) e se incubaram as fibras durante 2 h a 70 °C com lacase (11,9% do peso de fibras secas ou 470 unidades de atividade enzimática por g de lignina *kraft*) formaram-se ligações cruzadas entre as biomoléculas da lignina *kraft* e da lignina das fibras de madeira pela ação da enzima, e a resistência à tração das placas aumentou 0,06 MPa (Gouveia, 2014). Adicionando 42% de lignina *kraft* (em peso de fibra seca) e mantendo-se o rácio unidades de atividade enzimática por g de lignina, a

resistência à tração subiu para 0,22 MPa (Gouveia, 2014), mesmo assim abaixo do limiar normativo imposto às placas para aplicações interiores não estruturais em ambiente seco. Não tendo sido determinado o teor ou as emissões de formaldeído destas placas, é certo, dada a natureza do agente adesivo utilizado, que estariam ao nível da madeira natural.

8.4 - Captadores de formaldeído

A adição de captadores de formaldeído livre, é também uma via para a redução das emissões de formaldeído das placas, até níveis iguais aos da madeira.

Costa *et al.* (2013) testaram a influência da adição de três captadores de formaldeído distintos em painéis cujo agente adesivo era uma resina UF com razão molar formaldeído/ureia 0,94:

- metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) sólido em pó
- bissulfito de amónio (NH_4HSO_3) em solução aquosa
- ureia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) sólida em grãos na camada interna e em solução aquosa na camada externa, para evitar a formação de bolhas quando papel decorativo é prensado a quente sobre grãos de ureia

Foram usados vários rácios em massa de sólidos do captador por massa de sólidos de resina (desde 0% a 15%). Os restantes parâmetros de produção, nomeadamente temperatura, tempo de prensagem, rácio de massa de sólidos de resina por massa de partículas secas e distribuição de massa de partículas pelas camadas, foram mantidos constantes. Os autores estudaram o impacto de cada um dos captadores e respetivo rácio de incorporação na resistência à tração (EN 319, 1993) e inchamento em espessura (EN 317, 1993) das placas produzidas. Adicionalmente foram determinados para cada cenário o teor de formaldeído das placas (EN 120, 1992) e as emissões de formaldeído, de acordo com o método do exsicador (JIS A 1460, 2001) e pelo método da análise de gás (EN 717-2, 1994).

As placas produzidas com meta-bissulfito de sódio e com ureia não apresentaram redução significativa nas propriedades físico-mecânicas medidas, até rácios de incorporação (massa de sólidos de captador por massa de sólidos resina) de 15%. Na mesma análise, verifica-se que a utilização de bissulfito de amónio implica penalização das propriedades físico-mecânicas das placas (Costa *et al.*, 2013).

Relativamente ao teor de formaldeído determinado nas placas (EN 120, 1992), os investigadores verificaram que a ureia apresenta menor capacidade para captar o formaldeído

que os outros dois compostos. Quer o meta-bissulfito de sódio sólido, quer a solução de bissulfito de amónio, quando utilizados com rácios de 15% em massa de sólidos de captador por massa de sólidos de resina, conduzem a valores de teor de formaldeído nas placas (EN 120, 1992), idênticos aos da madeira natural.

Quanto às emissões de formaldeído determinadas pelo método do exsicador (JIS A 1460, 2001) foi constatado pelos autores que, para um rácio de incorporação de 15%, o meta-bissulfito de sódio possibilita a produção de placas com valor zero de emissões (de acordo com a sensibilidade deste método), enquanto a ureia e a solução de bissulfito de amónio, apenas permitem a produção de placas com emissões muito inferiores às impostas pela classe de aglomerado mais exigente, F**** (JIS A 5908, 2003), mas ainda assim superiores às da madeira. O melhor desempenho do meta-bissulfito de sódio no teste do exsicador está relacionado com a maior resistência à hidrólise do composto aduto formado com o formaldeído na ausência de iões amónio, Figura 8.1, condição não verificada com a utilização de bissulfito de amónio. A reação entre a ureia e o formaldeído forma metilolureias, sujeitas a hidrólise (*vide* Secção 3.2.1), daí o seu pior desempenho no método do exsicador (Costa *et al.*, 2013).

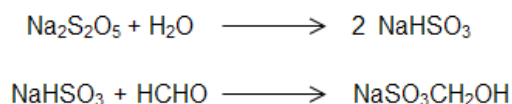


Figura 8.1 - Formação de composto aduto na ausência de iões amónio (adaptado Costa *et al.*, 2013).

Finalmente, ao analisarem as taxas de emissão das placas, de acordo com o método da análise de gás (EN 717-2, 1994), Costa e colaboradores constataram que apenas o meta-bissulfito de sódio doseado nas partículas em forma sólida (pó), permite a produção de placas com taxas de emissão de formaldeído por unidade de área da placa ($\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$) próximas de zero. O efeito da adição de ureia e de bissulfito de amónio nas taxas de emissão de formaldeído determinadas por este método não foi perceptível, devido à baixa estabilidade térmica a 60 °C, quer dos compostos formados na reação da ureia com o formaldeído, quer do composto aduto formado pelos iões sulfito com o formaldeído, na presença de iões amónio.

8.5 - Análise SWOT para as abordagens de redução das emissões de formaldeído

Com o objetivo de se proceder à avaliação sistemática do potencial das abordagens pesquisadas, para redução das emissões de formaldeído pelos painéis de aglomerado, foi

efetuada uma análise comparativa de pontos fortes, pontos fracos, oportunidades e ameaças (SWOT) associadas aos agentes adesivos sintéticos utilizados industrialmente, aos agentes captadores de formaldeído livre e às diversas vertentes de adesivos naturais. Na Tabela 8.2 é apresentada a síntese desse trabalho.

Todas as opções apresentam vantagens e desvantagens e podem desempenhar papéis importantes, dependendo dos cenários económicos, orientação dos consumidores, determinação legislativa ou grau de investimento colocado em investigação e desenvolvimento.

Tabela 8.2 - Análise SWOT das abordagens pesquisadas.

| | Adesivos / Aditivos | Pontos fortes | Pontos fracos | Oportunidades | Ameaças |
|---------------------------|--|---|---|--|---|
| Adesivos sintéticos | Resinas UF (Ferra, 2010) | Preço baixo Manipulação fácil (solúvel em água) Tempo de prensagem curto | Suscetibilidade à espécie de madeira Baixa resistência à hidrólise Aplicação limitada a ambientes secos (PB) Emissões de formaldeído (<i>Classes PB: E1, CARB I</i>) | Investigação e desenvolvimento (I&D) na área dos captadores de formaldeído | Legislação sobre emissões de formaldeído no ar interior associada à maior eficiência energética dos edifícios (menor taxa de circulação de ar) <i>Labelling</i> de materiais de construção relacionado com emissões de formaldeído no ar interior Indexação ao preço da amônia e do metanol |
| | Resinas MUF (Paiva <i>et al.</i> , 2012) (Ferra, 2010) | Manipulação fácil (solúvel em água) Resistência à hidrólise média-alta Variação dimensional baixa Aplicação parcial em ambientes húmidos (PB) | Preço médio-alto Tempo de prensagem médio Emissões de formaldeído (<i>Classes PB: CARB II, F*** e E1 plus</i>) | I&D captadores de formaldeído | Legislação sobre emissões de formaldeído no ar interior associada à maior eficiência energética dos edifícios (menor taxa de circulação de ar) <i>Labelling</i> de materiais de construção relacionado com emissões de formaldeído no ar interior Indexação ao preço da amônia e do metanol |
| | Resinas PF (Zhao <i>et al.</i> , 2011) (Ferra, 2010) | Estabilidade mecânica após cura Elevada resistência à hidrólise Aplicação em ambientes húmidos (PB) Emissões de formaldeído (<i>Classes PB: F**** e mais exigente, mas superior ao nível da madeira</i>) | Coloração escura Preço médio Tempo de prensagem longo (baixo teor de sólidos) | Legislação sobre emissões de formaldeído no ar interior associada à maior eficiência energética dos edifícios (menor taxa de circulação de ar) <i>Labelling</i> para materiais de construção relacionado com emissões de formaldeído no ar interior | Tendência de procura de produtos naturais Indexação aos preços do benzeno e metanol |
| | pMDI (Zhao <i>et al.</i> , 2011) (Wang <i>et al.</i> , 2004) | Consumo específico Tempo de prensagem reduzido Elevada estabilidade mecânica após cura Aplicação em ambientes húmidos (PB) Emissões de formaldeído nulas (<i>PB: teor e nível de emissões iguais à madeira</i>) | Preço muito elevado Manipulação difícil porque reage com a humidade durante o armazenamento, exige equipamentos de doseamento especiais e incorporação de desmoldante na camada externa para evitar danos na cinta metálica da prensa Cuidados em matéria de ambiente ocupacional: pó de madeira com o pMDI não deve ser respirado; exige sistema de exaustão eficiente | Legislação sobre emissões de formaldeído no ar interior associada à maior eficiência energética dos edifícios (menor taxa de circulação de ar) <i>Labelling</i> de materiais de construção relacionado com emissões de formaldeído no ar interior | Tendência de procura de produtos naturais Legislação sobre emissões de MDI no ar interior Reciclagem PB |
| Captadores de formaldeído | Ureia (Costa <i>et al.</i> , 2013) | Não afeta estabilidade mecânica e variação dimensional Emissões de formaldeído (<i>Classes PB: F**** pelo teste do exsicador - JIS A 1460, 2003</i>) | Exige doseamento de ureia sólida na camada interna e em solução na camada externa quando o aglomerado se destina a revestimento com papeis decorativos Composto aduto pouco estável termicamente | -- | Indexação ao preço da amônia Tendência de procura de produtos naturais |
| | Meta-bissulfito de sódio (Costa <i>et al.</i> , 2013) | Não afeta estabilidade mecânica e variação dimensional Emissões de formaldeído nulas (<i>PB: teor e nível de emissões iguais aos da madeira pelos testes EN 120, 1992; JIS A 1460, 2003; EN 717-2, 1994</i>) | Cuidados a ter em matéria de ambiente ocupacional: meta-bissulfito em pó no ar causa irritação do trato respiratório; exige sistema de exaustão eficiente Preço elevado | Legislação sobre emissões de formaldeído no ar interior associada à maior eficiência energética dos edifícios (menor taxa de circulação de ar) <i>Labelling</i> de materiais de construção relacionado com emissões de formaldeído no ar interior | Tendência de procura de produtos naturais |

Tabela 8.2 - Análise SWOT das abordagens pesquisadas (continuação).

| Adesivos / Aditivos | Pontos fortes | Pontos fracos | Oportunidades | Ameaças | |
|---------------------|--|--|--|---|---|
| Adesivos naturais | Tanino-hexamina (Pichelin <i>et al.</i> , 2006) | Produto 99,5% natural (PB) Preço baixo Aplicação estrutural em ambientes secos (PB) - necessita injeção de vapor Emissões de formaldeído nulas (PB: nível de emissões iguais à madeira pelo teste JIS A 1460, 2003) | Cor escura Tempo de prensagem longo (teor de sólidos baixo) Manipulação de dificuldade média: taninos mais reativos formam agregados com a hexamina Hexamina decompõe-se a partir dos 170 °C e gera formaldeído | Tendência de procura de produtos naturais Legislação sobre emissões de formaldeído no ar interior associada à maior eficiência energética dos edifícios (menor taxa de circulação de ar) <i>Labelling</i> de materiais de construção relacionado com emissões de formaldeído no ar interior | Dependência de espécies com disponibilidade geograficamente limitada Competição com outras indústrias (curtumes) |
| | Tanino-Glioxal (Ballerini <i>et al.</i> , 2005) | Produto 98,5% natural (PB) Preço baixo Emissões de formaldeído nulas (PB: teor igual ao da madeira pelo teste EN 120, 1992) Glioxal não é volátil pelo que não gera outro tipo de emissões gasosas | Cor escura Tempo de prensagem longo (teor de sólidos baixo) Consumo específico alto Aplicação limitada a ambientes secos (PB) | Tendência de procura de produtos naturais Legislação sobre emissões de formaldeído no ar interior associada à maior eficiência energética dos edifícios (menor taxa de circulação de ar) <i>Labelling</i> de materiais de construção relacionado com emissões de formaldeído no ar interior | Dependência de espécies com disponibilidade geograficamente limitada Competição com outras indústrias (curtumes) |
| | Amido-tanino (Moubarik <i>et al.</i> , 2010) | Produto 98,5% natural (PB) Preço baixo Emissões de formaldeído nulas (PB: teor igual ao da madeira pelo teste EN 120, 1992)) | Tempo de prensagem longo (teor de sólidos baixo) Consumo específico alto Manipulação difícil: estrutura granular do amido apesar de contrariada pela adição de uma base forte não permite utilização da última geração dos equipamentos de dosagem Aplicação limitada a ambientes secos (PB) Amido decompõe-se a partir dos 175 °C | Tendência de procura de produtos naturais Legislação sobre emissões de formaldeído no ar interior associada à maior eficiência energética dos edifícios (menor taxa de circulação de ar) <i>Labelling</i> de materiais de construção relacionado com emissões de formaldeído no ar interior | Dependência de espécies com disponibilidade geograficamente limitada (taninos) Competição com outras indústrias (alimentar no caso do amido, curtumes no caso do tanino) |
| | Lignina-tanino (Mansouri <i>et al.</i> , 2011) | Preço muito baixo Utilização de resíduo industrial abundante Produto 99,5% natural (PB) Emissões de formaldeído nulas (PB: nível de emissões iguais à madeira pelo teste JIS A 1460, 2003) | Cor escura Tempo de prensagem longo (teor de sólidos baixo) Consumo específico alto Manipulação difícil: instabilidade não permite a utilização da última geração dos equipamentos de dosagem; corrosão Aplicação limitada a ambientes secos (PB) | Sinergias entre indústrias da fileira florestal Tendência de procura de produtos naturais Legislação sobre emissões de formaldeído no ar interior associada à maior eficiência energética dos edifícios (menor taxa de circulação de ar) <i>Labelling</i> de materiais de construção relacionado com emissões de formaldeído no ar interior | Dependência de espécies com disponibilidade geograficamente limitada Competição com outras indústrias (curtumes) |
| | Lignina-lacase (Gouveia, 2014) | Utilização de resíduo industrial abundante Produto 100% natural (PB) Emissões de formaldeído nulas (PB: teor e nível de emissões iguais à madeira) | Cor escura Tempo de prensagem longo (teor de sólidos baixo) Coesão após cura insuficiente (MDF) Alteração do processo de fabrico: sistema de doseamento de lignina nas partículas após a separação granulométrica e tanque para incubação da lacase Influência da humidade adicional na camada interna, durante a prensagem | I&D na área da ativação enzimática da lignina presente nas partículas/fibras de madeira Sinergias entre indústrias da fileira florestal Tendência de procura de produtos naturais Legislação sobre emissões de formaldeído no ar interior associada à maior eficiência energética dos edifícios (menor taxa de circulação de ar) <i>Labelling</i> de materiais de construção relacionado com emissões de formaldeído no ar interior | Preço elevado e instabilidade das enzimas |

9 - CONCLUSÕES

A indústria do aglomerado de partículas de madeira tem enfrentado a necessidade de modificar processos e procurar matérias-primas que possibilitem atingir as exigências e requisitos impostos pelos clientes, diminuindo em simultâneo custos industriais, quer pela via de menores consumos quer pelo aumento de produtividade. Adicionalmente a consciencialização pública dos riscos relacionados com a exposição a ar interior não saudável tem conduzido à experimentação de uma grande variedade de agentes adesivos, que possibilitaram a redução de emissões de formaldeído das placas e promoveram desenvolvimento tecnológico. Neste cenário, os principais objetivos desta dissertação foram comparar quantitativamente o desempenho das diversas classes de aglomerado no que diz respeito às emissões de formaldeído e pesquisar publicações científicas que indicassem abordagens de produção de placas com níveis de emissão muito reduzidos, de preferência semelhantes aos da madeira.

Após a sistematização das vantagens, desvantagens, oportunidades e ameaças associadas a cada hipótese recolhida na bibliografia científica, conclui-se que as resinas sintéticas UF, MUF e PF, continuam a representar uma opção com grande potencial. São adesivos muito competitivos em termos de custo e eficácia (consumo e tempo de prensagem baixos) e quando a sua utilização é conjugada com a de captadores de formaldeído livre, permitem a produção de placas com emissões semelhantes às da madeira. Os agentes captadores aumentam o grau de cura das resinas sintéticas durante o processo de produção de aglomerado e capturam o formaldeído livre, química ou fisicamente, formando compostos estáveis durante a prensagem a quente. Adicionalmente, a utilização destas formulações adesivas viabilizam a produção de tipos de aglomerado com características físico-mecânicas mais exigentes, necessárias a aplicações estruturais em ambientes húmidos.

Quanto aos adesivos naturais, até agora não têm grande receptividade industrial, porque estão associados a maiores consumos de matéria-prima e sobretudo a tempos de prensagem pouco competitivos, dado que a sua elevada viscosidade normalmente obriga à utilização de soluções com teor de sólidos baixo (40 a 50%). Apesar de dificilmente poderem ser utilizados na produção de aglomerados resistentes à humidade, abrem contudo nalguns casos oportunidades interessantes, tais como a criação de sinergias com outras indústrias da fileira florestal e a satisfação da procura de produtos 100% naturais e renováveis. Ainda necessitam no entanto, de um grande esforço de investigação e desenvolvimento para que possam ser

mais facilmente manipulados a nível industrial e para que a sua eficácia adesiva seja melhorada. Parece abrir-se também espaço à investigação na área da ativação enzimática dos polímeros naturais presentes na madeira, mesmo que a contribuição destes possa ser apenas parcial e não se dispense a adição complementar de resinas, face às exigências físico-mecânicas das placas.

Já os adesivos à base de isocianatos (pMDI) têm preço muito elevado e apresentam problemas de desmoldagem da cinta metálica da prensa, quando aplicados na camada externa. Podem ser utilizados em pequenas quantidades, substituindo alguma resina à base de formaldeído, quando se pretende reduzir as emissões do aglomerado. Têm também aplicação para reforçar o poder adesivo insuficiente dos polímeros naturais, acabando sempre por assumir um carácter complementar ou de substituição parcial, principalmente por razões económicas.

As perspetivas de exigência normativa e legislativa crescente sobre o controlo das emissões de formaldeído das placas também permitem concluir que é urgente clarificar as relações entre os métodos de teste existentes, e proceder globalmente à sua uniformização e harmonização. Os métodos de câmara conduzem a resultados mais representativos porque simulam condições reais, mas a sua duração não é compatível com a necessidade de correção rápida de parâmetros de processo, presente na realidade industrial. O método de extração tem baixo custo e permite rapidez na obtenção de resultados. No entanto, não mede emissões de formaldeído, mas sim o teor de formaldeído presente na massa de aglomerado e é sensível ao teor de humidade das placas. O método do exsicador é preciso e permite estudar a cinética de libertação de formaldeído, tal como os métodos de câmara, mas é relativamente longo: 7 dias para acondicionamento da amostra mais 24 h para teste. A identificação de testes rápidos de medição das emissões pode contribuir para aumentar a capacidade de resposta da indústria à solicitação de redução das emissões. O método da análise de gás, no qual as placas são submetidas a condições “aceleradoras”, que promovem hidrólise rápida e emissão do formaldeído dissolvido na humidade e retido na estrutura das placas, é disso um bom exemplo.

Finalmente importa sublinhar, como perspetiva de trabalho futuro, que a compreensão dos fenómenos associados às emissões de formaldeído poderá possibilitar a sua modelação. Esse trabalho, alicerçado nas características químicas da resina e em variáveis de processo, tais como a humidade das partículas após secagem, os perfis de temperaturas e pressão utilizados durante a prensagem, o tempo de prensagem e o rácio de massa de sólidos de adesivo por massa de partícula seca, pode abrir portas a uma atuação industrial ainda mais proativa, permitindo aceder a informação preditiva das emissões durante o fabrico do aglomerado.

10 - REFERÊNCIAS

- AFSSET Working Group on Indoor Air Quality Guideline Values (2007). *Indoor Air Quality, Guideline Value Proposal – Formaldehyde*. Maisons-Alfort Cedex, FR: AFSSET.
- American Chemistry Council – Center for the Polyurethanes Industry, <http://polyurethane.americanchemistry.com/Resources-and-Document-Library/MDI-Emissions-Reporting-Guidelines-for-the-Polyurethane-Industry.pdf>, consultado em 30/05/2014.
- ANSI A 208.1 *American National Standard Particleboard* (2009). Leesburg, VA20176: American National Institute, Composite Panel Association.
- ASTM D 1554-01 *Standard Terminology Relating to Wood Based Fibre and Particle Panel Material* (2005). West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials.
- ASTM D 5582 *Standard Test Method for Determining Formaldehyde Levels from Wood Products Using a Desiccator* (2006). West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials.
- ASTM D 6007 *Standard Test Method for Determining Formaldehyde Concentration in Air from Wood Products Using a Small Scale Chamber* (2008). West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials.
- ASTM E 1333-96 *Standard Test Method for Determining Formaldehyde Concentration in Air and Emission Rates from Wood Products Using a Large Chamber* (2002). West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials.
- Ballerini, A., Despres, A., Pizzi, A. (2005). *Non-toxic, zero emission tannin-glyoxal adhesives for wood panels*. Holz als Roh-und Werkstoff 63(6): 477-478.
- Bowyer, J., Bratkovich, S., Lindberg, A., Fernholz, K. (2008). *Wood products and carbon protocols: carbon storage and low energy intensity should be considered*. Minneapolis: Dovetail Partners, Inc.
- California Environmental Protection Agency - Air Resources Board (CARB) www.arb.ca.gov/regact/2007/compwood07/fro-final.pdf, consultado em 30/02/2014.
- Cardoso, M.B., Putaux, J.L., Samios, D., Silveira, N.P. (2007). *Influence of alkali concentration on the deproteinization and/or gelatinization of rice starch*. Carbohydrate Polymers 70(2): 160-165.
- Carvalho, L.H., Martins, J.M.S., Costa, C.A.V. (2010). *Transport Phenomena*. In *Wood Based Panels: An Introduction for Specialists*. Thoemen, H., Irle, M., Sernek, M. (eds.), London: Brunel University Press, 2010.
- Carvalho, L.H., Magalhães, F.D., Ferra, J.M. (2012). *Formaldehyde Emissions from Wood-based Panels - Testing Methods and Industrial Perspectives*. In *Formaldehyde: Chemistry, Applications and Role in Polymerization*, Chan Bao Cheng and Feng Hu Ln (eds.), Hauppauge, N Y: Nova Science Publishers, Inc., 2012. ISBN 978-1-62257-228-1.
- Costa, N.A., Pereira, J., Ferra, J., Cruz, P., Martins, J., Magalhães, F.D., Mendes, A., Carvalho, L.H. (2013). *Scavengers for achieving zero formaldehyde emission of wood-based panels*. Wood Science and Technology 47(6): 1261-1272.
- Decreto-Lei nº 118/2013. Diário da República, 1ª série 159 (20/08/2013): 4988-5005.

Directive 1999/45/EC Classification, packaging and labeling of dangerous preparations (1999). Official Journal of the European Union, L200.

Dunky, M. (1998). *Urea-formaldehyde (UF) adhesive resins for wood*. International Journal of Adhesion & Adhesives 18(2): 95-107.

Dunky, M. (1999). *Adhesives for New Types and Applications of Wood-Based Panels*. In Proceedings of the 2nd Wood-Based Panel Symposium. Hanover, Germany, 1999.

EN 120 Wood-based panels – Determination of formaldehyde content. Extraction method called the perforator method (1992). Brussels: CEN Comité Européen de Normalisation.

EN 310 Wood-based panels – Determination of modulus os elasticity in bending and of bending strength (1993). Brussels: CEN Comité Européen de Normalisation.

EN 311 Wood-based panels – Surface soundness – Test method (2002). Brussels: CEN Comité Européen de Normalisation.

EN 312 Particleboards-Specifications (2010). Brussels: CEN Comité Européen de Normalisation.

EN 317 Particleboards and fibreboards – Determination of swelling in thickness after immersion in water (1993). Brussels: CEN Comité Européen de Normalisation.

EN 319 Particleboards and fibreboards – Determination of tensile strength perpendicular to the plane of the board (1993). Brussels: CEN Comité Européen de Normalisation.

EN 321 Wood-based panels – Determination of moisture resistance under cyclic test conditions (2001). Brussels: CEN Comité Européen de Normalisation.

EN 322 Wood-based panels – Determination of moisture content (1993). Brussels: CEN Comité Européen de Normalisation.

EN 323 Wood-based panels – Determination of density (1993). Brussels: CEN Comité Européen de Normalisation.

EN 326-1 Wood-based panels – Sampling, cutting and inspection – Part 1: sampling and cutting of test pieces and expression of test results (1993). Brussels: CEN Comité Européen de Normalisation.

EN 717-1 Wood-based panels – Determination of formaldehyde release. Part 1: Formaldehyde emission by the chamber method (2004). Brussels: CEN Comité Européen de Normalisation.

EN 717-2 Wood-based panels – Determination of formaldehyde release. Part 2: Formaldehyde release by the gas analysis method (1994). Brussels: CEN Comité Européen de Normalisation.

EN 717-3 Wood-based panels – Determination of formaldehyde release. Part 3: Formaldehyde emission by the flask method (1996). Brussels: CEN Comité Européen de Normalisation.

EN 13986 Wood-based panels for use in construction – Characteristics, evaluation of conformity and marking (2004). Brussels: CEN Comité Européen de Normalisation.

EPF European Panel Federation (2013). *Annual Report 2012-2013*.

Ficha de Dados de Segurança Desmodur[®] 1520 A20, Versão 2.0 (2010). Leverkusen: Bayer Material Science[®]. BMS-IO-S&T-PSRA-PSI Product Safety

Ferra, J.M. (2010). *Optimization of Urea-Formaldehyde Resins for the Manufacture of Wood-Based Panels*. Ph.D. Thesis, University of Porto, Porto.

- Fink, J.K. (2005). *Reactive Polymers Fundamentals and Applications. A Concise Guide to Industrial Polymers*. Norwich, NY 13815: William Andrew Publishing. ISBN 0-8155-1515-4.
- Formacare, www.formacare.org, consultado em 04/03/2014.
- Fourcade, T. (2004). *Wood Recycling and the Panel Board Industry. Overview of Issues, Good Practice and Support Activities*. In Proceedings of the Eighth European Panel Products Symposium. Llandudno, Wales, 2004.
- Frihart, C.R., Hunt, C.G. (2010). *Adhesives With Wood Materials Bond Formation and Performance*. In USDA General Technical Report FPL-GTR-190. Madison, WI: FP Laboratory.
- FSC-STD-40-007 (V2-0) *EN Sourcing reclaimed material for use in FSC Product Groups or FSC Certified Projects* (2011). Bonn: Forest Stewardship Council A.C.
- Golden, R. (2011). *Identifying an indoor air exposure limit for formaldehyde considering both irritation and cancer hazards*. Critical Reviews in Toxicology 41(8): 672-721.
- Gouveia, S.M.A.F. (2014). *Laccase Enzymatic Polymerization. Novel Adhesion System for Wood Panel Manufacture*. Ph.D. Thesis, University of Vigo, Vigo.
- Heinrich, H., Pichelin, F., Pizzi, A. (1996). *Lower Temperature Tannin/Hexamine Bonded Particleboard of Improved Performance*. Holz als Roh-und Werkstoff 54(4): 262.
- IARC (2004). *Press Release n° 153: IARC Classifies Formaldehyde Carcinogenic to Humans*. Lyon: International Agency for Research on Cancer.
- 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.
- IMAL-PAL-GLOBUS Group, www.imalpal.com, consultado em 14/04/2014.
- Irle, M., Barbu, M.C. (2010). *Wood Based Panel Technology*. In Wood Based Panels: An Introduction for Specialists. Thoemen, H., Irle, M., Sernek, M. (eds.), London: Brunel University Press, 2010.
- Irle, M., Maher, K., Fru, C., Sawyer, G. (2004). *An Investigation of the Metal Contaminants in Particleboards made from Recycled Wood*. In Proceedings of the Eighth European Panel Products Symposium. Llandudno, Wales, 2004.
- ISO 16000-3 *Formaldehyde: Sampling on Adsorbent Cartridges and Analysis by HPLC-UV* (2004). CH-1211 Geneva 20, Switzerland: ISO International Organization for Standardization.
- ISO 12460-1 *Wood-based panels – Determination of formaldehyde release – Part 1: Formaldehyde emission by the 1-cubic-metre chamber method* (2007). CH-1211 Geneva 20, Switzerland: ISO International Organization for Standardization.
- ISO 12460-2 *Wood-based panels – Determination of formaldehyde release – Part 2: Small-scale chamber method* (2006). CH-1211 Geneva 20, Switzerland: ISO International Organization for Standardization.
- ISO 12460-3 *Wood-based panels – Determination of formaldehyde release – Part 3: Gas analysis method* (2008). CH-1211 Geneva 20, Switzerland: ISO International Organization for Standardization.
- JIS A 1460:2001 *Building boards Determination of formaldehyde emission – Desiccator method* (2003). Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107-8440 Japan: Standardization Promotion Department, Japanese Standards Association.

- JIS A 5908:2003 *Particleboards* (2003). Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107-8440 Japan: Standardization Promotion Department, Japanese Standards Association.
- Jorge, F.C. (2008). *Recent Advances on Lignocellulosic-Based Composites for Performance and Environmentally-Compatibility Improvement*. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 484(1): 51-70.
- Kamo, N., Kondo, T., Morita, M. (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* 103(5): 2849-2854.
- Kim, S. (2009). *Environment-friendly Adhesives for Surface Bonding of Wood-based Flooring Using Natural Tannin to Reduce Formaldehyde and TVOC Emission*. *Bioresource Technology* 100(2): 744-748.
- Kim, S., Kim, H.J. (2006). *Anti-bacterial performance of colloidal silver-treated laminate wood flooring*. *International Biodeterioration & Biodegradation* 57(3): 155-162.
- Kim, K.H., Jahan, S.A., Lee, J.T. (2011). *Exposure to Formaldehyde and Its Potential Human Health Hazards*. *Journal of Environmental Science and Health Part C* 29(4): 277-299.
- Kretschmann, D.E. (2010). *Mechanical Properties of Wood*. General Technical Report FPL-GTR-190. Madison, WI: FP Laboratory.
- Lei, H., Pizzi, A., Du, G. (2007). *Environmentally Friendly Mixed Tannin/Lignin Wood Resins*. *Journal of Applied Polymer Science* 107(1): 203-209
- Li, J., Maplesden, F. (1998). *Commercial production of tannins from radiata pine bark for wood adhesives*. *IPENZ Transactions* 25(1): 46-52.
- Liu, G.Y., Qiu, X.Q., Yang, D.J., Ouyang, X.,P. (2009). *Study on viscosity of lignin phenol formaldehyde adhesive*. *Fine Chem* 4: 339-402.
- Maloney, T.M. (1993). *Modern Particleboard & Dry-Process Fibreboard Manufacturing*. San Francisco: Miller Freeman Publications
- Mansouri, H.R., Navarrete, P., Pizzi, A., Tapin-Lingua, S., Benjelloun-Mlayah, B., Pasch, H., Rigolet, S. (2011). *Synthetic resin free wood panel adhesives from mixed low molecular mass lignin and tannin*. *European Journal of Wood Products* 69(2): 221-229.
- Marutzky, R., Meyer, B., Ludewig, K. (2008). *Correlation between Formaldehyde Testing Methods – Essential Tools for a Global Product Market*. In *Proceedings of Technical Formaldehyde Conference*. Hanover, Germany, 2008.
- Meylan, B.A., Butterfield, B.G. (1972). *Three-dimensional Structure of Wood: A Scanning Electron Microscope Study*. Syracuse: Syracuse University Press.
- Meyer, B., Boehme, C. (1997). *Formaldehyde emission from solid wood*. *Forest Products Journal* 47(5): 45-48.
- Motawie, A.M., Sadek, E.M. (1998). *Adhesives and Coatings from Phenol-formaldehyde/Resorcinol-formaldehyde Resins*. *Polymers for Advanced Technologies* 9(12): 837-843.
- Moubarik, A., Allal, A., Pizzi, A., Charrier, F., Charrier, B. (2010). *Preparation and mechanical characterization of particleboard made from maritime pine and glued with bio-adhesives based on cornstarch and tannins*. *Maderas Ciencia y Tecnologia* 12(3): 189-197.
- National Institute for Occupational Safety and Health, US Department of Health and Human Services, www.cdc.gov/niosh/docs/81-123/pdfs/0293.pdf, consultado em 10/04/2014

- Ntalos, G., Grigoriou, A. (2001). *Particleboards* in Wood Adhesion and Glued Products. WG 2: Glued Wood Products, State of the Art Report of COST Action E13, Johansson, C., Pizzi, T., Leemput, M. (eds.): 25-26.
- Paiva, N. (2010). *Desenvolvimento de uma resina ureia-formaldeído de baixa emissão de formaldeído fortificada com melamina*. M. Sc. Thesis, University of Porto, Porto.
- Paiva, N., Henriques, A., Cruz, P., Ferra, J.M., Carvalho, L.H., Magalhães, F.D. (2012). Production of Melamine Fortified Urea-Formaldehyde Resins with Low Formaldehyde Emission. *Journal of Applied Polymer Science* 124(3): 2311-2317.
- Park, B.D., Jeong, H.W. (2011). *Effects of Acid Hydrolysis on Microstructure of Cured Urea-Formaldehyde Resins Using Atomic Force Microscopy*. *Journal of Applied Polymer Science* 122(5): 3255-3262.
- Park, B.D., Kang, E.C., Park, S.B., Park, J. Y. (2011). *Empirical correlations between test methods of measuring formaldehyde emission of plywood, particleboard and medium density fiberboard*, *European Journal of Wood Products* 69: 311-316.
- Perry, R.H., Green, D.W. (1998). *Perry's Chemical Engineers Handbook, 7th Ed.* Perry, R.H., Green, D.W., Maloney, J.O. (eds.), Australia: McGraw Hill International Editions. ISBN 0-07-115982-7.
- Pichelin, F., Nakatani, M., Pizzi, A., Wieland, S., Depres, A., Rigolet, S. (2006). *Structural beams from thick wood panels bonded industrially with formaldehyde-free tannin adhesives*. *Forest Products Journal* 56(5): 31-36.
- Pizzi, A. (1994). *Advanced Wood Adhesives Technology*. New York: Marcel Dekker Inc. ISBN 0.8247-9266-1.
- Pizzi, A. (2006). *Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues*. *Journal of Adhesion Science Technology* 20(8): 829-846.
- Portaria n° 353-A/2013*. Diário da República, 1ª série 235 (04/12/2013): 6644 (2) - 6644 (9).
- Pratt, T.J., Johns, W.E., Rammon, R.M., Plagemann, W.L. (1985). *A Novel Concept on the Structure of Cured Urea-Formaldehyde Resin*. *The Journal of Adhesion* 17: 275-295.
- Recalor, www.recalor.com, consultado em 02/03/2014.
- Regulation (EC) No 1272/2008 on classification, labeling and packaging of substances and mixtures, amending and repealing Directives 67/548/EEC and 1999/45/EC, and amending Regulation (EC) No 1907/2006*. Official Journal of the European Union, L353.
- Ressel, J. (2013). *Particle generation and screening*. In *Proceedings of Wood Based Panels: Processes, Properties, Uses*. Hamburg: University of Hamburg, Department of Wood Science.
- Ressel, J. (2013). *Particle Drying*. In *Proceedings of Wood Based Panels: Processes, Properties, Uses*. Hamburg: University of Hamburg, Department of Wood Science.
- Ressel, J. (2013). *Adhesive Application*. In *Proceedings of Wood Based Panels: Processes, Properties, Uses*. Hamburg: University of Hamburg, Department of Wood Science.
- Ressel, J. (2013). *Mat formation*. In *Proceedings of Wood Based Panels: Processes, Properties, Uses*. Hamburg: University of Hamburg, Department of Wood Science.
- Rogers, L.A., Campbell, M.M. (2004). *The genetic control of lignin deposition during plant growth and development*. *New Pathologist* 164(1): 17-30.
- Salthammer, T. (2011). *Critical evaluation of approaches in setting indoor quality guidelines and reference values*. *Chemosphere* 82 (11): 1507-1517.

- Salthammer, T., Mentese, S. (2008). *Comparison of analytical techniques for the determination of aldehydes in test chambers*. Chemosphere 73 (8): 1351-1356.
- Salthammer, T., Mentese, S., Marutzky, R. (2010). *Formaldehyde in the Indoor Environment*. Chemical Reviews 110 (4): 2536-2572.
- Tanabe, S. (2008). *Japanese Formaldehyde Regulations: Actual Situation and Future Developments*. In Proceedings of Technical Formaldehyde Conference. Hanover, Germany, 2008.
- Thoemen, H. (2013). *Simulation of the hot-pressing process*. In Proceedings of Wood Based Panels: Processes, Properties, Uses. Hamburg: University of Hamburg, Department of Wood Science.
- USGBC (2005). *Leadership on Energy and Environmental Design (LEED) for new construction & major renovations*. Washington DC: US Green Building Council.
- Vyncke, www.vyncke.com, consultado em 07/05/2014.
- Wang, S., Copeland, L. (2012). *Effect of alkali treatment on structure and function of pea starch granules*. Food Chemistry 135(3): 1635-1642.
- Wang, W., Zhang, X., Lu, R. (2004). *Low Formaldehyde Emission Particleboard Bonded by UF-MDI Mixture Adhesive*. Forest Products Journal 54(9): 36-39.
- Wiedenhoef, A. (2010). *Structure and Function of Wood*. USDA General Technical Report FPL-GTR-190. Madison, WI: FP Laboratory.
- Wolkoff, P., Nielsen, G.D. (2010). *Non-cancer effects of formaldehyde and relevance for setting an indoor guideline*. Environment International 36 (7): 788-799.
- Wood Based Panels International (October/November 2012): 14-24. Kent, DA14 5HZ, UK: Progressive Media Publishing, Ltd. [www.wbponline.com].
- WHO (1983). *Indoor Air Pollutants - Exposure and Health Effects*. Copenhagen, Denmark: World Health Organization Regional Office for Europe.
- WHO (1987). *Air Quality Guidelines for Europe*. Copenhagen, Denmark: World Health Organization Regional Office for Europe.
- WHO (2001). *Air Quality Guidelines, Second Edition*. Copenhagen, Denmark: World Health Organization Regional Office for Europe.
- Yrieix, C., Dulaurent, A., Laffargue, C., Maupetit, F., Pacary, T., Uhde, E. (2010). *Characterization of VOC and formaldehyde emissions from a wood based panel: Results from an inter-laboratory comparison*. Chemosphere 79(4): 414-419.
- Zhang, L., Freeman, L.B.F, Nakamura, J., Hecht, S., Vandenberg, J.J., Smith, M.T., Sonawane, B.R. (2010). *Formaldehyde and Leukemia: Epidemiology, Potential Mechanisms, and Implications for Risk Assessment*. Environmental and Molecular Mutagenesis 51(3): 181-191.
- Zhao, L., Liu, Y., Xu, Z., Zhang, Y., Zhao, F., Zhang, S. (2011). *State of research and trends in development of wood adhesives*. Forestry Studies in China 13 (4): 321-326.

ANEXOS

ANEXO I - ESQUEMA GERAL DO PROCESSO DE FABRICO DE AGLOMERADO

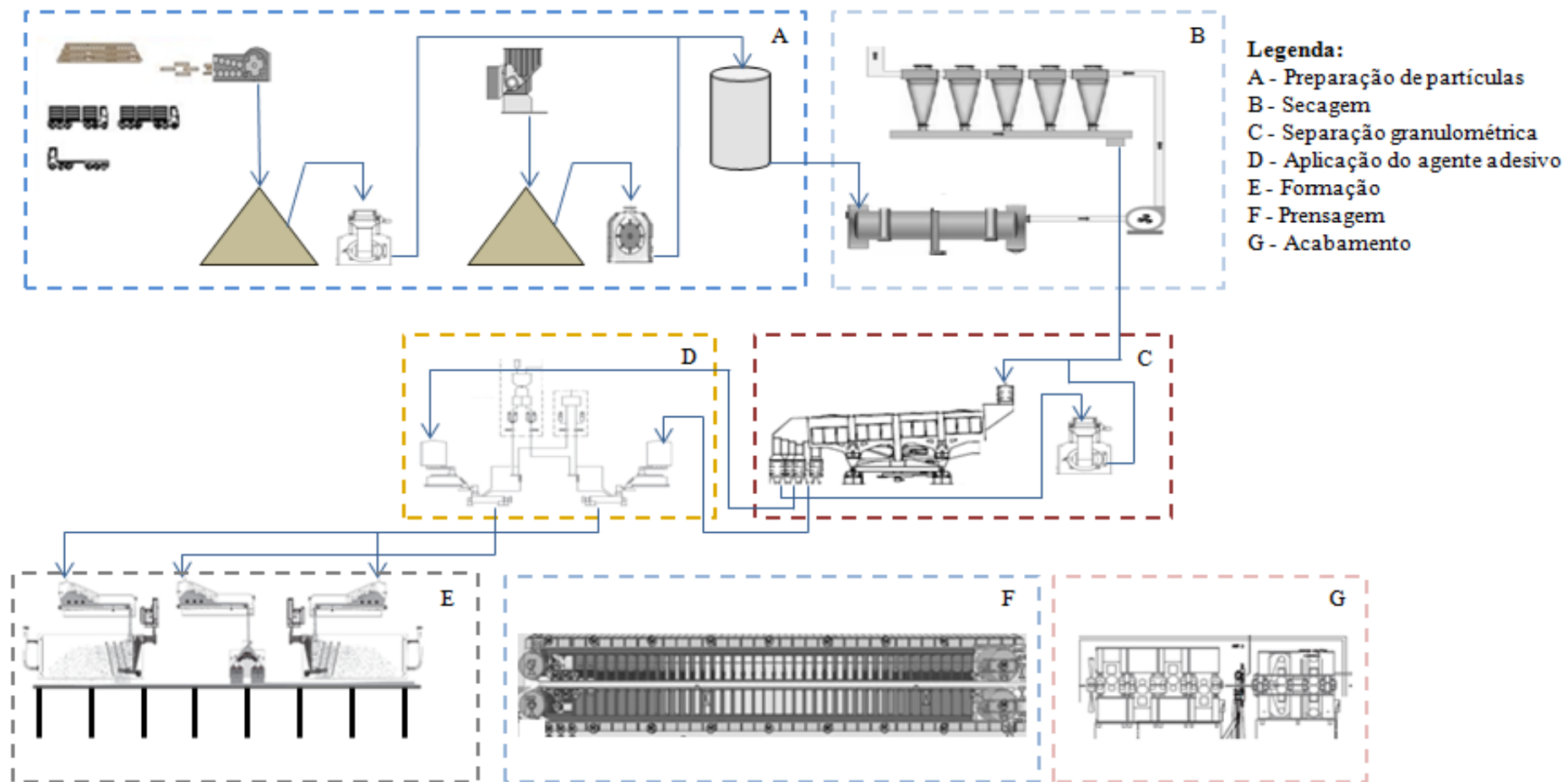


Figura I.1 - Esquema geral do processo de fabrico de aglomerado (adaptado de IMAL-PAL[®], 2014).

ANEXO II - PREPARAÇÃO DE PARTÍCULAS

Tabela II.1 - Preparação de partículas (fase de produção de estilha).

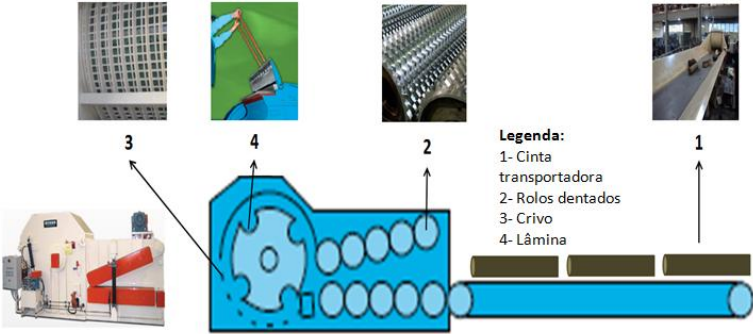
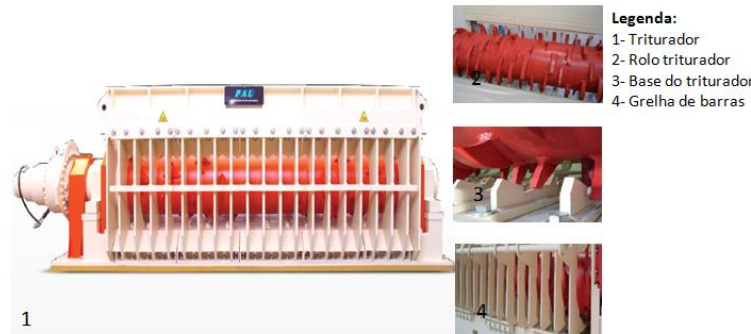
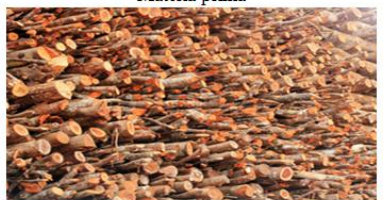



| | Destroçador | Triturador |
|-------------------------|---|---|
| | <p>Função: Produção de estilha com 20-80 mm de lado a partir de rolaria, resíduos florestais e madeira residual.</p> <p>Processo: A matéria prima é transportada por rolos de avanço dentados, que a fazem avançar continuamente e fixam contra as lâminas montadas no tambor do destroçador.</p> | <p>Função: Produção de estilha reciclada a partir de madeira reciclada sem pré-triagem sendo a sua dimensão influenciada pelo tipo de rolo triturador e pela distância entre as barras da grelha.</p> <p>Processo: A matéria-prima é alimentada através de um funil de grande dimensão. A força da gravidade e as paredes movidas hidraulicamente do funil de alimentação, fazem avançar continuamente e fixam a matéria-prima contra o rolo triturador. Desta ação mecânica resulta a estilha reciclada.</p> |
| Matéria Prima | Estilha proveniente de rolaria, resíduos florestais e madeiras residuais | Reciclados |
| Equipamento |  <p>Legenda: 1- Cinta transportadora 2- Rolos dentados 3- Crivo 4- Lâmina</p> |  <p>Legenda: 1- Triturador 2- Rolo triturador 3- Base do triturador 4- Grelha de barras</p> |
| | Figura II.1- Destroçador (adaptado de IMAL-PAL ®, 2014) | Figura II.2- Triturador (adaptado de IMAL-PAL ®, 2014) |
| Transformação | <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>Matéria prima</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>Estilha</p>  </div> </div> | <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>Matéria prima</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>Estilha reciclada</p>  </div> </div> |
| Contaminantes | Pedras e metais ferrosos | Pedras, areia, metais ferrosos e não ferrosos e plásticos |
| Equipamentos de Limpeza | Separador de discos a jusante do equipamento e detetor de metais ferrosos na parte superior da cinta de alimentação. | Separadores gravimétricos, por fluxo de ar em contracorrente; separadores magnéticos e de indução. |

Tabela II.2 - Preparação de partículas.

| | Desfibrador | Moinho de martelos |
|---------------|---|---|
| Função | Produção partícula através de estilha de rolaria, resíduos florestais e madeiras residuais. | Produção partícula a partir de estilha de reciclados |
| Processo | A matéria prima é transportada em contra rotação através de um impulsor rotativo (rotor) contra um anel de lâminas montado no corpo do desfibrador a girar em sentido oposto. Este princípio de contra rotação do rotor e do anel de lâminas, garante a desobstrução do equipamento, mesmo em caso de material muito molhado. | A estilha é alimentada a alta velocidade pelo topo sendo processada através da ação mecânica de martelos de aço montados no rotor, que rodam a grande velocidade forçando a estilha contra uma rede cortante fixa (crivo) instalada na zona inferior do equipamento. O tamanho da malha do crivo determina e espessura final da partícula. |
| Matéria Prima | Estilha proveniente de rolaria, resíduos florestais e madeiras residuais | Estilha proveniente de reciclados |
| Equipamento |  <p>Figura II.3- Desfibrador (adaptado de IMAL-PAL®,2014)</p>  <p>Legenda: 1- Rotor 2- Anel de lâminas</p> <p>Figura II.4- Princípio de contra rotação (adaptado de IMAL-PAL®,2014)</p> |  <p>Figura II.5- Moinho de martelos (adaptado IMAL-PAL®, 2014)</p>  <p>Legenda: 1- Estilha 2- Martelos 3- Rotor 4- Crivo 5- Partícula</p> <p>Figura II.6- Funcionamento moinho de martelos (adaptado de IMAL-PAL®, 2014)</p> |
| Transformação | <p>Matéria prima</p>  <p>Partícula</p>  | <p>Matéria prima</p>  <p>Partícula</p>  |

ANEXO III - SECAGEM

Tabela III.1 - Secagem.

Secador Rotativo

Função: Reduzir o teor de humidade das partículas para valores compreendidos entre 2 e 4 %, dependendo do tipo de adesivo a ser usado no sistema de aplicação de adesivo (Ntalos e Grigoriou, 2001).

Processo: As partículas são transportadas pneumáticamente por uma corrente de ar aquecido para o interior do secador e após determinado tempo de retenção são separadas da corrente de ar que as transporta por intermédio de baterias de ciclones, instaladas a jusante do secador. A temperatura de operação depende do teor de humidade das partículas, do caudal mássico de partículas, da velocidade do ar quente e do tempo de retenção. Os fundamentos científicos da secagem combinam transferência de calor por convecção entre o gás quente e as partículas e condução por contacto das partículas com os mecanismos de transporte mecânico e retenção instalados dentro do cilindro de secagem (Irlle e Barbu, 2010).

Matéria Prima

Partícula húmida

Equipamento

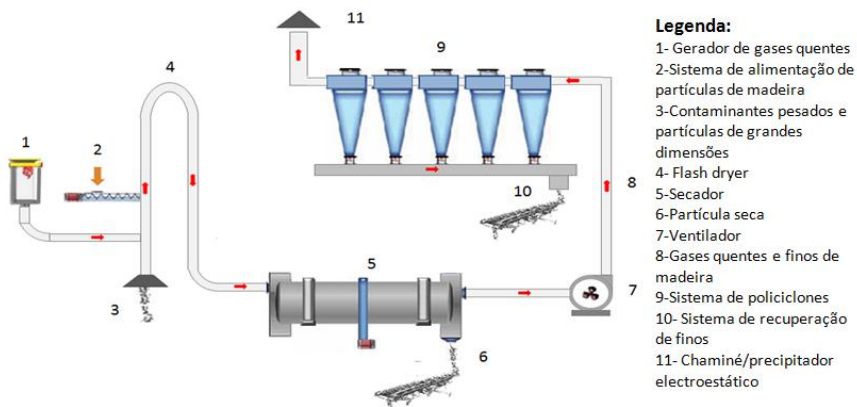


Figura III.1 -Esquema de funcionamento secagem

Figura III.2 -Secador rotativo (Adaptado de Recalor ©,2014)

Transformação

Entrada



Saída



ANEXO IV - SEPARAÇÃO GRANULOMÉTRICA

Tabela IV.1 - Separação granulométrica.

| | Peneiros mecânicos | Classificadores de ar |
|--|--|---|
| | <p>Função: Separação das partículas nas seguintes frações granulométricas: partículas demasiado grossas, partículas para a camada interna, partículas para a camada externa e pó de madeira contaminado com sílicas, vulgarmente denominado por "pó negro".</p> <p>Processo: As partículas são alimentadas por uma ou duas entradas; e através do movimento mecânico do peneiro passam ou não pela malha dos crivos dependendo da sua dimensão (Irlle e Barbu, 2010). As partículas grossas serão novamente processadas no moinho de martelos ou em outro equipamento refinador.</p> | <p>Função: Separação das partículas da camada interna ou externa que tenham contaminantes de alta densidade ou que tenham uma geometria indesejável.</p> <p>Processo: As partículas contaminadas entram na câmara de suspensão, através de uma válvula rotativa e um tubo central. Braços agitadores distribuem o material uniformemente por cima do crivo, através da qual o ar é aspirado. O material pesado é movido para o exterior do dispositivo e deixa a câmara de suspensão através de uma válvula rotativa, o material mais leve é transportado na corrente de ar sendo separado a jusante por ciclones de alta eficiência.</p> |
| Matéria Prima | Partícula seca proveniente da operação de secagem | Partículas de camada interna e externa |
| Equipamento |   <p>Legenda: 1- Entrada 2- Sistema de Limpeza 3- Processo de separação</p> <p>Figura IV.1- Peneiro retangular giratório (adaptado de IMAL-PAL®, 2014)</p> <p>Figura IV.2- Esquema de funcionamento peneiro retangular giratório (adaptado de IMAL-PAL®, 2014)</p> | <p>Legenda: 1-Entrada partícula 2-Partícula descontaminada 3-Saída partícula grande 4-Saída de contaminantes pesados 5-Ar de exaustão</p>   <p>Figura IV.3- Classificador de ar (Adaptado IMAL -PAL®, 2014)</p> <p>Figura IV.4- Princípio de funcionamento do classificador de ar (IMAL-PAL®, 2014)</p> |
| Transformação | <p style="text-align: center;">Entrada</p>  <p style="text-align: center;">Saída</p>  <p style="text-align: center;">Pó Negro Partícula C. Externa Partícula grossa Partícula C. Interna</p> | <p style="text-align: center;">Entrada</p>  <p style="text-align: center;">Saída</p>  |
| Contaminantes | Pó negro | Areia e contaminantes pesados |
| Equipamentos de limpeza e anti obstrução | Os crivos de malha fina são normalmente equipados com um sistema de auto limpeza, que consiste em bolas de borracha fechadas dentro do quadro do crivo, que com o movimento giratório batem contra a malha para a desobstruir. | Para além da separação granulométrica das partículas, o equipamento também procede à sua descontaminação. |

ANEXO V - APLICAÇÃO DO AGENTE ADESIVO

Tabela V.1 - Aplicação do agente adesivo.

Sistema de aplicação de agente adesivo

Função: Pulverizar as partículas secas com uma solução do agente adesivo, o respetivo catalisador e outros aditivos e homogeneizar a mistura da cola com as partículas.

Processo: O equipamento utilizado para a aplicação de adesivo em contínuo é um cilindro oco com paredes duplas para refrigeração e um eixo central dotado de pás, para fazer avançar as partículas com agente adesivo e aumentar o grau de mistura ao longo do seu comprimento. As partículas secas são pulverizadas e misturadas sucessivamente com uma solução do agente adesivo, o respetivo catalisador e outros aditivos. A quantidade de agente adesivo a utilizar, ou teor de resina é definida como o rácio entre o peso da resina sólida e o peso da madeira seca (partículas). O teor de resina pode variar entre 4 % e 10 % dependendo do tipo de aplicação exigida às placas de aglomerado. Normalmente o teor de resina aplicado na camada externa é ligeiramente superior ao da capa interna (Ntalos e Grigoriou, 2001).

As partículas também são pulverizadas com uma emulsão de parafina, para melhorar a resistência de curto prazo à humidade das placas. O teor de parafina seca pode variar entre 0,3 % e 1 % do peso das partículas secas, em função do ambiente de aplicação das placas (Ntalos e Grigoriou, 2001).

Utiliza-se um sistema computadorizado central que integra a informação do peso de partícula alimentada com a ficha técnica do produto e determina a quantidade de cola a dosear. O sistema de doseamento baseia-se no princípio de *Coriolis* para enviar a quantidade correta da solução, independentemente de oscilações pontuais de viscosidade ou densidade (Irle e Barbu, 2010).

Matéria Prima

Partícula seca, adesivos, parafina e outros aditivos

Equipamento

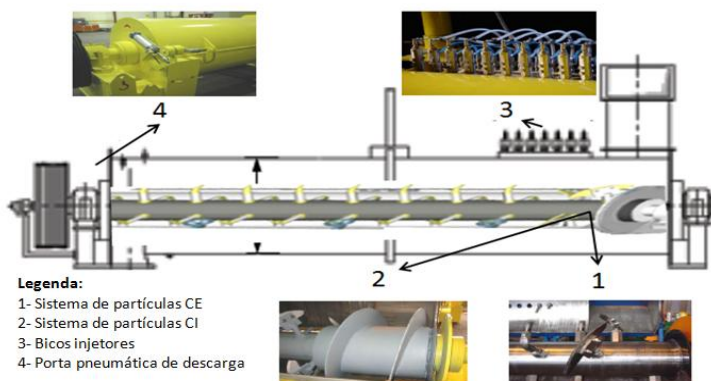


Figura V.1 -Esquema de funcionamento misturadora (Adaptado de IMAL-PAL®, 2014)



Figura V.2 -Misturadora (Adaptado de IMAL-PAL®, 2014)

Transformação



Entrada



Saída

ANEXO VI - FORMAÇÃO

Tabela VI.1 - Formação.

Formação

Função: O objetivo desta fase do processo é formar, a partir das partículas da camada externa e interna, um colchão de partículas.

Processo: Após o sistema de aplicação de adesivo, as partículas são ensiladas em máquinas denominadas formadoras, que efetuam o seu doseamento sobre uma tela em movimento. A geometria e o tamanho médio das partículas que formam as duas camadas externas opostas diferem da geometria e tamanho das partículas da camada intermédia. A distribuição das partículas pela tela é feita camada a camada e o tamanho da partícula aumenta desde a superfície da camada externa inferior até à linha de contacto com a camada interna. Tal exigência repete-se simetricamente para a camada externa superior. Tendo em vista a obtenção de placas com propriedades uniformes, a formação do colchão de partículas já com agente adesivo (vulgarmente designado “manta”) deve obedecer a uma deposição de um caudal de partículas constante em massa e volume, sobre a tela em movimento. Essa deposição também deve ser uniforme no sentido da largura do colchão. Para que tal aconteça é necessário que haja um controlo do caudal mássico e volumétrico das partículas antes da sua queda para a tela (Ressel, 2013).

Matéria Prima

Partícula encolada

Equipamento

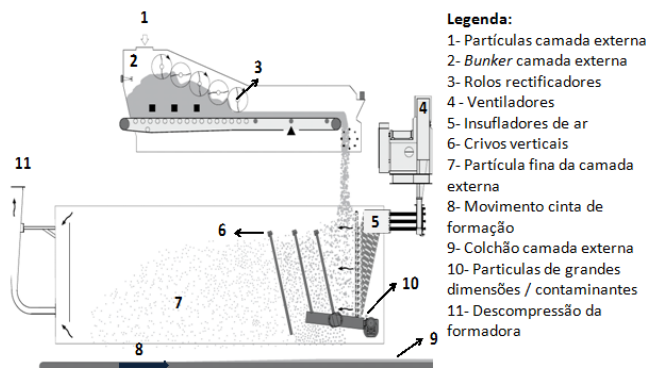


Figura VI.1 -Esquema de funcionamento formadora

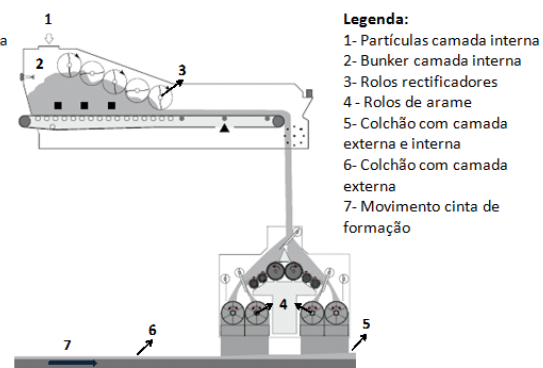


Figura VI.2 -Esquema de funcionamento formadora

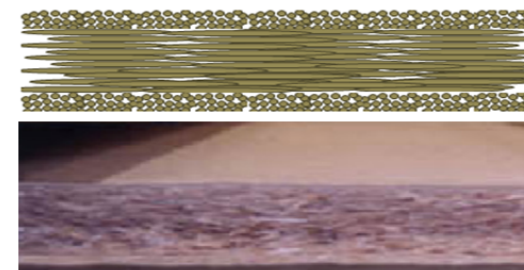


Figura VI.3 -Linhas de formação de camada externa e interna

Transformação



Entrada



Saída

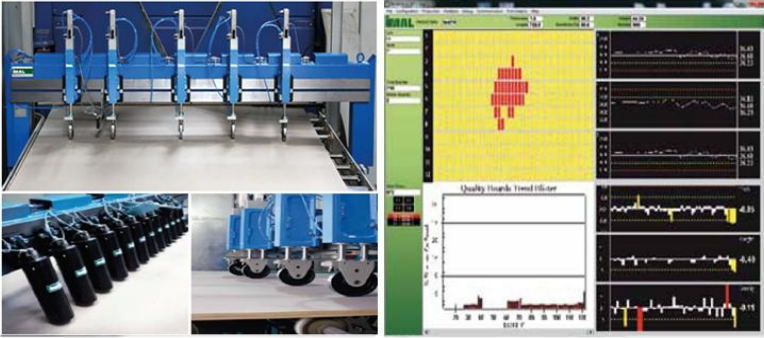
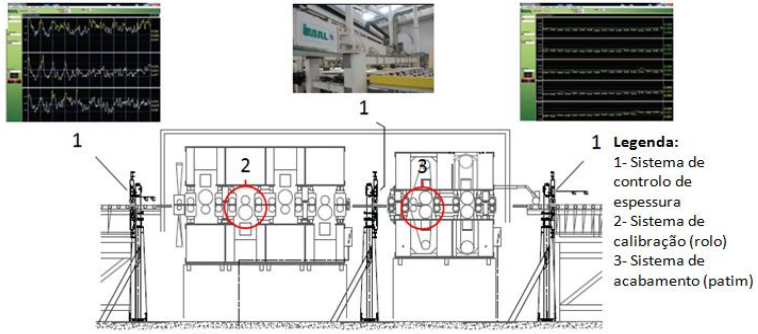


ANEXO VII - PRENSAGEM

Tabela VII.1 - Prensagem.

| | Pré - Prensagem | Prensagem |
|---------------|---|--|
| | <p>Função: Comprimir o colchão a frio para que parte do ar existente entre as partículas seja removido</p> <p>Processo: O colchão é comprimido tornando-se mais compacto para evitar a fissuração nas cintas transportadoras e para facilitar o processo de prensagem. O processo de prensagem é facilitado porque o colchão pré-prensado torna-se mais fino, permitindo uma entrada mais rápida na prensa. Desta forma reduz-se a possibilidade de pré-cura do adesivo por excesso de tempo de residência numa zona da prensa com elevada temperatura e onde a pressão ainda não foi aplicada (Irlle e Barbu, 2010).</p> | <p>Função: Obtenção da placa de aglomerado com as características pretendidas através de um processo de prensagem contínua a quente, do colchão de partículas</p> <p>Processo: A velocidade a que o colchão avança ao longo da prensa e sofre a aplicação de cada valor de pressão e temperatura, depende de fatores como o teor de humidade das partículas, a espessura final da placa, ou o tipo de adesivo utilizado (Ntalos e Grigoriou, 2001). Durante a passagem pela prensa o colchão é submetido a um estágio inicial de deformação mecânica, depois a uma zona onde ocorre a reação química e finalmente a uma fase de libertação do vapor e descompressão. Os mecanismos dominantes de transferência de calor durante a prensagem são a condução, porque os pratos da prensa se encontram a temperatura superior à do colchão, e a convecção associada à transferência de massa e mudança de fase da humidade presente nas partículas (Thoemen, 2013).</p> |
| | Matéria Prima | Colchão de partículas encolado |
| Equipamento |  <p>Figura VII.1- Pré-prensa</p> |  <p>Figura VII.2- Prensa contínua (adaptado de IMAL-PAL[®], 2014)</p> <p>Figura VII.3- Arcadas Prensa (adaptado de IMAL-PAL[®], 2014)</p> |
| Transformação | <p>Entrada</p>  | <p>Saída</p>  |

ANEXO VIII - ACABAMENTO E CORTE

Tabela VIII.1 - Acabamento e corte.

| | Corte e arrefecedores | Armazenagem intermédia e lixagem |
|---------------|--|---|
| | <p>Função: Cortar e aparar longitudinal e transversalmente, a placa contínua que sai da prensa, gerando placas de dimensões múltiplas às encomendadas pelos clientes e arrefece-las de seguida.</p> <p>Processo: A placa contínua que sai da prensa passa por duas serras paralelas ao seu movimento, que aparam em simultâneo os bordos longitudinais e de seguida por uma serra diagonal, que a corta transversalmente gerando dimensões de placa múltiplas das encomendadas pelos clientes. Após este processo de corte preciso, as placas são transportadas entre um sistema emissor-detetor de ultrassons para identificação de defeitos internos. As placas seguem depois por sistemas contínuos de pesagem e medição de espessura que permitem a rejeição daquelas que não respeitam as tolerâncias definidas. Finalmente são arrefecidas em braços rotativos em estrela que, pelo seu número, permitem um tempo de residência a cada placa que lhe confere à saída uma temperatura próxima dos 40°C (Irlle e Barbu, 2010).</p> | <p>Função: Estabilizar, conferir uma superfície perfeita e cortar as placas à dimensão final.</p> <p>Processo: As placas arrefecidas são empilhadas em armazéns intermédios robotizados. Após estabilização, estas placas de grandes dimensões são submetidas a um processo de lixagem que lhes confere num primeiro estágio uma calibração em espessura (tolerância $\pm 0,2$ mm) e num segundo estágio uma superfície perfeita, que permite serem revestidas com papel decorativo impregnado de muita baixa gramagem (60 g/m²) ou que lhes seja aplicado outro tipo de coating com exigência de perfeição superficial (Ntalos e Grigoriou, 2001). Na última operação as placas grandes são cortadas e esquadriadas para a dimensão final solicitada pelo cliente, através da passagem por um conjunto de serras diagonais e transversais ajustáveis, sendo empilhadas em lotes com quantidades moduladas, de forma a otimizar transporte (Thoemen, 2013).</p> |
| Matéria Prima | Placa contínua da prensa | Placa com dimensões múltiplas das encomendadas pelos clientes |
| Equipamento |  <p>Figura VIII.1- Controle de espessura, densidade e defeitos internos (adaptado de IMAL-PAL®, 2014)</p> <p>Figura VIII.2- Sistema informático (adaptado de IMAL-PAL®, 2014)</p> |  <p>Figura VIII.3- Sistema de calibração, acabamento e controle de espessura (adaptado de IMAL-PAL®, 2014)</p> <p>Legenda: 1- Sistema de controle de espessura 2- Sistema de calibração (rolo) 3- Sistema de acabamento (patim)</p> |
| Transformação | <p>Entrada</p>  | <p>Saída</p>  |

ANEXO IX - COMPARAÇÃO DOS TESTES DE DETERMINAÇÃO DE FORMALDEÍDO EM
PLACAS

Tabela IX.1 - Comparação dos testes de determinação de formaldeído em placas (adaptado de Carvalho *et al.*, 2012 e Salthammer *et al.*, 2010).

| | Câmara | | | Análise Gás | Exsicador | Extração |
|--|--|---|---|------------------------------------|---|---|
| | ASTME 1333 | ASTMD 6007 | EN 717 -1 | EN 717-2 | JIS A 1460 | EN120 |
| Princípio | Simula condições reais de ar interior e mede emissões | | | Condições que aceleram as emissões | Humidade relativa elevada sem circulação de ar | Extração por tolueno |
| Condicionamento amostras | 7 dias a (24±3) ° C e humidade relativa (50±5)% | 2 horas a (24±3) ° C e humidade relativa (50±5)% | Não | Não | (20±2) ° C; humidade relativa (65±5) % até massa constante (~ 7 dias) | Não |
| Dimensão das amostras [m ²] | 0,43 V ^(***) / (2 x n° de amostras) | 0,43 V ^(***) / (2 x n° de amostras) | V ^(***) / (2 x n° de amostras) | 0,02 | (0,150 x 0,050) m ² até superfície total exposta (incluindo bordos) de 0,18 m ² | (0,050 x 0,050) m ² até peso total de 100g |
| Bordos expostos | Sim. Se área dos bordos > 5% da área das superfícies, incluir em A | Se área dos bordos > 5% da área das superfícies selar bordos com alumínio | U ^(*) /A ^(**) =1,5 m/m ² | Não | Sim | Sim |
| Temperatura [°C] | 25 ± 1 | 25 ± 1 | 23 ± 0,5 | 60 ± 0,5 | 20 ± 0,5 | - |
| Humidade relativa [%] | 50 ± 4 | 50 ± 4 | 45 ± 3 | < 3 | - | - |
| Taxa de circulação de ar [h ⁻¹] | 0,5 ± 0,05 | 0,5 ± 0,05 | 1 ± 0,05 | - | - | - |
| Volume da câmara [m ³] | 22 | 0,02 a 1 | > 12 / 1 / 0,225 | 0,004 | 0,009-0,010 | - |
| Fator de carga A ^(**) /V ^(***) [m ² /m ³] | 0,43 | 0,43 | 1 | 10 | ~ 20 | - |
| Tempo de teste | 16 a 20 h | ~ 3 h | 10 a 28 dias | 4 h | 24 h | 3 h |
| Unidades de grandeza física | ppm | ppm | mg/m ³ | mg/(m ² h) | mg/L | mg/100 g placa anidra |

(*) U - extensão dos bordos expostos da amostra [m]

(**) A - superfície exposta da amostra [m²]

(***) V - volume da câmara [m³]

