

Ana Raquel Alexandrino Lopes

Influência da matéria-prima nas emissões/teor de formaldeído de aglomerados de madeira

Tese de Mestrado

Mestrado em Engenharia de Madeiras

Professora Doutora Luísa Maria Hora de Carvalho

Professora Doutora Cristina Maria do Amaral de Lima Coelho

Doutor João Miguel Macias Ferra



RESUMO

A indústria dos derivados de madeira tem evoluído tendo como metas, não só um aumento da produtividade e qualidade dos seus produtos, mas também uma melhoria constante da sustentabilidade de processos e produtos, procurando através da otimização dos processos, soluções mais eco-eficientes e com menores impactos ambientais.

Tendo em 2006, a IARC “International Agency for Research on Cancer” reclassificado o formaldeído como carcinogéneo para os humanos, as entidades reguladoras dos diferentes países, e em algumas situações o próprio mercado, têm vindo a impor limites mais rígidos para emissões de formaldeído dos derivados de madeira. Assim, esta indústria foi obrigada a introduzir modificações tecnológicas nos processos no sentido de cumprir os limites exigidos pelas Normas Europeias e de outros países para os quais exportam.

A maior parte das resinas utilizadas no fabrico dos derivados de madeira são produzidas à base de formaldeído, principalmente devido à sua elevada reatividade e baixo custo. As modificações introduzidas na síntese destas resinas, têm contribuído para uma diminuição considerável das emissões de formaldeído, mas não sendo suficientes para, por si só permitirem atingir emissões “zero” de formaldeído, outras abordagens e conceitos têm sido considerados, nomeadamente a utilização de captadores de formaldeído. Para além disso, a própria madeira emite formaldeído.

Assim, o objetivo do presente trabalho foi estudar o impacto das variações dos mix de matéria-prima utilizada na produção de placas de aglomerado de partículas nas emissões de formaldeído. Foram recolhidas, periodicamente, amostras de partículas de camada externa e camada interna numa unidade industrial de produção de aglomerado de partículas. Foi efetuada a caracterização da matéria-prima (pH, teor de água) e foi determinado o teor de formaldeído com base na norma NP EN 120 (método do perforador) e a emissão de formaldeído com base na norma EN 717-2 (método da análise de gás).

O efeito de vários fatores, tamanho das partículas, tempo de acondicionamento, tratamentos, foi também estudado. Com a matéria-prima recolhida foram produzidos painéis que foram analisados no que diz respeito ao teor e à emissão de formaldeído.

ABSTRACT

The wood-based panels industry has progressed having as targets, not only an increase in the productivity and quality of its products, but also a constant improvement of processes and products sustainability, seeking for more eco-efficient solutions and less environmental impacts, through process optimization.

In 2006, the IARC “International Agency for Research on Cancer” reclassified formaldehyde as carcinogenic to humans, the regulation authorities of several countries and in some situations the market itself, have been imposed stricter limits for formaldehyde emissions of wood-based panels. Therefore, this industry was complained to introduce technological modifications in the processes in order to comply the limits required by European standards and from other countries to which they export.

A great part of the resins used in the manufacture of wood-based panels are produced with formaldehyde, mostly due to their high reactivity and low cost. The modifications introduced in the synthesis of these resins have contributed to a substantial decrease on formaldehyde emissions, but not being sufficient by itself to achieve “zero” emissions of formaldehyde, new approaches and concepts have been adopted, namely the use of formaldehyde scavengers. Furthermore, wood itself emits formaldehyde.

Therefore, the main objective of this work was to study the impact of the fluctuations in raw-material mixes used in the production of particleboards on formaldehyde emission. Samples used for the external and internal layers of particleboard were collected periodically in an industrial site. The characterisation of the furnish was carried out (pH, moisture content) and the formaldehyde content was determined according to the standard NP EN 120 (perforator method) and formaldehyde emission analysed according to EN 717-2 (gas analysis method).

The effects of several factors, such as particle size, conditioning time, treatments were also studied. The collected raw-material samples were used to produce particleboard panels, which were analyzed with respect to formaldehyde content and emission.

PALAVRAS CHAVE

Emissões de formaldeído,
Aglomerado de partículas,
Método de análise de gás,
Método do perforador

KEY WORDS

Formaldehyde emissions,
Particleboard,
Gas analysis method,
Perforator method

AGRADECIMENTOS

Começo por agradecer a todas as pessoas e entidades que contribuíram direta ou indiretamente para a concretização deste projeto que sem elas não teria sido possível.

Gostaria de agradecer aos meus orientadores, Eng.^a Luísa Carvalho, Eng.^a Cristina Coelho e ao Eng.^o João Ferra pelo acompanhamento e contributo neste projeto.

Igualmente ao Eng.^o Jorge Martins e ao Eng.^o João Pereira por me terem auxiliado durante todo o tempo, pelo apoio, disponibilidade e ajuda sempre que encontrava algum obstáculo.

À empresa EuroResinas - Indústrias Químicas S. A. pela oportunidade em realizar este projeto em colaboração com a indústria.

À minha família, especialmente aos meus pais e irmão por todo o apoio, motivação, compreensão e sacrifício durante este percurso.

Ao Patrick Rodrigues, por todo o carinho, ajuda, disponibilidade e atenção, um suporte que me fortaleceu em todos os momentos.

Por fim e não menos importante aos meus colegas de mestrado, Margarida Almeida e Paulo Sá, por toda a simpatia e cooperação quando precisei.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
ÍNDICE DE TABELAS	xv
ABREVIATURAS E SIGLAS	xix
NOTAÇÃO.....	xxi
1. Introdução.....	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2 Contributo do trabalho	2
1.3 Organização da Tese	2
2. Estado da Arte	3
2.1 Painéis à base de madeira	3
2.1.1 Produção industrial de painéis	3
2.1.2 Mercado dos painéis à base de madeira.....	5
2.1.3 Impactos ambientais dos painéis de derivados de madeira	5
2.1.4 Processo de fabrico dos aglomerados de partículas.....	6
2.2 Emissões de Formaldeído	8
2.2.1 Causas das emissões	8
2.2.2 Limites de exposição ocupacional.....	8
2.2.3 Regulamentos e exigências internacionais da classificação de formaldeído.....	11
2.2.4 Perspetivas para as classificações e emissões de formaldeído	14
2.2.5 Métodos de determinação de formaldeído e sua correlação.....	15
3. Descrição Técnica.....	25
3.1 Planos de Trabalho.....	25
3.2 Composição aproximada do mix de matéria-prima da camada interna.....	27
3.3 Determinação do teor de água	28
3.4 Determinação do pH	29
3.5 Determinação do Teor de Formaldeído	29
3.5.1 Método da Análise de Gás (EN 717-2)	29

3.5.2	Método do Perforador (EN 120)	31
4.	Resultados e Discussão	35
4.1	Testes Preliminares.....	35
4.1.1	Determinação das condições de ensaio.....	35
4.1.2	Determinação da pureza do ar.....	37
4.2	Estudo das matérias-primas por lotes.....	38
4.2.1	Variabilidade do fornecimento de matéria-prima por lotes	38
4.2.2	Acondicionamento da matéria-prima dos lotes.....	42
4.2.3	Comparação dos painéis com a matéria-prima dos lotes	45
4.2.4	Estudo da influência do teor em hexamina nas emissões	46
5.	Conclusão.....	49
6.	Avaliação do Trabalho realizado	51
6.1	Apreciação Final.....	51
6.2	Trabalhos Futuros.....	51

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Classificação dos painéis derivados de madeira diferenciados por: tamanho das partículas, densidade e tipo de processo (Suchsland e Woodson, 1986).....	4
Figura 2.2 - Evolução da produção mundial de painéis derivados de madeira, (adaptado de FAO, 2011).....	5
Figura 2.3 – Processo de fabrico de aglomerado de madeira (adaptado de Iwakiri, S., UFPR – DETF, 2005).....	7
Figura 2.4 - Diagramas de alguns métodos de ensaio de emissão de formaldeído (Adaptado de Marutzky, R. et al, 2008).....	15
Figura 2.5 – Imagem de implementação do método da câmara; Esquerda: câmara de 1 m ³ de acordo com a EN 717-1 sistema de limpeza do ar de condicionamento; Direita: sistema de amostragem de gás; (Adaptado de Carvalho, L. et al., 2012).....	18
Figura 2.6 – Imagem de implementação do método da análise de gás; Esquerda: duas câmaras de gás de acordo com a EN 717-2; Direita: sistema de amostragem de gás; (Adaptado de Carvalho, L. et al., 2012).....	19
Figura 2.7 -Imagem de implementação do método exsicador; (Adaptado de Carvalho, L. et al., 2012).....	20
Figura 2.8 - Imagem de implementação do método perforador; (Adaptado de Carvalho, L. et al., 2012).....	21
Figura 3.1- Esquerda: Partícula de CI (camada interna); Direita: Partícula CE (camada externa);.....	26
Figura 3.2- Formas de alumínio com partícula de CI (em cima) e de CE (em baixo)	26
Figura 4.1 – Influência da massa da amostra de CI (camada interna) e CE (camada externa) na emissão de formaldeído determinada pelo Método da Análise de Gás (EN 717-2).....	36

Figura 4.2 – Valores de emissão de formaldeído para os ensaios em branco determinado pelo Método da Análise de Gás (EN 717-2).....	37
Figura 4.3 – Gráfico das emissões de formaldeído com a variação do fornecimento dos LOTES pelo Método da Análise de Gás (EN 717-2).....	39
Figura 4.4 – Teor de água de cada matéria-prima em diferentes LOTES	40
Figura 4.5 – Variações das emissões de formaldeído em função do teor de água de cada matéria.....	41
Figura 4.6 – Valor de pH para cada matéria-prima em diferentes LOTES	41
Figura 4.7 – Variações das emissões de formaldeído da partícula em função da duração do acondicionamento do LOTE 11/04, analisadas pelo Método da Análise de Gás (EN 717-2).	42
Figura 4.8 – Variações das emissões de formaldeído da partícula em função do tempo de acondicionamento do LOTE 11/04, analisadas pelo Método do perforador (EN 120)	43
Figura 4.9 – Evolução do teor de água das partículas CE e CI ao longo do tempo de acondicionamento	44
Figura 4.10 – Gráfico da relação de valores entre emissão de formaldeído e a humidade para partícula acondicionada.....	44
Figura 4.11 – Valores obtidos de emissão obtidos para placas produzidas com matéria-prima do LOTE 11/04 e analisados anteriormente pelo Método da Analise de Gás (EN 717-2).....	45
Figura 4.12 – Emissão de formaldeído (Método da Análise de Gás) e teor de formaldeído (método do perforador) para as placas produzidas com a matéria-prima dos LOTE de 11/04	46
Figura 4.14 – Valores obtidos para emissão de formaldeído do composto Hexamina, analisados pelo Método da Analise de Gás (EN 717-2)	47

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1- Limites de Exposição Ocupacional (OEL) de formaldeído (IARC, 2006, FormaCare 2007, Q & A formaldeído, * Decreto Lei 79/2006), (Adaptado de Athanassiadou and Ohlmeyer, 2009)	10
Tabela 2.2 -Visão geral sobre atuais limites máximos de emissão de formaldeído (PB, MDF, PW, OSB, LVL), (Adaptado de Athanassiadou et al., 2007)	12
Tabela 2.3 -Possíveis classificações de WBP e futuros níveis de emissão de formaldeído (Roschmann e Käsmayr, 2010; Durkic de 2009, a Georgia-Pacific, 2009).	15
Tabela 2.4 -Normas e métodos de ensaio para determinação de emissões de formaldeído a partir de painéis de derivados de madeira (Athanassiadou, 2000, Marutzy, 2008).....	16
Tabela 2.5 - Parâmetros de ensaio para os métodos de determinação de emissões de formaldeído (Adaptado de Carvalho, L. et al., 2013).....	22
Tabela 3.1 – Valores aproximados do mix de matéria-prima para a camada interna (partícula CI).....	28
Tabela A1.1 - Teor de água nas partículas dos ensaios preliminares	59
Tabela A 1.2 - Teor de água nas partículas do LOTE-10/04.....	59
Tabela A 1.3 - Teor de água nas partículas do LOTE-11/04.....	59
Tabela A 1.4 - Teor de água nas partículas do LOTE-02/05.....	60
Tabela A 1.5 - Teor de água nas partículas do LOTE-11/04 (acondicionamento de 1semana)	60
Tabela A 1.6 - Teor de água nas partículas do LOTE-11/04 (acondicionamento de 2semanas)	60
Tabela A 1.7 - Teor de água nas partículas do LOTE-11/04 (acondicionamento de 3semanas)	61

Tabela A 1.8 - Teor de água nas partículas do LOTE-11/04 (acondicionamento de 4semanas)	61
Tabela A 2.1- Determinação do pH do LOTE-10/04.....	63
Tabela A 2.2- Determinação do pH do LOTE-11/04.....	63
Tabela A 3.1 - Ensaio em Branco, determinação da pureza do ar.....	65
Tabela A 4.1 - Ensaio preliminares LOTE-Teste, partícula CI.....	67
Tabela A 4.2- Ensaio preliminares LOTE-Teste, partícula CE.....	68
Tabela A 4.3 - Ensaio do LOTE de teste Preliminares.....	69
Tabela A 5.1- Ensaio do LOTE-10/04, partícula CI	71
Tabela A 5.2 - Ensaio do LOTE-10/04, partícula CE	72
Tabela A 5.3 - Ensaio do LOTE-11/04, partícula CI	73
Tabela A 5.4 - Ensaio do LOTE-11/04, partícula CE	74
Tabela A 5.5 - Ensaio do LOTE-02/05, partícula CI	75
Tabela A 5.6 - Ensaio do LOTE-02/05, partícula CE	75
Tabela A 6.1 - Ensaio de placas, concebidas com partícula do LOTE 11/04	77
Tabela A 6.2 - Ensaio de placas, concebidas com partícula do LOTE-11/04.....	78
Tabela A 7.1 - Ensaio do LOTE-11/04, acondicionamento especial de 1 semana	79
Tabela A 7.2 - Ensaio do LOTE-11/04, acondicionamento especial de 2 semanas.....	79
Tabela A 7.4 - Ensaio do LOTE-11/04, acondicionamento especial de 3 semanas.....	80
Tabela A 7.5 - Ensaio do LOTE-11/04, acondicionamento especial de 4 semanas.....	80
Tabela A 7.6 - Ensaio do LOTE-11/04, acondicionamento especial de 5 semanas.....	81

Tabela A 7.8 - Ensaio do LOTE-11/04, acondicionamento especial de 1 semana	81
Tabela A 7.9 - Ensaio do LOTE-11/04, acondicionamento especial de 2 semanas	82
Tabela A 7.10 - Ensaio do LOTE-11/04, acondicionamento especial de 3 semanas	82
Tabela A 7.11 - Ensaio do LOTE-11/04, acondicionamento especial de 4 semanas	83
Tabela A 7.12 - Ensaio do LOTE-11/04, acondicionamento especial de 5 semanas	83
Tabela A 8.1 - Ensaio do composto químico Hexamina.....	85

ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>ANSI</i>	American National Standards Institute (Instituto Nacional Americano de Padrões)
<i>AWPA</i>	American Wood Protection Association (Associação Americana de Proteção de madeira)
<i>CARB</i>	California Air Resources Board
<i>CE</i>	Camada Externa
<i>CI</i>	Camada Interna
<i>EPF</i>	European Panel Federation
<i>IARC</i>	International Agency for Research on Cancer
<i>LEED</i>	Leadership in Energy and Environmental Design®
<i>LVL</i>	Laminated Veneer Lumber
<i>MDF</i>	Medium-Density Fiberboard
<i>NAF</i>	No-Added Formaldehyde
<i>OEL</i>	Occupational Exposure Limits
<i>OMS</i>	Organização Mundial de Saúde
<i>OSB</i>	Oriented Strand Board
<i>OSHA</i>	Occupational Safety and Health Administration
<i>PB</i>	Particleboard
<i>STEL</i>	Short Term Exposure Limit
<i>TWA</i>	Time Weighted Average
<i>ULEF</i>	Ultra-Low Emitting Formaldehyde
<i>VOC</i>	Volatile Organic Compounds

NOTAÇÃO

A_b	Absorvância da solução de água destilada
A_s	Absorvância da solução de extração analisada
f	Declive da curva de calibração
F	Área total da superfície exposta em m^2 (EN 1717-2)
G_i	Teor de formaldeído da solução em cada hora de extração (EN 1717-2)
G_m	Média do valor de emissão de formaldeído (EN 1717-2)
H	Teor de água
i	Corresponde a cada hora de amostragem (EN 1717-2)
m	Massa
m_o	Massa do provete após secagem
m_H	Massa inicial do provete
ppm	Partes Por Milhão
TA	Teor de Água
TF	Teor de Formaldeído
V	Volume

1. Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

O presente projeto insere-se no âmbito da Unidade Curricular de Tese/Projeto industrial do 2º ano do Mestrado em Engenharia de Madeiras, tem como objetivo o estudo do impacto das variações nos mix de matéria-prima na emissão de formaldeído de derivados de madeira. Este trabalho foi realizado em colaboração com a empresa EuroResinas – Indústrias Químicas, S. A. (Sines), pertencente à Sonae Indústria

No delineamento do trabalho consta a avaliação de algumas características e impactos das variações do mix de madeira. Amostras de matéria-prima (partícula de camada externa e interna) foram recolhidas, aleatoriamente, na alimentação às encoladoras da empresa, as quais foram analisadas sob ponto de vista químico, de modo a determinar em laboratório, o teor de água, o pH e a emissão/teor de formaldeído. Os painéis de derivados de madeira produzidos com esse mix (industriais ou laboratoriais) foram também analisados aplicando os métodos e normas em vigor como, EN 717-2 (método da análise de gás), EN 120 (método perforador) e EN 322 (teor de água), entre outras.

1.2 Contributo do trabalho

Os resultados adquiridos permitiram estimar a contribuição da matéria-prima madeira para a emissão de formaldeído dos painéis de aglomerado de partícula o que permitirá definir procedimentos para minimizar a emissão de formaldeído específicos para cada um dos diferentes constituintes destes produtos (mix de madeira e resina), contribuindo para diminuir os impactos ambientais destes produtos (diminuindo a toxicidade), bem como a segurança e bem-estar das pessoas no futuro.

1.3 Organização da Tese

Este documento está organizado em seis capítulos. O primeiro apresenta um breve enquadramento do projeto, interesses, objetivos propostos, bem como a apresentação da estrutura da tese.

O capítulo 2 visa particularmente um enquadramento teórico, onde se revê o “estado da arte” dos temas envolvidos no estudo, os derivados de madeira, em particular, aglomerados de partículas e o seu fabrico, o formaldeído bem como os métodos e normas para determinação da sua emissão dos derivados de madeira.

O capítulo 3 refere-se à descrição técnica, onde são caracterizados os materiais e equipamentos utilizados, bem como os métodos e procedimentos adotados para o projeto.

No capítulo 4 é apresentado e discutido os resultados face aos objetivos definidos, e conseqüentemente no capítulo 5 são expostas as conclusões.

O capítulo 6 descreve uma apreciação de todo o trabalho realizado e enunciam-se alguns aspetos a aprofundar em possíveis investigações futuras.

Nos anexos pode-se encontrar os resultados experimentais, e as respetivas tabelas.

2. Estado da Arte

2.1 Painéis derivados de madeira

2.1.1 Produção industrial de painéis

As placas de derivados de madeira (WBP - wood-based panels) são fabricadas a partir de madeira com diversas geometrias (fibras, partículas, fios, flocos, folheados e madeira), combinada com um adesivo, e consolidada numa prensa de pratos quentes. A prensa aplica calor (se necessário) e pressão para ativar quimicamente a resina e ligar o material para produzir um painel com boas propriedades mecânicas e físicas (resistência mecânica, rigidez, estabilidade dimensional, etc.) (Carvalho et al., 2012).

Os placas de derivados de madeira mais utilizados são os aglomerados de partículas (PB), aglomerados de fibras de média densidade (MDF) e painéis de partículas de madeira longas e orientadas (OSB). Outros exemplos de placas de derivados de madeira são a madeira microlaminada colada LVL (laminated veneer lumber), placas de aglomerado de partículas ligadas por cimento (CBPB-cement bonded particleboard) e placas de madeira maciça (SWP-solid wood panels). A Figura 2.1 resume a classificação de painéis de derivados de madeira de acordo com o tamanho da partícula, densidade e tipo de processo (Suchsland e Woodson, 1986).

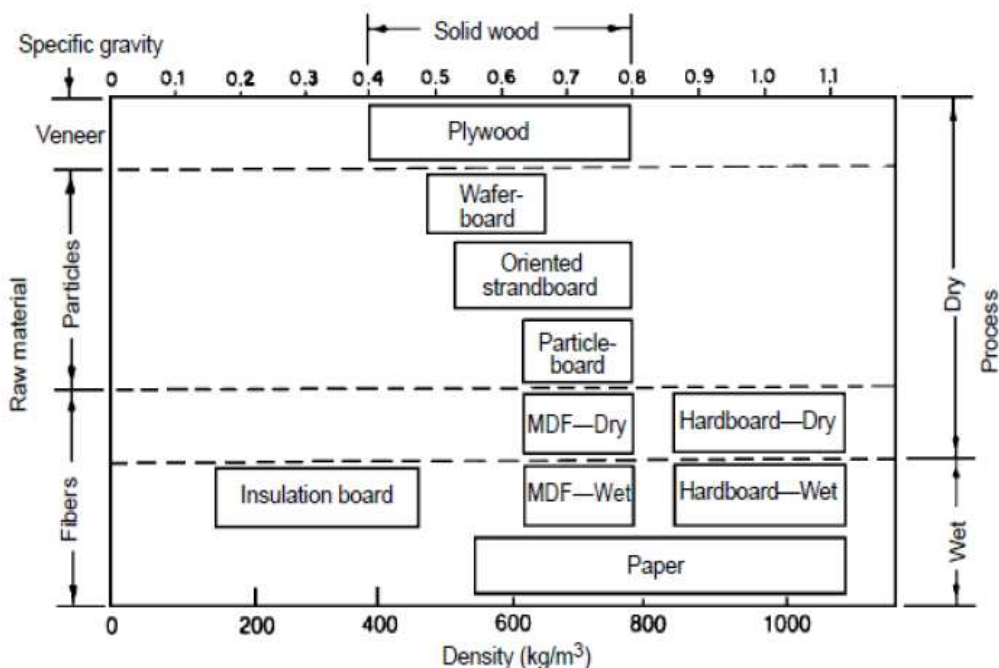


Figura 2.1 - Classificação dos painéis derivados de madeira diferenciados por: tamanho das partículas, densidade e tipo de processo (Suchsland e Woodson, 1986)

No fabrico de painéis de derivados de madeira, a matéria-prima tem, para além do processo de produção, uma importante influência sobre o desempenho do painel. Sendo a madeira a matéria-prima mais importante em termos quantitativos, a disponibilidade local de certas espécies, a competição introduzida pela subvenção da madeira como combustível e a utilização de madeira reciclada, tem aumentado as flutuações no abastecimento de madeira, em muitos países europeus. A reciclagem de resíduos de madeira tornou-se uma prática comum em vários países (Carvalho et al., 2012).

Em Portugal, as grandes empresas estão a implementar estratégias para o uso sustentável dos recursos florestais através da reciclagem de resíduos de madeira limpa, mas também resíduos de madeira industrial (segunda transformação e painéis de derivados de madeira) e embalagem. Como a madeira reciclada é obtida a partir de uma grande variedade de fontes, a sua incorporação no fabrico de placas de derivados de madeira apresenta algumas limitações devido ao tamanho, à heterogeneidade, à humidade e contaminação (Smith, 2004).

Por outro lado, a falta de matéria-prima, tem forçado as empresas à utilização de madeira de diferentes fontes/espécies como eucalipto, o pinheiro bravo, etc., que ocupam a maior área de floresta em Portugal (Pinto et al., 2008).

2.1.2 Mercado dos painéis derivados de madeira

O aumento da procura mundial de compósitos derivados de madeira e a consciência do papel da floresta no ecossistema global, estão a impulsionar o uso de madeira reciclada e madeira de diferentes fontes/espécies na formulação dos compósitos de madeira (Carvalho, 1999). A variabilidade de madeira disponível cria dificuldades relativamente à compatibilidade/adequação da resina (agente de ligação) com a madeira (Sigvartsen e Dunky, 2005).

Em 2011, a FAO (Food and Agriculture Organization) das Nações Unidas, relatou que em 2010 foram fabricados no mundo cerca de 100 milhões de m³ de aglomerado de partículas (EUA, Alemanha, Canadá e China produziram 20, 10, 9 e 8%, respetivamente), 70 milhões de m³ de MDF (China, Alemanha e EUA produziram 45, 8 e 6%, respetivamente) e 84 milhões de m³ de contraplacado (EUA, Alemanha, Canadá e China produziram 20, 10, 9 e 8%, respetivamente), como mostra a Figura 2.2.

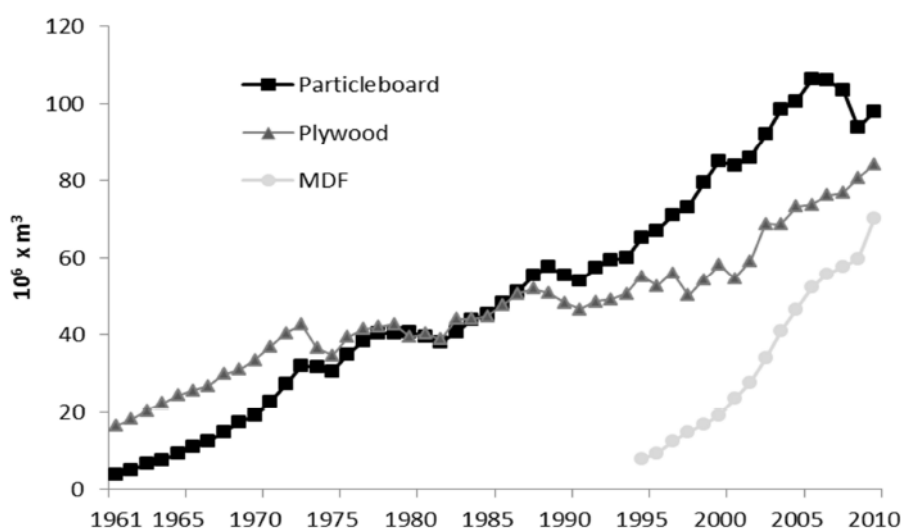


Figura 2.2 - Evolução da produção mundial de painéis derivados de madeira, (adaptado de FAO, 2011)

2.1.3 Impactos ambientais dos painéis de derivados de madeira

A indústria da madeira Europeia representa cerca de 100 mil empresas, dois milhões de funcionários e uma faturação anual de 150 bilhões de € (EPF, 2011). Além disso, as florestas e as indústrias de base florestal proporcionam emprego direto a três milhões de pessoas em toda a UE, especialmente em áreas remotas (EPF, 2011). Eles representam 10% do valor total da produção da indústria transformadora da União Europeia (EPF, 2011). De acordo com a indústria da madeira Europeia, estas empresas investem continuamente numa gestão florestal

sustentável, desflorestação e atividades de reflorestamento para garantir a disponibilidade de madeira de confiança (Carvalho et al., 2012).

A madeira é formada por fotossíntese de dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O), bloqueando assim o carbono (C) de uma forma durável. Durante o crescimento de uma árvore, esta absorve através da fotossíntese, aproximadamente o equivalente a uma tonelada de CO₂ para cada m³ de crescimento, ao produzir o equivalente a 0,7 tonelada de oxigênio (O₂) (CEI-Bois, 2007). A madeira desempenha portanto um papel importante na luta contra as mudanças climáticas. O uso racional de fontes de madeira estimula a expansão da floresta e reduz as emissões de gases de efeito estufa. (CEI-Bois, 2007).

Os produtos de madeira requerem menos energia para a produção (até 6000 MJ / m³) do que as matérias-primas alternativas, portanto contribuindo ainda mais para a redução do consumo de combustíveis fósseis. Ao utilizar todo o potencial da madeira em edifícios, a Europa poderia reduzir as emissões de CO₂ com 300 milhões de toneladas em cerca de 15 a 20% (EPF, 2011). O processo de reciclagem tem um grande papel no futuro da indústria de painéis de derivados de madeira. Em 2004, a proporção de resíduos de madeira utilizada no fabrico de aglomerado de partículas foi de 23% (EPF, 2005). Roffael et al., (2009) estudaram o uso de painéis de fibra reciclados com matéria-prima para fazer MDF. Eles concluíram que a utilização de resíduos de painéis de fibra até 33% não tem efeito sobre as propriedades mecânicas dos painéis.

2.1.4 Processo de fabrico dos aglomerados de partículas

Os aglomerados de partículas são placas de derivados de madeira fabricados sob pressão e calor de partículas de madeira (lascas de madeira, estilha, aparas, serradura e similares) e/ou outro material lenhocelulósico em forma de partículas (aparas de linho ou cânhamo, fragmentos de bagaço e similares) com adição de uma cola (EN 309). Normalmente são produzidos com três camadas. As duas camadas externas consistem em partículas mais finas e serrim, enquanto que a camada interna é constituída de partículas mais grosseiras. A produção de aglomerado tem cinco etapas principais: 1^a – preparação da matéria-prima, 2^a - encolagem, 3^a - a formação do colchão, 4^a - prensagem a quente e 5^a - acabamento.

A matéria-prima é preparada por destroçamento da madeira em estilha que é posteriormente reduzida a partícula. As partículas passam num secador até atingir um teor de água desejado e de seguida são submetidas a uma operação de separação/refinação.

Na produção de aglomerado, o tipo de resina utilizada depende das características desejadas, mas, normalmente é a resina ureia-formaldeído (UF) a mais usada. A razão de resina/madeira, tem como base o teor de sólidos de resina seca, e massa anidra das partículas, geralmente é de 6 a 9 % (Youngquist, 1999; Dunky, 2003).

Podem ser usados aditivos para melhorar as características do aglomerado, tais como reação ao fogo ou resistência à humidade (parafina). As partículas são então misturadas mecanicamente com a cola numa encoladora, o material depositado num colchão é depois prensado a quente numa prensa contínua à temperatura de 140 e 220 °C à pressão de 2 a 3 MPa.

Após a saída da prensa o painel é transportado para um arrefecedor em estrela e de seguida, empilhado à espera de ser cortado em tamanho standard e lixado como se pode ver no esquema da Figura 2.3.

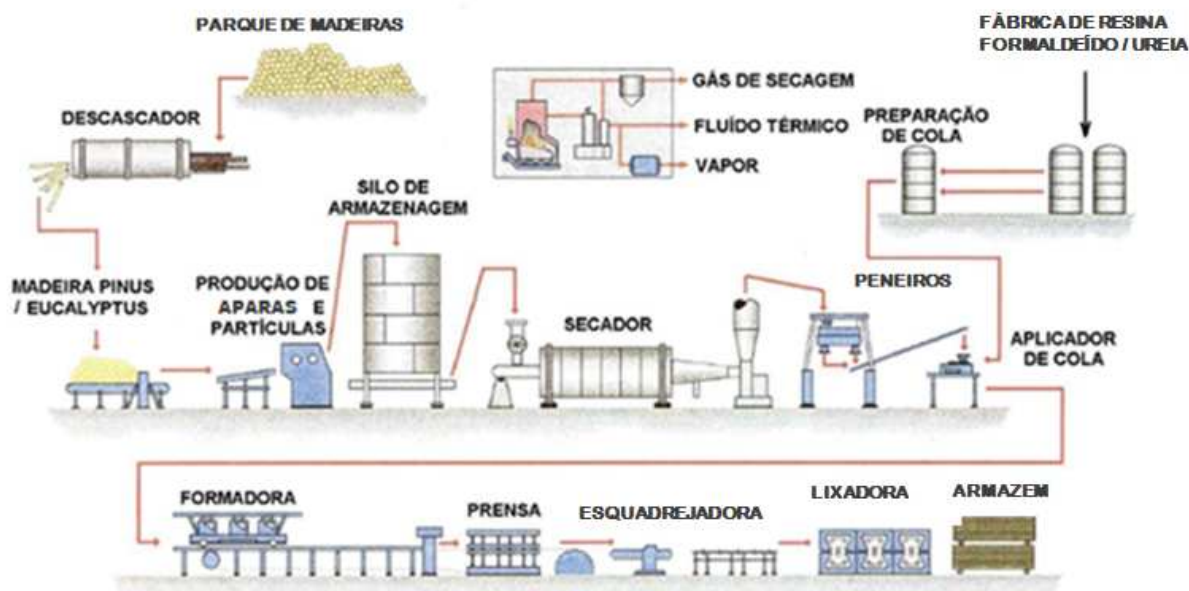


Figura 2.3 – Processo de fabrico de aglomerado de partículas de madeira (adaptado de Iwakiri, S., UFPR – DETF, 2005)

2.2 Emissões de Formaldeído

2.2.1 Causas das emissões

A oxidação de hidrocarbonetos biogénicos e antropogénicos, são uma fonte de emissão de formaldeído ao ar livre. No entanto, a exposição ao formaldeído é maior no interior do que no exterior, devido às baixas taxas de ar (Salthammer et al., 2010). O formaldeído é um dos principais componentes de resinas aminoplásticas e fenólicas utilizadas no fabrico de painéis de derivados de madeira, assim, possíveis fontes de emissões de formaldeído em ambientes fechados e de interiores, serão materiais derivados de madeira, materiais de isolamento, revestimentos, tecidos, materiais para pisos, etc.

Na produção da placa de aglomerado de partículas o formaldeído pode ser emitido a partir da matéria-prima (a madeira propriamente dita) durante a secagem, no processo subsequente de prensagem a quente, onde o formaldeído é libertado a partir da resina e evapora-se em conjunto com vapor de água, bem como durante a vida de serviço dos painéis de derivados de madeira, as emissões de formaldeído durante a vida de serviço são originados não só em gás residual preso na estrutura do substrato, mas também em formaldeído dissolvido em água presente no interior da placa (humidade) (Dunky, 2004).

A libertação de formaldeído a partir de painéis acabados depende de fatores internos e externos. Os fatores internos compreendem o tipo de matéria e resina utilizada, parâmetros e condições de produção do painel e a própria idade do painel. Fatores externos são a temperatura, humidade relativa, taxa de renovação do ar e a área total do painel em relação ao volume do lugar onde os painéis estão armazenados (Athanassiadou e Ohlmeyer, 2009).

2.2.2 Limites de exposição ocupacional

Os efeitos adversos à saúde decorrentes da exposição ao formaldeído em casas pré-fabricadas, especialmente envolvendo os olhos e irritação das vias aéreas superiores, foram a primeira vez relatados em meados da década de 1960 (Salthammer et al., 2010).

Nas últimas décadas, os governos e a indústria fizeram esforços consideráveis para reduzir a exposição ao formaldeído. Os níveis-limite são separados em dois grupos: ambientes de trabalho (no local de trabalho propriamente dito), e ambientes não-profissionais (residencial) (Salthamer et al., 2010).

Os valores limite de exposição profissional (OEL) de formaldeído são divididos em três categorias, segundo o Instituto Português da Qualidade (NP 1796):

- TLV-TWA (Threshold limit value –Time Weighted Average) ou VLE - MP (Valor limite de exposição - Média ponderada), consiste na concentração média ponderada admitida para a exposição ao gás durante 8 horas consecutivas, sem causar danos à saúde para um operador;
- TLV-STEL (Threshold limit value –Short Term Exposure Limit) ou VLE - CD (Valor limite de exposição - Curta duração), concentração máxima admitida para a exposição ao gás durante 15 minutos consecutivos;
- TLV-C (Threshold limit value – Ceiling limit) ou VLE - CM (Valor limite de exposição - Concentração máxima), limite de exposição absoluta que não deve ser ultrapassada em nenhum momento;

Sendo estes limites diferentes para cada país como se verifica na Tabela 2.1.

Segundo Dunky (2001), com o crescimento e desenvolvimento ao longo do tempo, há uma preocupação na diminuição dos valores limite de exposição, sendo que em 1977, a recomendação da Agência Federal de Saúde Alemã, impôs o limite de 0,1 ppm, e os países com limites mais altos foram obrigados a seguir as recomendações do IARC (International Agency for Research on Cancer).

Em 1987, os EUA, mais concretamente a OSHA (Occupational Safety and Health Administration), estabeleceu uma norma federal que reduziu a quantidade de formaldeído a que os trabalhadores podem estar expostos ao longo de um dia de trabalho de 8 horas de 3 ppm para 1 ppm. Em 1992, o limite de exposição ao formaldeído foi reduzido para 0,75 ppm. Para a exposição doméstica interior, a OMS (Organização Mundial da Saúde) recomenda ainda um limite para a concentração no ar de 0,1 mg/m³ (para a exposição a curto e longo prazo) de todas as fontes combinadas (a este nível ou abaixo, os efeitos sensoriais transitórios devem ser evitados) (EPF, 2010).

Tabela 2.1- Limites de Exposição Ocupacional (OEL) de formaldeído (IARC, 2006, FormaCare 2007, Q & A formaldeído, * Decreto Lei 79/2006), (Adaptado de Athanassiadou and Ohlmeyer, 2009)

País	Concentração (ppm)	Tipo
Australia	1,0	TWA
Austria	0,3	TWA
Bélgica	0,3	C
Brasil	1,6	C
Canada - Alberta	2,0	C
Canada- Ontário	0,3	C
Canada - Quebec	2,0	C
Dinamarca	0,3	TWA and STEL
Finlândia	0,3	TWA
França	0,5	TWA
Alemanha	0,3	TWA
Grécia	2,0	TWA
Hong Kong	0,3	C
Irlanda	2,0	TWA
Italia	0,3	C
Japão	0,5	TWA
Mexico	2,0	C
Holanda	1,0	TWA
Nova Zelândia	0,5	C
Noruega	0,5	TWA
Portugal*	0,08	C
Africa do Sul	2,0	TWA
Espanha	0,3	STEL
Suécia	0,5	TWA
Suíça	0,3	TWA
Inglaterra	2,0	TWA
EUA - ACGIH	0,3	C
EUA - NIOSH	0,016	TWA
EUA - OSHA	0,75	TWA

Em 2004 a IARC da OMS, recomendou a reclassificação de formaldeído como "cancerígeno para os seres humanos (grupo 1)," mas só em 2006, esta recomendação foi finalmente pública (IARC, 2006). Como consequência, diversas autoridades e instituições têm-se preocupado com o formaldeído como sendo um poluente de espaços interiores tendo emitido novas regulamentações em que os limites de exposição são cada vez mais baixos (Carvalho et al., 2012).

Dentro da União Europeia, o formaldeído é atualmente classificado como uma substância 3-R40 ("evidência limitada de efeitos cancerígenos para possíveis efeitos irreversíveis"), mas a classificação está a ser revista sob o novo regulamento para produtos químicos REACH (Registration, Evaluation, Authorisation of CHemicals). Para este efeito, FormaCare (grupo do setor de formaldeído da European Chemical Industry Council) estabeleceu uma tarefa para facilitar a criação de um consórcio, permitindo que os fabricantes europeus de formaldeído, ao trabalharem juntos como um grupo unificado pudessem fazer as suas atividades em conformidade com o conceito da REACH.

2.2.3 Regulamentos e exigências internacionais da classificação de formaldeído

Em alguns países, a legislação nacional sobre o formaldeído foi reformulada tendo baixado os níveis de emissão de formaldeído de derivados de madeira. As normas referentes aos métodos de ensaio de formaldeído não estabelecem uma classificação para os derivados de madeira de acordo com emissão ou libertação de formaldeído. Esta classificação é estabelecida nas normas de especificação de cada produto. A Tabela 2.2 apresenta as especificações atuais (Carvalho et al., 2012).

Tabela 2.2 -Visão geral sobre atuais limites máximos de emissão de formaldeído (PB, MDF, PW, OSB, LVL),
(Adaptado de Athanassiadou et al., 2007)

Região	Normas	Método Teste	Classes	Tipos de Placas	Valor limite		
Europa	EN 13986	ENV 717-1	E2	PB, OSB e MDF (não revestidos)	$> 0.124 \text{ mg/m}^3$ ar		
		EN 120			$8 < \text{mg}/100\text{g}$ placa seca anidra ≤ 30		
		ENV 717-1			PW, SWP e LVL (não revestidos)	$> 0.124 \text{ mg/m}^3$ ar	
		EN 717-2			PW, PB, OSB, MDF, LVL (e outros) sobrepostos	$3.5 < \text{mg}/\text{m}^2.\text{h}$ ≤ 8	
		ENV 717-1	E1	PB, OSB e MDF (não revestidos)	$\leq 0.124 \text{ mg/m}^3$ ar		
		EN 120			$\leq 8 \text{ mg}/100 \text{ g}$ placa seca anidra		
		ENV 717-1			PW, SWP e LVL (não revestidos)	$\leq 0.124 \text{ mg/m}^3$ ar	
		EN 717-2			PW, PB, OSB, MDF, LVL	$\leq 3.5 \text{ mg}/\text{m}^2.\text{h}$	
		Japão	JIS A 5908 & 5905	JIS A 1460	F**		$\leq 1.5 \text{ mg/L}$
					F****		$\leq 0.5 \text{ mg/L}$
F*****	$\leq 0.3 \text{ mg/L}$						
EUA	ANSI A208.1 & 2	ASTM E1333 (câmara grande)		PB, MDF	$\leq 0.3 \text{ ppm}$		
				PW	$\leq 0.2 \text{ ppm}$		
	CARB	ASTM E1333	Fase 1	PB	0.18 ppm		
				MDF	0.21 ppm		
			Fase 2	PB	0.09 ppm		
				MDF	0.11 ppm		

A norma europeia harmonizada EN 13986 (“Placas de derivados de madeira para uso na construção: Características, atestação da conformidade e marcação”) considera para a emissão de formaldeído duas classes: E1 e E2. A EPF chegou a lançar a sua própria classe de formaldeído, EPF-S, que correspondia a um valor de perforador abaixo de 4 mg/100 g placa seca anidra, para aglomerados de partículas com 5 mg/100 g placa seca anidra e para MDF (espessura > 8 mm).

A empresa IKEA, na sua norma interna IOS-MAT-0003 Specification (2011), introduziu uma classe equivalente, mas com metade dos limites de emissão de formaldeído E1: o chamado E0 (ou E0.5) (ainda não reconhecida oficialmente pelo CEN - Comité Europeu de Normalização). Recentemente, os membros da EPF concordaram em produzir apenas painéis de classe E1, abandonando a produção de painéis de classe E2.

No Japão, foram estabelecidos limites mais restritos nas normas JIS A 5908 e 5905 as classes (por ordem descendente do nível de emissão) F**, F*** e F****. O F** é equivalente à classe E1 Europeia, enquanto o F*** e F**** são muito mais baixos. F**** fica próximo à emissão de madeira maciça não tratada, entre 0,5-2 mg/100 g (Athassiadou e Ohlmeyer, 2009).

Os limites para as emissões de formaldeído nos Estados Unidos são descritos pela ANSI A208.1 & 2 (1999) (American National Standards Institute), e mais recentemente, o CARB (California Air Resources Board) estabeleceu limites de emissões de formaldeído ainda restritivas para painéis de derivados de madeira, sendo hoje em dia a referência para o mercado de painéis de derivados de madeira.

Os Limites da Fase 1 são mais ou menos equivalentes à classe E1 (e F**), enquanto que os limites da Fase 2 são semelhantes à F***. Esta legislação estipula que, para além do cumprimento dos limites de emissão, os painéis de derivados de madeira e produtos de acabamento para venda ou utilização na Califórnia devem também ser certificados por um laboratório de certificação aprovado CARB a menos que sejam aprovados como ULEF (Ultra Low Emission Formaldehyde) ou NAF (No-added formaldehyde), que devem satisfazer em 90%, ou mais, limite de 0,04 ppm (ASTM E1333).

Recentemente, foi imposto um novo e importante desafio pelo LEED (Leadership in Energy and Environmental Design®) de certificação, que impede a utilização de adesivos com ligações químicas de ureia-formaldeído na construção de "Green Building" (LEED, 2011), minimizando a contaminação do ar interior associado a substâncias odoríferas, irritante e/ou prejudicial para o conforto e bem-estar dos ocupantes é um dos objectivos desta organização.

2.2.4 Perspetivas para as classificações e emissões de formaldeído

A questão da emissão de formaldeído só recentemente agitou a indústria WBP, tendo em vista o sistema de rotulagem obrigatória de emissão de VOC (volatile organic compounds) imposta pela regulamentação francesa em 2012.

A curto prazo, isso vai implicar a definição de uma nova classe para os níveis de WBP na Europa, o que corresponde aos níveis de emissão muito semelhantes aos já estabelecidos no Japão e EUA, ou seja, as classes de emissão de formaldeído F****, CARB e Fase 2, respetivamente.

Citado recentemente por Carvalho (2012), a Agência de Proteção Ambiental da Califórnia aprovou duas novas classificações para WBP produzidas com dois tipos específicos de adesivos, que são as resinas de formaldeído não agregado (NAF), e resinas de emissão ultra-baixa de formaldeído (ULEF). Além disso, o "Green Building Council" dos EUA definiu o sistema de classificação de Liderança em Energia e Meio Ambiente (LEED) para a construção de edifícios verdes, que especifica que os materiais de compósitos de madeira não devem conter resinas de ureia-formaldeído agregado.

Neste contexto de normas mais rigorosas, as classes E1 e E2, que atualmente ainda são permitidas na Europa, China, Austrália e África, será revisto e provavelmente extinta entre 2013-2015. Também será necessário clarificar a relação entre os diferentes métodos para medição de emissões, a fim de uniformizar os sistemas de classificação existentes em todo o mundo (Japão, Europa, EUA e China, entre outros). A Tabela 2.3 apresenta as classes de WBP, sobre emissão de formaldeído, que provavelmente irá prevalecer no futuro próximo, bem como os adesivos incorporados (Roschmann e Käsmayr, 2010; Durkic de 2009, a Georgia-Pacific, 2009).

Tabela 2.3 -Possíveis classificações de WBP e futuros níveis de emissão de formaldeído (Roschmann e Käsmayr, 2010; Durkic de 2009, a Georgia-Pacific, 2009)

Classificação de WBP	Níveis de emissão de formaldeído	Sistemas adesivos
E0/CARB II /EPF-S	4-5mg/100g placa seca anidra	UF resina modificada com 1 -5 % melamina; razão molar F/(NH ₂) ₂ entre 1,00 a 0,90
F**** ULEF	0,3mg/mL	MUF resina com 5 -10 % melamina; razão molar F/(NH ₂) ₂ entre 0.90 a 0.80
Madeira Natural	0,007-0,0125 ppm	MUF resina com 10 - 16 % melamina; razão molar F/(NH ₂) ₂ entre 0,85 a 0,70
LEED	Não especificado	Resinas MF e PF (materiais compósitos não podem conter resinas de ureia-formaldeído)
NAF	Não especificado	p-MDI; resinas acrílicas, bioadesivos (adesivos à base de soja, taninos, etc.).

2.2.5 Métodos de determinação de formaldeído e sua correlação

Diferentes autores têm tentado estabelecer correlações entre os diferentes métodos de teste de ensaio para determinação das emissões de formaldeído (perforador, análise de gás e exsicador representados na Figura 2.4).

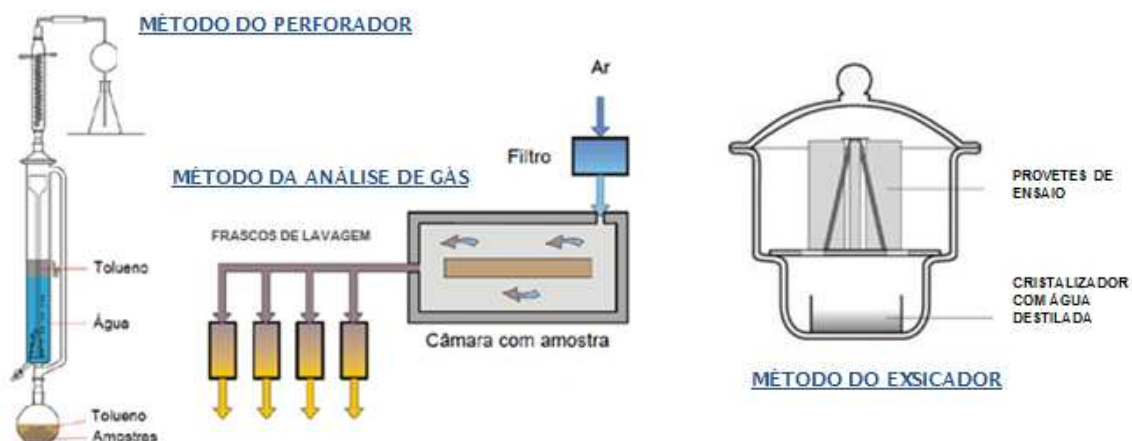


Figura 2.4 - Diagramas de alguns métodos de ensaio de emissão de formaldeído (Adaptado de Marutzky, R. et al., 2008)

Devido às diferentes condições de funcionamento utilizadas para cada método, não é possível obter uma relação direta, apesar de se encontrar correlações aproximadas na literatura (Risholm-Sundman, Larsen et al., 2006; That e Furuno, 2007; Park et al., 2010).

Na gama dos níveis de emissão muito baixa, a correlação entre os valores corrigidos do perforador e emissão real é baixa (Roffael e Johnsson, 2011). De acordo com estes autores, uma vez que o coeficiente de transferência de massa, não é considerada no método de perforador, placas com o mesmo valor de emissão, mas com diferentes densidades podem ter características diferentes das emissões reais.

Os métodos de ensaio existentes podem ser divididos em dois grupos (Dunky, 2004):

- Emissão Real (formaldeído efetivamente emitido na condição do ensaio);
- Emissão Potencial (quantidade máxima de formaldeído existente no painel que pode ser emitido em condições severas de acondicionamento).

A Tabela 2.4 resume algumas das mais importantes normas para determinação de emissões de formaldeído e que são utilizadas na análise de painéis de derivados de madeira.

Tabela 2.4 -Normas e métodos de ensaio para determinação de emissões de formaldeído a partir de painéis de derivados de madeira (Athanassiadou, 2000, Marutzy, 2008)

Métodos de ensaio	Normas (nome do método)
Câmara	ASTM E 1333, ASTM D 6007, EN 717-1 , JIS A 1901, JIS A 1911, ISO 12460-1, ISO 12460-2
Análise de gás	EN 717-2 , ISO 12460-3
Método do frasco	EN 717-3, método AWPA
Exsicador	ASTM D 5582, ISO 12460-4, JIS A 1460 , JAS MAFF 235, JAS 233, AS/NZS 4266.16
Perforador	EN 120 , ISO 12460-5
<i>Outros</i>	<i>Field and Laboratory Emission Cell “FLEC”, Dynamic Micro Chamber “DMC”</i>

Emissões reais:

Método da câmara

A avaliação da emissão real de formaldeído de um produto sob condições típicas de ambiente interior em edifícios e em escalas de tempo definidas requer a utilização de uma câmara com temperatura controlada. Neste método, mede-se a concentração de formaldeído do ar no interior da câmara. A norma europeia EN 717-1 (método da câmara) apresenta três diferentes opções para o volume da câmara: $> 12 \text{ m}^3$, 1 m^3 e 225 L .

As condições operatórias são as seguintes: temperatura de $(23 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$ e humidade relativa de $(45 \pm 3) \%$. A renovação de ar é 1 L/hora . As principais vantagens do método da câmara é, relativamente a outros métodos, para além de simular as condições dos espaços habitados, utilizar maior quantidade de amostra, minimizando as influências da variabilidade do material a analisar.

Esta norma especifica quando ocorrem as condições em que se atinge o estado estacionário das emissões de formaldeído, as amostragens continuam periodicamente até que a concentração de formaldeído na câmara atinja o estado de equilíbrio, a qual requer no mínimo 10 dias (EN 717-1). Contudo, aceita-se uma variação na emissão de formaldeído inferior a 5% ao longo de um determinado período e que representa uma condição de estado quase estacionário. Esta norma determina que o ensaio deverá finalizar após 28 dias, mesmo que a condição de estado estacionário não seja atingida (Irlé, 2011).

Na Figura 2.5 podemos observar a instalação do método da câmara, do sistema de limpeza do ar, do sistema de acondicionamento do ar, bem como do sistema de amostragem de gás.



Figura 2.5 – Imagem de implementação do método da câmara; Esquerda: câmara de 1 m³ de acordo com a EN 717-1 sistema de limpeza do ar de condicionamento; Direita: sistema de amostragem de gás; (Adaptado de Carvalho et al., 2012)

Método da análise de gás

O método de análise de gás (EN 717-2) é um ensaio que determina a emissão de formaldeído em condições aceleradas: uma temperatura de 60 °C, durante um período de 4 horas.

Neste método, um provete de ensaio com as dimensões de 400 x 50 x espessura (mm) da placa e com os bordos selados com folha de alumínio é colocado numa câmara fechada com temperatura de $(60 \pm 0,5)$ °C, com uma humidade relativa inferior a 3%, um fluxo de ar de (60 ± 3) L/h e com uma sobrepressão interior de 1000-1200Pa. O formaldeído libertado do provete de ensaio mistura-se com o ar da câmara sendo que este é continuamente retirado da câmara passando através de frascos de lavagem de gás que contêm água destilada, a qual vai absorver o formaldeído. O formaldeído é determinado em intervalos de 1 hora, até perfazer 4 horas. A cada hora, o ar passa automaticamente através de um par de frascos de lavagem de gás. No fim do ensaio, a emissão de formaldeído é calculada a partir da concentração de formaldeído, do tempo de amostragem e da área exposta do provete de ensaio, expressa em $[\text{mg}/\text{m}^2 \text{ h}]$.

Apesar do tempo de análise deste método ser reduzido, o ensaio envolve um elevado investimento em equipamentos. A norma NP EN 13986 indica este método para ensaios em painéis de derivados de madeira não revestidos (contraplacado, placas de madeira maciça, LVL) ou pintados, revestidos ou folheados (aglomerado de partículas, OSB, MDF, contraplacado, placas de madeira maciça, aglomerado de fibras (via húmida), aglomerado de partículas ligadas por cimento e LVL).

Na Figura 2.6 apresentamos a instalação do método da análise de gás, utilizado neste trabalho, onde podemos observar as câmaras de gás e o sistema de amostragem de gás.

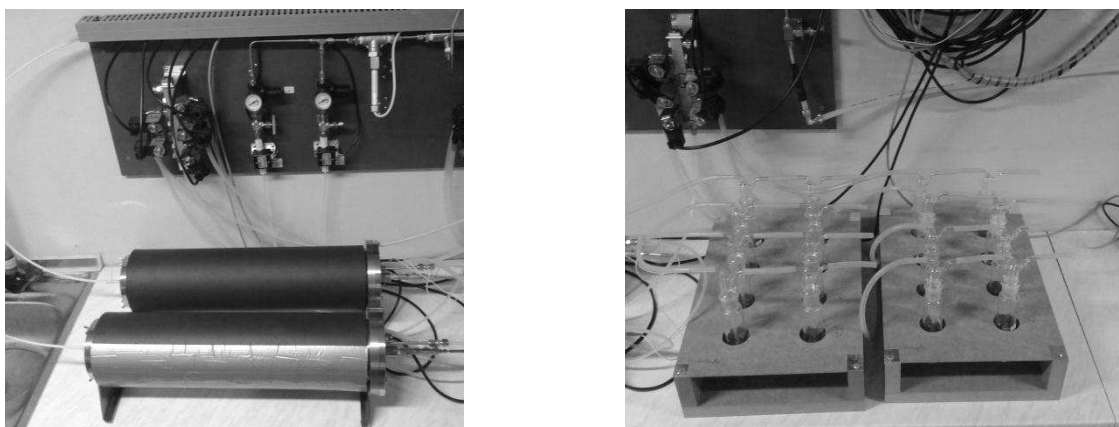


Figura 2.6 – Imagem de implementação do método da análise de gás; Esquerda: duas câmaras de gás de acordo com a EN 717-2; Direita: sistema de amostragem de gás; (Adaptado de Carvalho et al., 2012)

Método do exsicador

O método do exsicador de maior relevância é o definido na norma japonesa JIS A 1460. É um dos métodos mais económicos, mas tem uma desvantagem: os provetes do ensaio devem ser acondicionados em condições de temperatura de $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e uma humidade relativa de $(65 \pm 5) \%$ até atingirem massa constante, o que pode demorar até uma semana.

Os provetes são seccionados em retângulos de $150 \times 50 \times$ espessura em (mm) da placa. Um ensaio corresponde a uma série de provetes com uma área total o mais próximo possível de 1800 cm^2 (inclui as faces, os lados e os bordos), estando dispostos num suporte de metal o qual é colocado em cima de uma rede de arame em aço inoxidável, sobre um cristalizador contendo água destilada, tudo no interior de um exsicador com um diâmetro nominal de 240 mm. O exsicador é fechado hermeticamente e os provetes são selados no seu interior durante 24 horas a uma temperatura controlada de $(20 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$. A emissão de formaldeído é absorvida pela água destilada contida no cristalizador, Figura 2.7.

A concentração de formaldeído na água destilada é determinada por um método fotométrico utilizando o método de acetilacetona, mas as condições da reação e quantidades dos reagentes são diferentes das normas europeias EN 717-1 e EN 120. A emissão de formaldeído é expressa em [mg/ L].



Figura 2.7 -Imagem de implementação do método exsicador; (Adaptado de Carvalho et al., 2012)

Método do frasco

O método do frasco foi desenvolvido no *Fraunhofer* - Institut für Holzforschung Wilhelm-Klauditz-Institut, por Roffael, E. em 1975. Uma versão ligeiramente modificada deste método foi publicada como norma EN 717-3. É um método rápido, que é adequado para controlo interno da qualidade em linhas de produção de painéis de derivados de madeira.

Este é um método estático que consiste em suspender provetes com uma massa total de 20 g, num recipiente fechado (frasco), contendo água (50 mL) e mantido a uma temperatura de (40 ± 1) °C durante 3 horas. O teor de formaldeído em água é determinado fotometricamente pelo método de acetilacetona e expresso em (mg/kg de placa seca). Este método não tem grande aceitação por parte do mercado, nem é significativamente utilizado a nível industrial ou académico.

Emissão potencial:

Método do perforador

O método do perforador (EN 120) quantifica o teor de formaldeído existente nos painéis de derivados de madeira. Enquanto num ensaio pelo método da câmara pode demorar vários dias até atingir o estado de equilíbrio, o método do perforador é muito mais rápido, sendo considerado por esta razão, o método indicado para o controle diário de produção numa unidade fabril, (Figura 2.8).

É precisamente este ensaio o mais usado na Europa para determinar o teor de formaldeído em aglomerado de partículas e MDF. A norma EN 13986, indica este método para aglomerado de

partículas não revestido, OSB, MDF e aglomerados de linho. Também é usado em todo o mundo, exceto na América do Norte.

O formaldeído é extraído a partir de provetes de ensaio (110 g de quadrados com $25 \times 25 \times$ espessura (mm) da placa), por intermédio de tolueno em ebulição durante 2 horas e, em seguida, transferido para água destilada ou desmineralizada. O teor de formaldeído da solução aquosa é determinado fotometricamente pelo método de acetilacetona. Apresenta como desvantagem, o facto de originar resíduos do tolueno. Os resultados são expressos em [mg de formaldeído/ 100 g de placa seca anidra].

Os valores do perforador para aglomerado de partículas, OSB e MDF, devem ser obtidos a partir de painéis acondicionados a um teor de água de referência (6,5%). De acordo com especificações normativas, para aglomerado de partículas com diferentes teores de água, dever-se-á corrigir o valor do perforador através de um fator de correção. Este fator de correção é discutível, uma vez que depende de outros fatores, e não só do teor de água dos painéis de derivados de madeira (Roffael e Johnsson, 2011). A precisão deste método tem sido amplamente discutida porque, quando o teor de formaldeído apresenta valores reduzidos (inferiores a 4 mg/100 g placa seca anidra), a sua precisão também é mais reduzida.

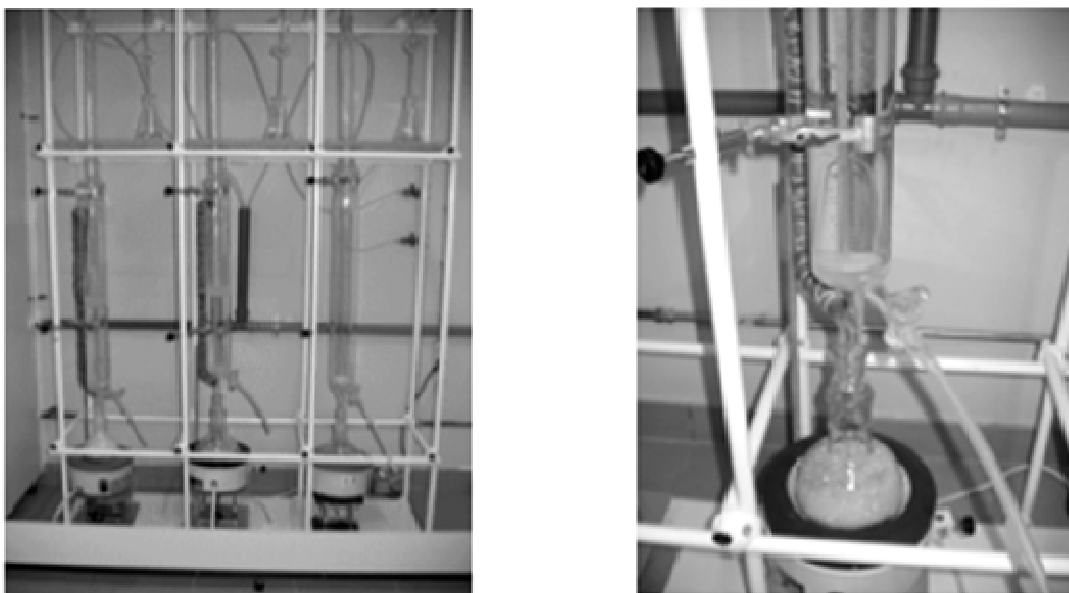


Figura 2.8 - Imagem de implementação do método perforador; (Adaptado de Carvalho et al., 2012)

Posto isto e analisando os diferentes métodos de formaldeído, considere-se a Tabela 2.5, para sintetizar as principais características de cada método e os parâmetros exigidos.

Tabela 2.5 - Parâmetros de ensaio para os métodos de determinação de emissões de formaldeído (Adaptado de Carvalho et al., 2013)

	Métodos			
	Câmara EN 717-1	Análise de gás EN 717-2	Exsicador JIS A 1460	Perforador EN 120
Pré-condicionamento	Não	Não	7 dias	Não
Volume	1 m ³	4 L	6 L	-
Temperatura	(23 ± 0.5) °C	(60 ± 0.5) °C	(20 ± 0.5) °C	-
Humidade relativa	(45 ± 3) %	< 3 %	-	-
Taxa de renovação do ar	1 h ⁻¹	-	-	-
Fator de carga	1 m ² /m ³	10 m ² /m ³	≈ 30 m ² /m ³	-
Área total	1 m ² (2 provetes)	0.040 m ² (2 provetes)	≈ 0.18 m ²	110 g
Bordos não selados	1.5 m/m ²	Não	Sim	Sim
Tempo de ensaio	10 a 28 dias	4 horas	24 horas	3 horas
Método de análise	acetilacetona	acetilacetona	acetilacetona	acetilacetona
Unidades	mg/m ³ (ar)	mg/m ² h	mg/L	mg/100 g placa seca anidra

De facto não existe um método que se evidencie, apresentando todos eles vantagens e desvantagens. Os custos de instalação calculados apresentam uma relação de 0.5:8:100 para o perforador, análise de gás e câmara grande, respetivamente (Athanassiadou e Ohlmeyer 2009).

Os ensaios de emissão de formaldeído em câmaras são geralmente demorados e utilizam equipamento mais sofisticado e dispendioso. No entanto, para competir num mercado globalizado os produtores de painéis de derivados de madeira, têm de certificar os seus produtos de acordo com as normas de diferentes países ou regulamentação regional, que consideram métodos de referência diferentes, como o Japão (exsicador JIS A 1460), EUA (método da câmara) e Europa (método do perforador).

Uma nova abordagem para uma cooperação mais estreita entre as diferentes regiões do mundo no que diz respeito a métodos de ensaio de emissões de formaldeído foi acordada entre a

CEN/TC 112 e a ISO/TC 89. A resolução foi tomada em Sydney, 2011-2: "ISO/TC 89", apoia por unanimidade um maior desenvolvimento nas normas da série ISO 12460 "Determinação de emissões de formaldeído", sob o Acordo de Viena, em cooperação com o CEN/TC 112, para se tornarem normas EN ISO.

3. Descrição Técnica

3.1 Planos de Trabalho

No início do projeto foi necessário estabelecer ideias e soluções sobre os seus parâmetros e em que sentido iria decorrer o trabalho, com base no tema do projeto (Influência da matéria-prima nas emissões de formaldeído de aglomerados de madeira), fez-se uma planificação de modo a proporcionar um rumo lógico e uma metodologia de trabalho funcional visto que vários estudos decorriam em paralelo.

O projeto iniciou-se com a amostragem do mix de partícula, utilizado na formação de painéis de aglomerados de partículas, partícula de madeira da camada interna (CI) e partícula de madeira da camada externa (CE), com vista à determinação das emissões de formaldeído e estudo de diferentes fatores que possam afetar (flutuação temporal da matéria-prima, tempo de acondicionamento). As amostras de CE e CI (Figura 3.1) foram recolhidas periodicamente e de forma aleatória na fábrica da Sonae Indústria em Oliveira do Hospital. A determinação da emissão de formaldeído foi realizada de acordo com a norma EN 717-2 (método da análise de gás) e a EN 120 (método do perforador).



Figura 3.1- Esquerda: Partícula de CI (camada interna); Direita: Partícula CE (camada externa)

No caso do método da análise de gás, foi necessário uma adaptação no processo, uma vez que a matéria-prima estudada se encontrava sob a forma de partícula, era necessário encontrar soluções práticas e viáveis para colocar a matéria-prima CI e CE dentro da câmara. Para tal, foi necessário conceber uma “forma” em alumínio, que permitisse uma área de exposição ao ar semelhante à estipulada pela norma, sabendo que a área do provete é de $400 \times 50 \text{mm}^2$, e se encontra selado somente nos bordos, optou-se assim por utilizar formas com $500 \times 80 \text{mm}^2$, de modo a que a área de partícula exposta corresponda à área equivalente à estipulada pela norma EN 171-2, (Figura 3.2).



Figura 3.2- Formas de alumínio com partícula de CI (em cima) e de CE (em baixo)

Para manter a mesma quantidade de material do provete indicada na norma, verificou-se assim que para placas com espessura de 16 mm e com a área referida anteriormente, têm uma massa aproximada de 200 g. Como não é possível determinar a quantidade exata de cada parte

de matéria-prima (CI e CE), responsável pela emissão de formaldeído das placas de aglomerado realizaram-se ensaios de sensibilidade à massa de amostra, usando diferentes quantidades (50, 75, 85, 100, 125, 150, 200 e 250 g).

Foram então efetuados múltiplos ensaios com a partícula, designando-se por ensaios preliminares, com o objetivo de se encontrar o limite máximo da massa (camada limite), de cada tipo de matéria-prima (CI e CE), para a libertação de formaldeído.

Em conformidade com os resultados analisados, descritos no capítulo 4, verificámos que a massa limite de extração de formaldeído para a partícula CI será de 200g e para a partícula CE de 150 g.

Após este estudo preliminar, iniciaram-se os ensaios propriamente ditos, ou seja, ensaios da comparação de matérias-primas, da variabilidade fornecimento por lotes sem acondicionamento, de lotes com acondicionamento específico e por fim, a comparação entre as emissões de formaldeído da matéria-prima e dos painéis finais (fabricados com a matéria-prima do lote correspondente).

3.2 Composição aproximada do mix de matéria-prima da camada interna

A constituição do mix da camada interna (partícula CI) divide-se em quatro tipos de matéria-prima, sendo: Pinho Bravo (*Pinus Pinaster*) - toros, aparas e costaneiros, Eucalipto (*Eucalyptus Globulus*) - toros de pequeno diâmetro, Serrim de pinho e Madeira reciclada (Pinto, B. et al., 2008).

A madeira reciclada não foi classificada mas inclui resíduos da indústria de mobiliário, madeira de pós-consumo (embalagens), resíduos gerados durante o fabrico de derivados de madeira (resíduos de corte, colchões e painéis rejeitados).

O sistema de separação usado na unidade de Oliveira do Hospital permite obter um nível de contaminação (laminados, vernizes ou tintas) abaixo dos valores aceitáveis, tendo em conta as melhores práticas de reciclagem de resíduos de madeira na indústria. (Pinto, B. et al., 2008).

O mix standard aproximado é apresentado na Tabela 3.1

Tabela 3.1 – Valores aproximados do mix de matéria-prima para a camada interna (partícula CI)

Pinho	23-30 %
Eucalipto	10-20 %
Serrim	25-30 %
Madeira Reciclada	30-40 %

3.3 Determinação do teor de água

É de extrema importância a análise do teor de água para o cálculo dos métodos da análise de gás e do perforador. Para determinação do teor de água da partícula ou das placas de derivados de madeira foi utilizada a Norma Portuguesa EN 322:2002.

Este ensaio determina-se por pesagem, onde é feito o cálculo da diferença entre a perda de massa de um provete entre o seu estado no momento em que foi retirado para análise e o seu estado após secagem, estando acondicionado numa estufa a 103 ± 2 °C, até atingir massa constante, (considera-se massa constante quando os resultados de duas pesagens sucessivas com 6 horas de intervalo, não diferem mais que 0,1% em relação à massa da dos provetes ou partícula), sendo essa perda calculada em percentagem da massa do provete pela expressão 3.1:

$$H = \frac{m_H - m_0}{m_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Em que,

H = teor de água em %

m_H = massa inicial do provete em g

m_0 = massa do provete após secagem em g

3.4 Determinação do pH

O conhecimento do pH da madeira é fundamental para o seu uso eficiente nos processos de colagem e na escolha dos produtos de acabamento que podem ser sensíveis ao pH (Johns et al., 1980).

O caráter ácido da superfície pode acelerar a cura de adesivos de cura ácida. Contrariamente, uma superfície da madeira alcalina pode também retardar a cura de um adesivo de cura ácida, como a ureia-formaldeído. Se a madeira não absorve seletivamente iões H⁺, nem iões OH⁻, nem eletrólitos, deve ter o mesmo pH que a água adsorvida. (Stamm, 1964 e Carvalho, 1990).

O pH foi medido sobre o extrato aquoso obtido com cada tipo de lote, onde o extrato aquoso foi preparado por refluxo de 25 g de matéria seca em 200 g de água destilada, a 100 °C durante 5 minutos. Após refluxo, a mistura foi filtrada através de um papel de filtro e arrefeceu-se até à temperatura ambiente antes da medição do pH.

O conhecimento da matéria-prima e do seu pH é importante devido à sua influência sobre a velocidade de cura da resina de UF (Xing et al., 2004), particularmente para madeira reciclada (partícula CI). A acidez da madeira pode acelerar a cura de resina principalmente para níveis mais baixos de catalisador.

3.5 Determinação do Teor de Formaldeído

3.5.1 Método da Análise de Gás (EN 717-2)

O método da análise de gás (EN 717-2:1994) é um processo complexo, que depende da idade da amostra, das condições de envelhecimento, do teor de água, entre outras condicionantes.

Consiste essencialmente em colocar o provete de ensaio numa câmara fechada, na qual a temperatura, humidade, fluxo de ar e pressão são controladas. O provete tem dimensões de 400 x 50 mm e a espessura da placa (as placas de ensaio tinham espessura de cerca de 16 mm) e bordos selados com folha de alumínio. Neste caso foi utilizada a forma previamente concebida (500 x 80 mm²) para a colocação de CI e CE, com igual área de exposição determinada pela norma. A forma é introduzida numa câmara fechada a (60 ± 0,5) °C, com uma humidade relativa inferior a 3%, um fluxo de ar de (60 ± 3) L/ h e, com uma

sobrepessão interior de 1000-1200 Pa. Este é o princípio de funcionamento de um ensaio que permite a libertação de formaldeído em condições aceleradas.

Quando se dá início ao ensaio, ocorre a transferência do ar existente na câmara a uma temperatura de 60 °C, e durante um período de 4 horas. O formaldeído libertado da partícula/provete de ensaio é continuamente extraído da câmara e passa através de frascos de lavagem, que contém água destilada, fazendo-a borbulhar. Desta forma o formaldeído é determinado em intervalos de 1 hora até perfazer 4 horas.

No final do teste, a libertação de formaldeído presente na atmosfera da câmara é calculada através da concentração de formaldeído na água, do tempo de amostragem e da área exposta de partícula/provete expressa em $mg/m^2.h$. Para cada período de 1 hora, o valor do G_i é determinado e calculado pela expressão 3.2:

$$G_i = \frac{[(A_s - A_b) \times f \times V]}{F} mg/m^2h \quad (3.2)$$

Ocasionalmente o teor de formaldeído na água destilada ao fim da primeira hora é mais baixo que o teor obtido ao fim da segunda hora de amostragem. Isto pode ocorrer devido a vários fatores como por exemplo, a temperatura da câmara ainda não estar estabilizada nos 60 °C.

Neste caso a norma determina que o valor da primeira hora seja retirado do cálculo e se aplique a expressão 3.3:

$$G_m = \frac{(G_2 + G_3 + G_4)}{3} mg/m^2h \quad (3.3)$$

Caso não se verifique a situação referida anteriormente, todos os valores são tidos em conta para a média (G_m) e considera-se a expressão 3.4:

$$G_m = \frac{(G_1 + G_2 + G_3 + G_4)}{4} mg/m^2h \quad (3.4)$$

A análise do formaldeído absorvido na água baseada na reação de Hantzsch em que o formaldeído presente na água destilada reage com iões de amónio e a solução aquosa de acetilacetona para proporcionar diacetilhidrolutidina (DDL), que tem uma máxima absorção a 412 nm.

Assim neste método, a concentração de formaldeído na água presente nos frascos de lavagem foi determinado usando um espectrofotómetro T80 UV/VIS Spectrometer (PG Instruments Ltd).

3.5.2 Método do Perforador (EN 120)

A norma NP EN 120 (método perforador) visa extrair o conteúdo de formaldeído do interior dos painéis. No entanto o método foi utilizado e adaptado de forma a funcionar com partícula CI e CE que é a base primordial deste estudo.

A extração é realizada a quente, através da introdução de aproximadamente 110 g de partícula CI e CE (em balões separados) e 600 mL de tolueno dentro de um balão de fundo redondo o qual é colocado numa manta de aquecimento, ficando acoplado à base do aparelho chamado perforador.

A extração é mantida por 2 horas contadas a partir da formação das primeiras bolhas através da placa de vidro poroso. O aquecimento deve ser regulado para que este fenómeno ocorra entre 20 a 30 minutos após o início do aquecimento. Deixa-se arrefecer à temperatura ambiente e recolhe-se num balão de 2000 mL a água contida no corpo extrator através da torneira, é necessário enxaguar o corpo do extrator por duas vezes com 200 mL de água destilada. Adiciona-se a água da lavagem ao balão e separa-se o tolueno. Por fim deitar no balão a água contida no balão do dispositivo de absorção de gases e perfazer o volume de água até 2000 mL com água destilada.

Como já foi referido no ponto anterior no final do teste, a libertação de formaldeído está presente no extrato aquoso e, é calculada através da concentração de formaldeído na água, expressa em mg/ 100 g madeira seca anidra pela expressão 3.5:

$$\text{Valor do perforador} = \frac{(A_s - A_b) \times f \times (100 + H) \times V}{m_H} \text{ mg/100g} \quad (3.5)$$

De referir que neste método aplica-se um teor de água (H) de 6,5%, mas que para o caso de os teores em água estarem compreendidos no intervalo de $3\% \leq H \leq 10\%$ o valor de perforador deve ser multiplicado por um fator de correção (F), através da equação 3.6:

$$F = -0,133 H + 1,86 \quad (3.6)$$

Este princípio é também baseado na reação de Hantzsch, em que o formaldeído presente na água destilada reage com íons de amônio e a solução aquosa de acetilacetona para proporcionar diacetilhidrolutidina (DDL), que tem uma máxima absorção a 412 nm, reação muito específica ao formaldeído.

Método Acetilacetona

Para a reação de acetilacetona, preparou-se uma solução com 200 g de acetato de amônio em 1000 mL de água destilada e outra com 4 mL acetilacetona em 1000 mL de água destilada, ambas, foram preparadas em recipientes separados, segundo a norma EN 717-2 e EN 120 respetivamente.

Após a preparação das soluções procedeu-se à recolha e mistura de 10 mL da solução aquosa que contém o formaldeído (recolhida anteriormente nos métodos), 10 mL de acetilacetona e 10 mL de acetato de amônio, os quais foram colocados num balão de 50 mL, de seguida, colocou-se os balões no banho termostático a uma temperatura de 40 °C durante 15 minutos, após esse período, deixou-se arrefecer até temperatura ambiente e protegidos da luz, (aproximadamente 45 minutos).

Após esta fase procedeu-se à introdução da amostra numa cuvete de quartzo e mediu-se a absorvância da amostra a um comprimento de onda 412 nm no espectrofotómetro. Para se determinar a concentração de formaldeído, utiliza-se uma curva de calibração, previamente realizada, com soluções de formaldeído de concentração conhecidas.

Calibração do espectrofotómetro

Para que exista um maior rigor nas medições do espectrofotómetro é necessário uma calibração de pelo menos uma vez por mês ou sempre que haja alterações das condições de operação, como por exemplo a manutenção do aparelho, utilização de novos reagentes, entre outras.

Determinação da curva de calibração

A determinação da curva de calibração deve ser feita a partir de uma solução-padrão de formaldeído, e a sua concentração é determinada por titulação iodométrica.

Assim para a sua obtenção é necessário preparar seis soluções de calibração de zero, 5, 10, 20, 50 e 100 mL da solução-padrão de formaldeído diluídas em 100 mL de água destilada,

posteriormente é retirado 10 mL de cada uma destas soluções, 10 mL de acetilacetona e mais 10 mL de acetato de amónio para balões de 50 mL. Coloca-se os balões em banho termostático a 40 °C durante 15 minutos e após este período deixa-se arrefecer as soluções à temperatura ambiente e protegidas da luz.

Mede-se então a absorvância das referidas soluções num comprimento de onda de 412 nm, e traça-se a recta de calibração que é gravada espectrofotómetro para posteriores medições de amostras.

Uma vez que não foi necessário realizar a curva de calibração, utilizou-se o declive 12,78 mg/ mL na equação de cálculo 3.2.

4. Resultados e Discussão

4.1 Testes Preliminares

4.1.1 Determinação das condições de ensaio

Método da análise de gás

Nesta fase de ensaios, houve a necessidade de determinar a massa mínima, correspondente a uma *pseudo* camada limite de libertação de formaldeído (que corresponde a um patamar de extração máxima de formaldeído) para cada tipo de matéria-prima constituinte das placas de aglomerados, ou seja partícula CI e CE, e fixar uma massa de ensaio para se prosseguir com o estudo.

Começou-se assim por analisar ± 100 g de cada partícula CI e CE, separadamente, partindo do princípio que cada parte integrante de um provete utilizado nos ensaios do método de análise de gás, estivesse repartida de igual modo.

Realizou-se o ensaio e procedeu-se ao seu cálculo. Verificou-se que o valor de G_m (valor médio da emissão) no caso da partícula CI foi de $3,6 \text{ mg/m}^2\text{h}$ e no caso da partícula CE foi de $5,1 \text{ mg/m}^2\text{h}$. De forma a determinar quais seriam as variações das emissões de formaldeído alterou-se a quantidade de massa da partícula aumentando para ± 150 g, que após a análise dos resultados, confirmou-se um aumento de emissão de formaldeído para a partícula CI, com $4,2$

mg/m²h, mas uma ligeira diminuição do valor anterior para a partícula CE que apresentou valores de 5,0 mg/m²h, o que significava que a CE teria uma espessura de camada limite de emissão inferior à espessura da amostra com 100 g.

Assim, para tentar encontrar o ponto crítico (espessura da amostra igual à espessura da camada limite), continuou-se a variar o valor da massa aumentando e diminuindo a quantidade de deposição de partícula nas formas de alumínio concebidas para este ensaio. Como se pode verificar na Figura 4.1, foi possível estabelecer um valor indicativo para se prosseguir com o estudo.

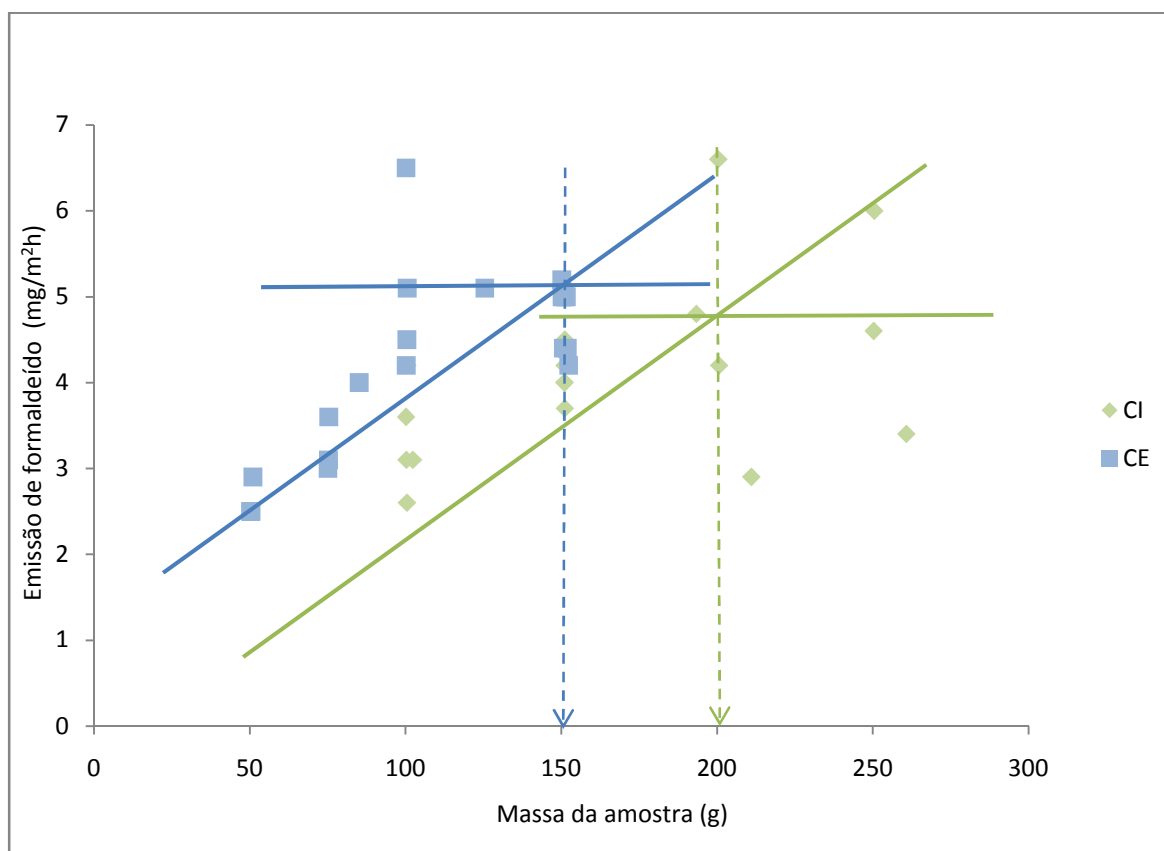


Figura 4.1 – Influência da massa da amostra de CI (camada interna) e CE (camada externa) na emissão de formaldeído determinada pelo Método da Análise de Gás (EN 717-2)

Para a partícula CI considerou-se o valor de ±200 g para a massa da amostra, como valor da *pseudo* camada limite visto que com o aumento de massa da partícula, acima do valor referido, a variação da emissão de formaldeído não é significativa, provavelmente porque o aumento da quantidade de partícula nas formas de alumínio, corresponde a um aumento de espessura tal que a partícula adicionada se vai posicionar a uma profundidade para a qual já

não existe difusão de formaldeído para a superfície, pelo menos para as condições de temperatura e tempo de ensaio.

No que diz respeito à partícula CE considerou-se o valor de ± 150 g, porque para além dos resultados do estudo da influência da massa na emissão de formaldeído (como se pode constatar na Figura 4.1, para valores de massa acima de 150 g não correspondem aumentos de emissão de formaldeído), numa situação real de avaliação de painéis de aglomerados de partículas a quantidade de massa CE é sensivelmente $2/3$ da CI.

4.1.2 Determinação da pureza do ar

Para uma melhor análise deste método da análise de gás e para avaliar a pureza do ar que passa nas câmaras, fez-se um ensaio denominado de ensaio em branco com a câmara vazia. Este ensaio permitiria determinar ruído base em termos de emissão de formaldeído. Se o ar estivesse isento de formaldeído, os valores de absorvância das soluções nos frascos de lavagem deveriam ser nulos.

Os valores obtidos estão representados na Figura 4.2.

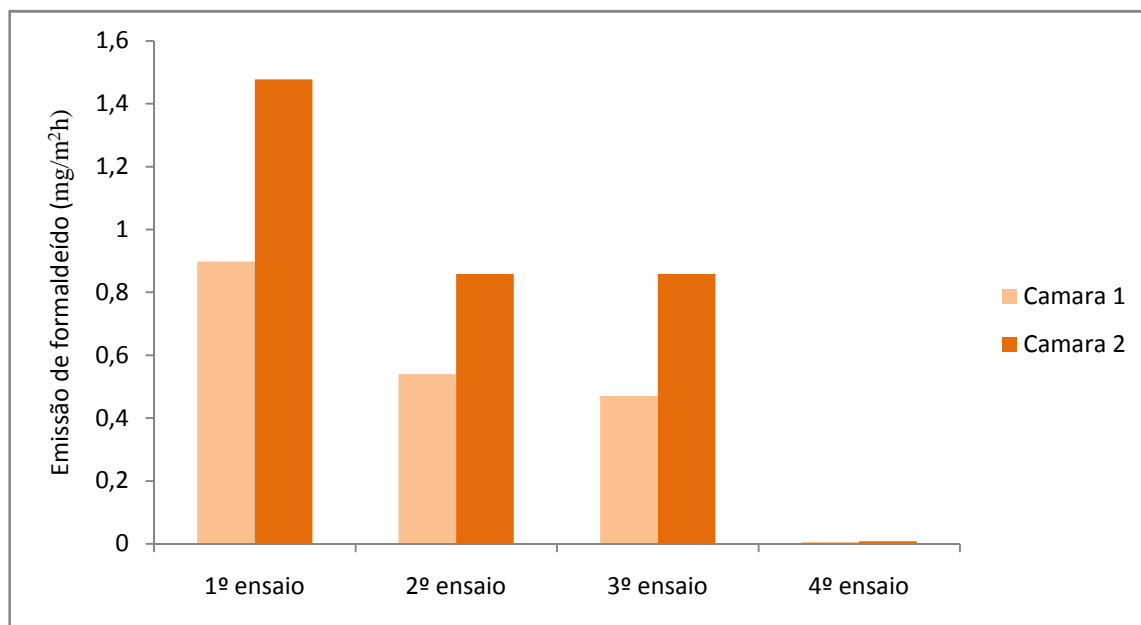


Figura 4.2 – Valores de emissão de formaldeído para os ensaios em branco determinado pelo Método da Análise de Gás (EN 717-2)

Os valores de formaldeído alcançados nos testes em branco tornam-se decrescentes desde o primeiro ensaio até ao quarto ensaio, conforme se confirma na Figura 4.2, o que se explica pelas operações de “limpeza” e manutenção realizadas à rede de ar comprimido e à substituição da água do sistema de purificação de ar.

4.2 Estudo das matérias-primas por lotes

4.2.1 Variabilidade do fornecimento de matéria-prima por lotes

Método da análise de gás

Com o objetivo de avaliar a variabilidade no fornecimento de matéria-prima à unidade industrial de Oliveira do Hospital, foram analisados lotes, correspondentes a amostragem realizada respetivamente nos dias 10/04, 11/04 e 02/05. Utilizou-se ainda um lote inicial correspondente a partícula armazenada, mas que não se conhecia a idade. Na Figura 4.3 pode-se observar que existem diferenças entre o tipo de partícula e entre cada lote mas excetuando o lote inicial (madeira envelhecida), as diferenças não são significativas para os restantes lotes.

Uma vez que na camada CI, constituída essencialmente por uma elevada percentagem de madeira reciclada contrariamente à CE, composta essencialmente por estilha de madeira limpa e serrim, esta pode ser a razão que explica que a partícula de CI tenha valores de emissão de formaldeído superiores à partícula CE do mesmo lote.

No entanto para o lote de ensaio inicial observa-se um comportamento diferente onde a partícula CE apresenta valores mais elevados em relação à partícula CI, o que se poderá relacionar com os valores de teor de água, que serão analisados mais à frente. De facto, na Figura 4.4, os valores de teor de água para a partícula CI neste mesmo lote (lote de ensaio), são mais elevados do que para a partícula CE.

Na partícula CE a variação das emissões não se verifica tão acentuadamente pois a matéria-prima utilizada é mais “pura” não contendo os referidos fatores de contaminação, existentes na madeira reciclada, referenciados anteriormente para a partícula CI.

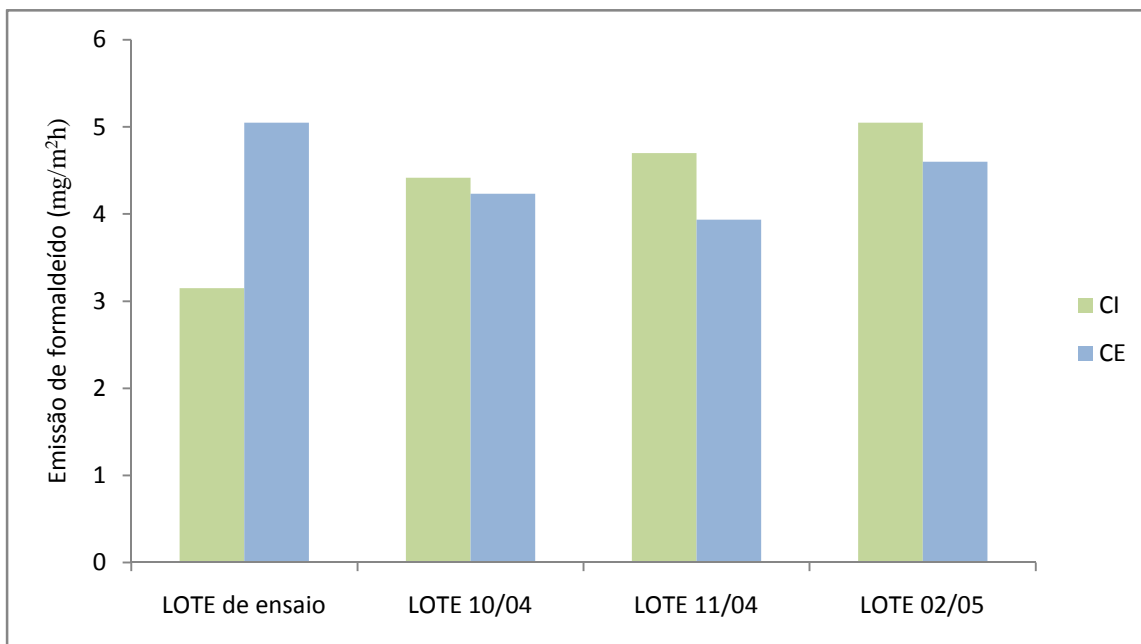


Figura 4.3 – Valores das emissões de formaldeído com a variação do fornecimento dos LOTES pelo Método da Análise de Gás (EN 717-2)

Para assegurar a análise de qualquer alteração, visto serem lotes de dias diferentes e matérias-primas diferentes, para se certificar alguma irregularidade na realização da análise, procedeu-se à repetição de alguns ensaios alterando novamente as massas de cada lote, estes valores encontram-se descritos nas tabelas em anexo (anexo 5 – variação de lotes).

Teor de Água

Foi determinado o teor de água da matéria-prima uma vez que esta propriedade tem influência na emissão de formaldeído, principalmente no caso do método do perforador (EN 120), em que é considerado um fator de correção para o valor do perforador que é em função do teor de água da madeira (ver capítulo 3). Num painel, o transporte de componentes voláteis como o formaldeído ocorre quer por difusão interna na fase gasosa (ar e vapor de água), que por convecção (escoamento do gás) no interior do colchão e por convecção através da camada limite na superfície (Carvalho et al., 2010).

A água presente no painel ou na partícula de madeira interfere com o transporte de formaldeído de duas formas. Por um lado absorve o formaldeído reduzindo a sua pressão de vapor parcial e consequentemente o seu fluxo difusional. Por outro lado, promove a

convecção através da estrutura porosa e conseqüentemente a emissão de formaldeído através da superfície da amostra. O primeiro fenómeno é predominante a temperaturas muito inferiores ao ponto de ebulição da câmara (método da análise da gás). O segundo é predominante a temperaturas próximas ou superiores à temperatura de ebulição da água (método do perforador).

Assim como se pode verificar na Figura 4.4, de um modo geral ambos o tipos de partículas constituintes do aglomerado de partículas (partícula CI e CE) apresentam um teor de água aproximado entre si, com exceção do lote de ensaio o que pode ser justificado pelo facto de ter sido armazenado por várias semanas, sem qualquer controlo das condições de armazenamento.

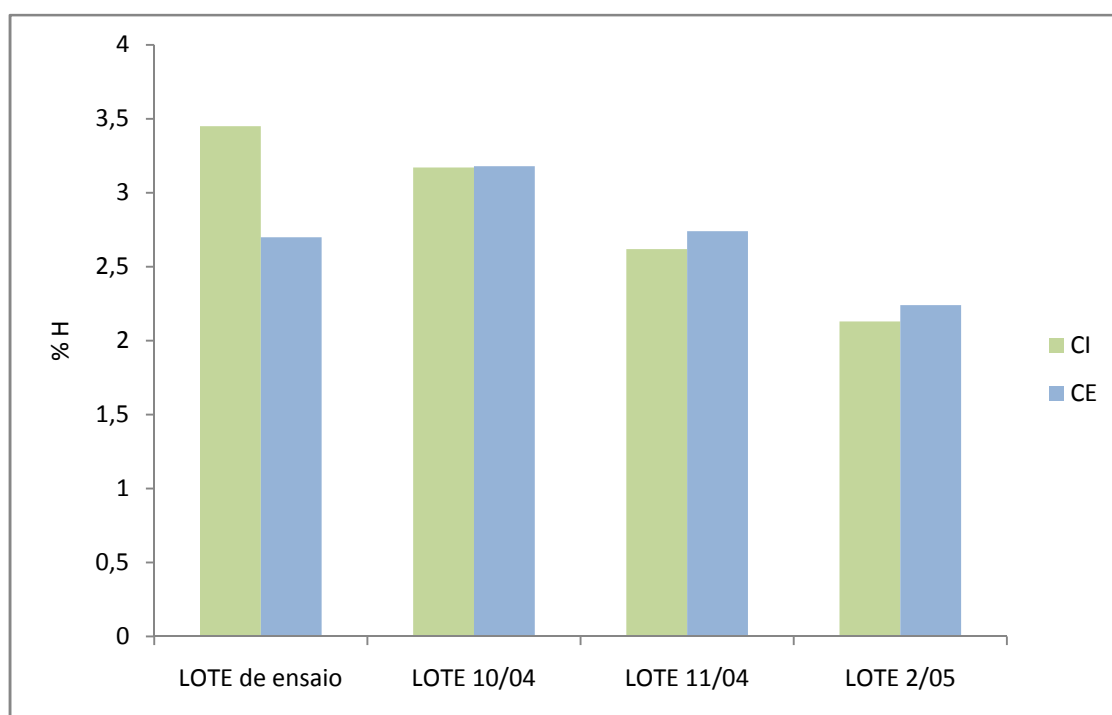


Figura 4.4 – Teor de água de cada matéria-prima em diferentes LOTES

A influência do teor de água da partícula nas emissões de formaldeído pode ser observada na Figura 4.5, onde se constata que com o aumento da humidade nas partículas há uma diminuição do valor das emissões de formaldeído, corroborando mais uma vez o que foi referido na análise das Figuras 4.3 e 4.4.

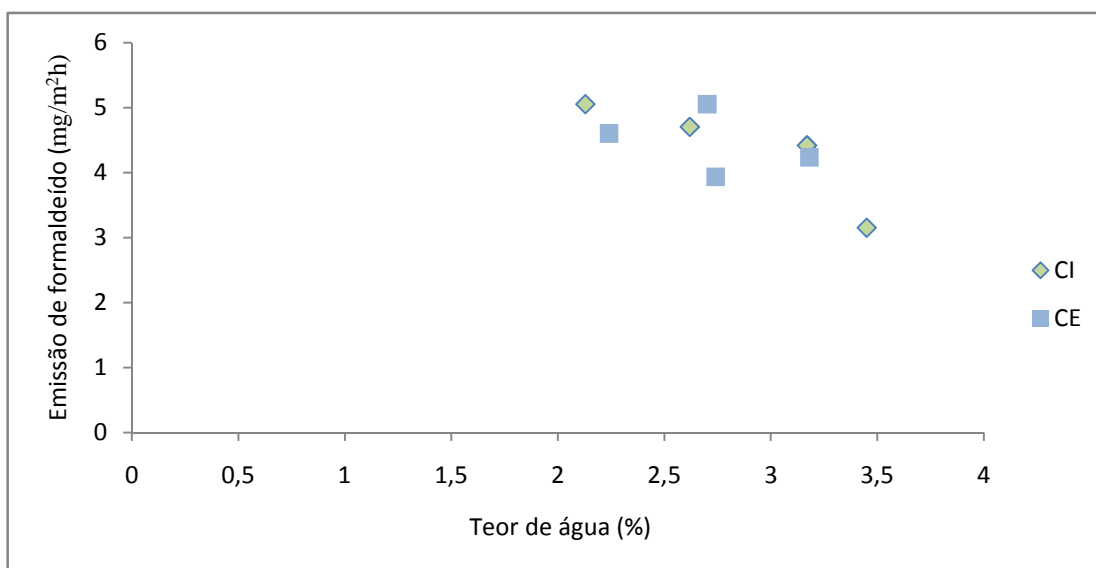


Figura 4.5 – Variações das emissões de formaldeído em função do teor de água de cada matéria

pH

Na Figura 4.5 podemos observar os valores de pH na partícula CI e CE, dos LOTES-10/04 e 11/04. Podemos concluir que a madeira apresenta um pH ácido, pois os valores obtidos e representados no gráfico revelam valores abaixo do pH neutro (valor de 7). Tal pode interferir com a cura da resina ureia-formaldeído utilizada na produção dos painéis.

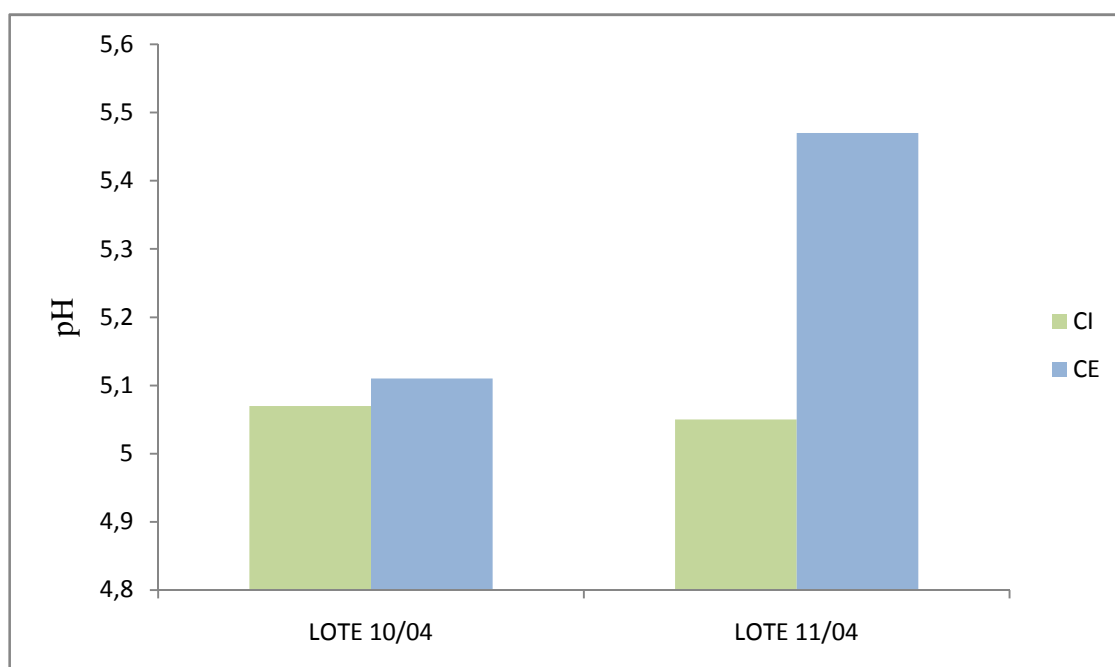


Figura 4.6 – Valor de pH para cada matéria-prima em diferentes LOTES

4.2.2 Acondicionamento da matéria-prima dos lotes

Método da análise de gás

Com o objetivo de se estudar o efeito do acondicionamento da partícula antes do fornecimento às encoladoras, submeteu-se desta forma a matéria-prima CI e CE (LOTE 11/04) a determinadas condições controladas de temperatura e humidade durante um determinado intervalo de entre uma e cinco semanas.

Na Figura 4.7 (método da análise de gás), pode-se observar a variação das emissões de formaldeído para um lote de partícula de CE e CI quando exposta a uma atmosfera controlada (temperatura de 54 °C e uma humidade relativa de 75 %) durante uma, duas, três, quatro e cinco semanas.

Pode-se observar que existe uma ligeira tendência das emissões de formaldeído com o tempo de exposição à atmosfera controlada. Contudo as condições de transporte poderão explicar algumas das oscilações verificadas (a partícula era retirada da câmara do laboratório CIDI da Sonae Indústria 3 a 18 horas antes de ser analisada em Viseu).

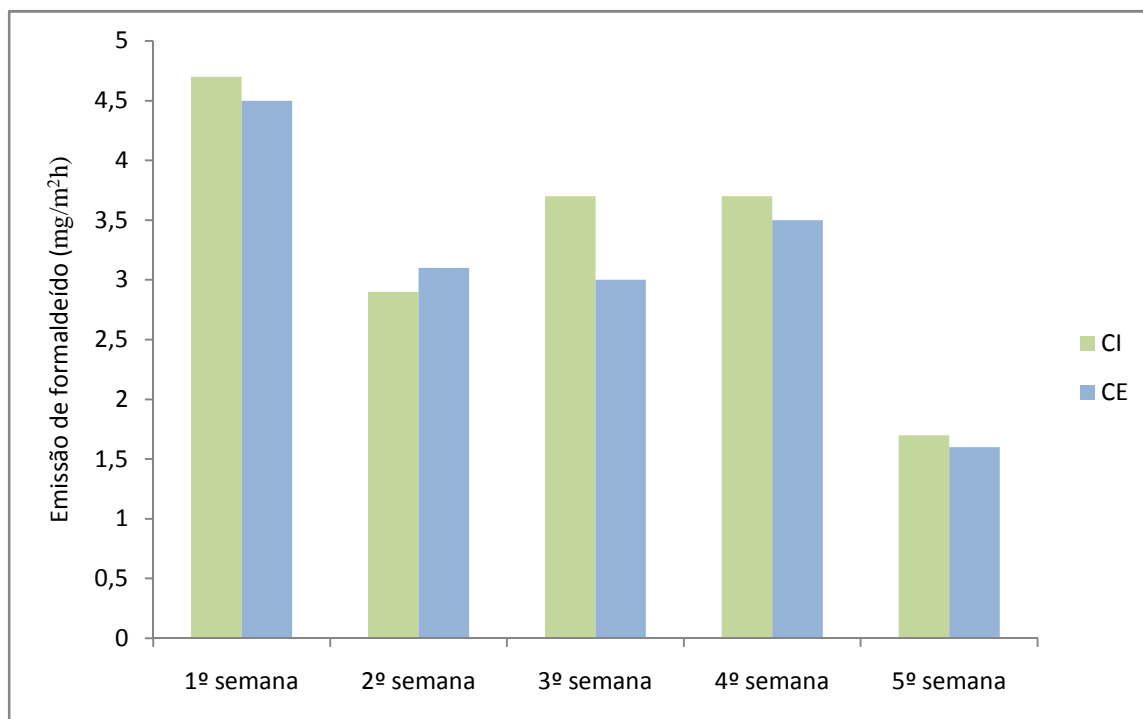


Figura 4.7 – Variações das emissões de formaldeído da partícula em função da duração do acondicionamento do LOTE 11/04, analisadas pelo Método da Análise de Gás (EN 717-2)

Método do Perforador

Analisando a Figura 4.8 relativa aos ensaios realizados pelo método do perforador (EN 120), podemos verificar que há um ligeiro decréscimo nas emissões de formaldeído desde a primeira semana até à quinta e última semana de acondicionamento.

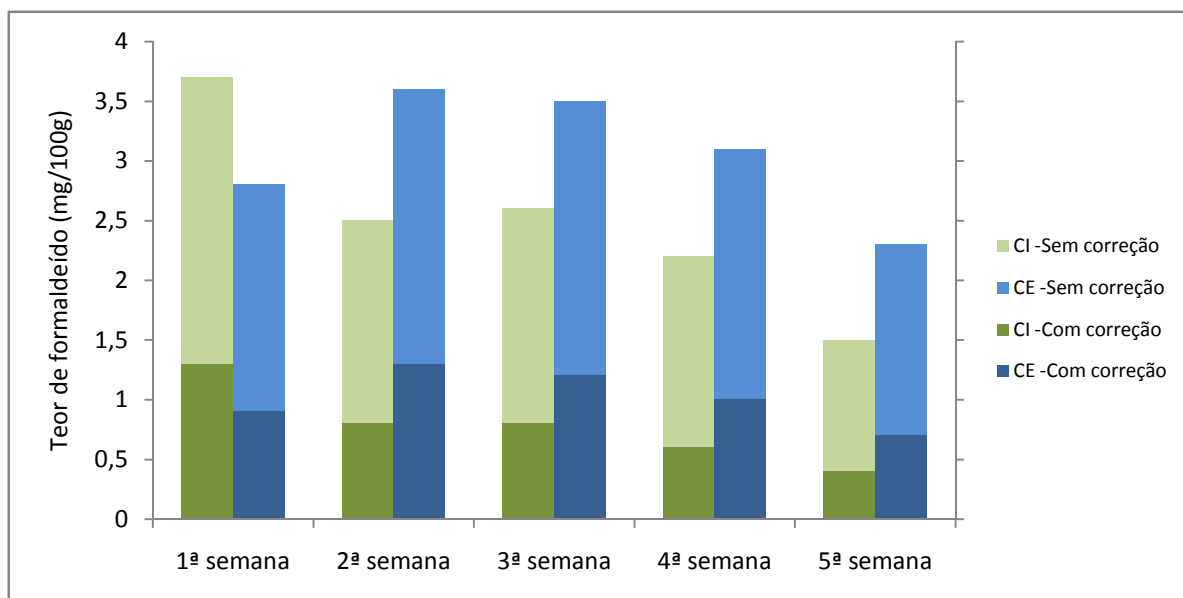


Figura 4.8 – Variações das emissões de formaldeído da partícula em função do tempo de acondicionamento do LOTE 11/04, analisadas pelo Método do perforador (EN 120)

O que se pode concluir com este método é o facto da partícula CE manter níveis mais elevados do que a partícula CI, o que não se verificou no método da análise de gás (EN 717-2), provavelmente devido ao facto da absorção do formaldeído pela água ser mais importante na CE em virtude da maior área interfacial específica deste tipo de partícula.

Teor de Água

Como já foi referido anteriormente, o teor de água modifica as propriedades da matéria-prima, assim como as condições de equilíbrio do formaldeído afetando de forma diferenciada os resultados dos dois métodos de avaliação do formaldeído (método da análise de gás e método do perforador).

Neste caso essa análise não se verifica pois com o acondicionamento da matéria-prima em condições controladas (temperatura de 54 °C e 75 % de humidade relativa) como se pode ver

na Figura 4.9, o teor máximo de água é atingido logo na primeira semana de acondicionamento e mantendo-se assim ao longo das restantes semanas.

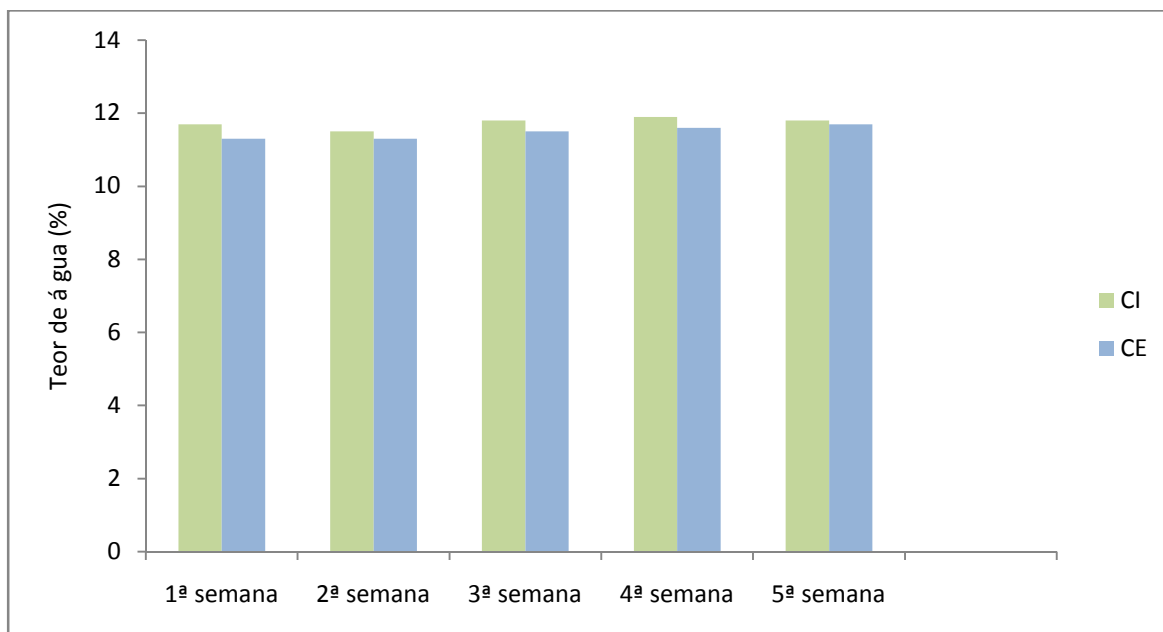


Figura 4.9 – Evolução do teor de água das partículas CE e CI ao longo do tempo de acondicionamento

Relação da Emissão de formaldeído com o teor de água da partícula acondicionada

Na Figura 4.10 volta a ser analisado a relação entre o teor de água e a emissão de formaldeído mas para a partícula acondicionada, que neste caso nada se pode concluir pois o teor de água presente nas partes CI e CE, atinge o seu valor máximo logo na primeira semana mantendo-se constante até á ultima semana de acondicionamento. Não se podendo retirar qualquer conclusão ao nível das emissões de formaldeído.

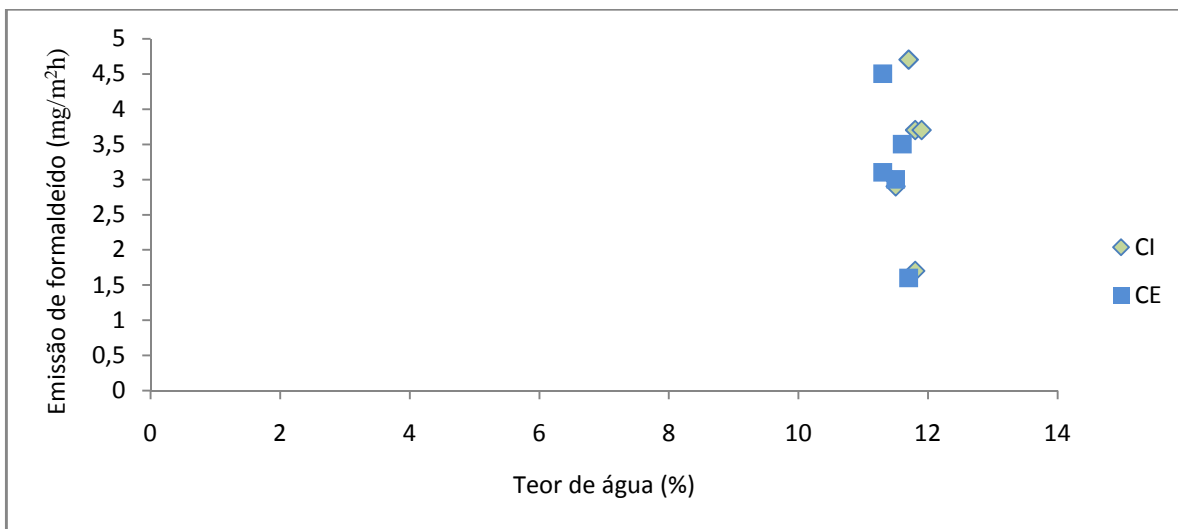


Figura 4.10 – Relação entre os valores de emissão de formaldeído e a humidade para partícula acondicionada

4.2.3 Comparação dos painéis com a matéria-prima dos lotes

O teor ou emissão de formaldeído das placas, depende essencialmente de 3 fatores: matéria-prima (partícula de madeira, sistema adesivo (resina, parafina e captadores de formaldeído) e condições de prensagem. Na Figura 4.11 apresentam-se os resultados de emissão de formaldeído de diversas placas produzidas com o mesmo LOTE de partícula (11/04). Pode-se verificar uma oscilação dos valores das emissões de formaldeído entre 2,5 e 8,5 mg/m²h.

Comparativamente com o gráfico das emissões de formaldeído da variação do fornecimento dos LOTES (Figura 4.3), verifica-se que as emissões das placas são efetivamente mais elevadas do que a respetiva matéria-prima (partículas CI e CE), ou seja perante a análise da matéria-prima, os valores de emissão de formaldeído apresentam-se mais reduzidos, do que no produto final em placa.

Considerando os valores das placas referenciadas com números 6326, 6332, 6336 e 6344 (com cor mais clara na Figura 4.11), cujos ensaios foram realizados no âmbito deste trabalho, e que se referem a séries de placas produzidas com diferentes sistemas adesivos, observamos que os valores de emissão são inferiores aos restantes, provavelmente pela presença de captadores de formaldeído, pelo que estas séries de placas foram também analisadas pelo método do perforador como mostra na Figura 4.12.

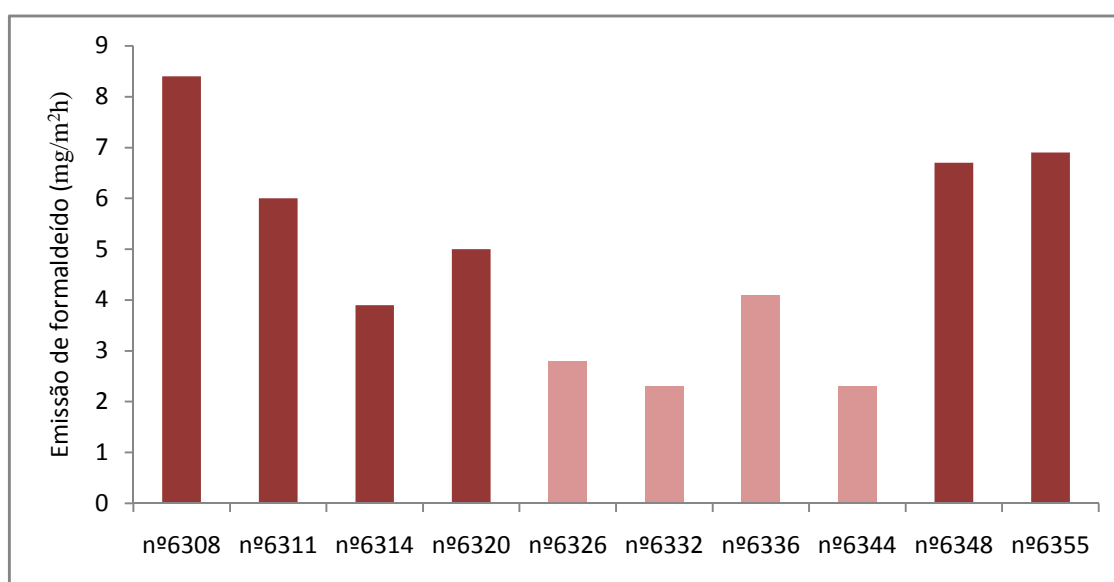


Figura 4.11 – Valores obtidos de emissão obtidos para placas produzidas com matéria-prima do LOTE 11/04 e analisados anteriormente pelo Método da Análise de Gás (EN 717-2)

Foram efetuados os ensaios de teor de formaldeído pelo método do perforador (EN 120) com provetes retirados da mesma placa mas analisados pelo método da análise de gás (EN 717-2) como nos mostra a Figura 4.12.

Ambos os métodos estão em concordância quer nas emissões quer no teor de formaldeído embora sejam quantificados de forma diferente. As placas nº 6343/44 são as que apresentam valores mais baixos nos dois métodos, sendo estes valores ao nível ou abaixo dos obtidos para a matéria-prima com a qual foram fabricados.

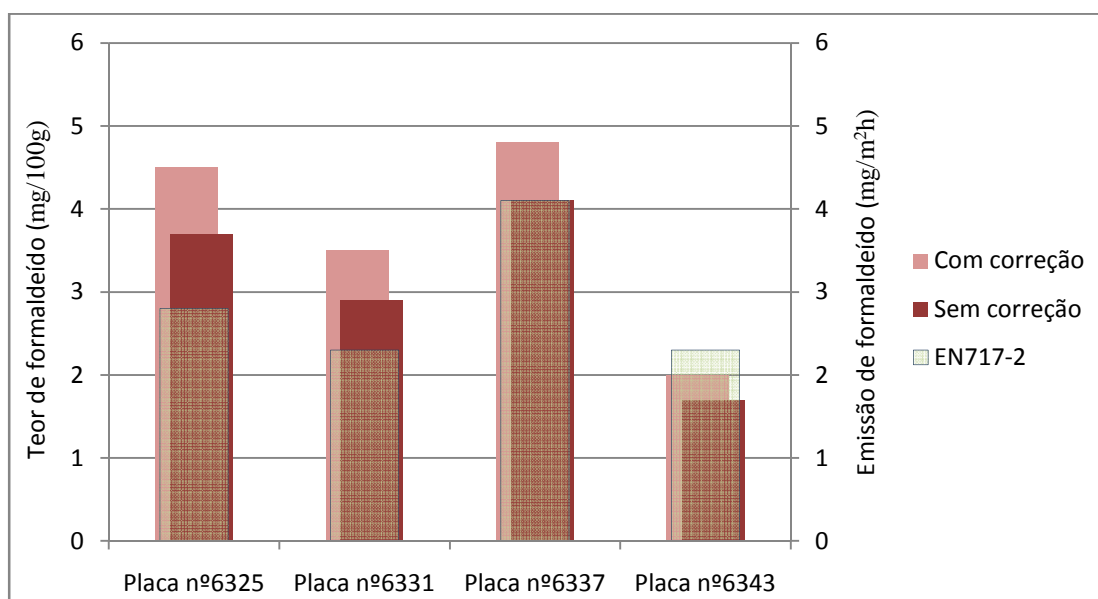


Figura 4.12 – Emissão de formaldeído (Método da Análise de Gás) e teor de formaldeído (método do perforador) para as placas produzidas com a matéria-prima dos LOTE de 11/04

4.2.4 Estudo da influência do teor em hexamina nas emissões

A hexamina presente nos painéis, quer produzida pela reação entre o formaldeído e o amónio, quer adicionada, pode nas condições do ensaio do método de análise de gás (norma EN 717-2) decompor-se libertando formaldeído e água conduzindo a valores diferenciados de emissão de formaldeído.

Para verificar a extensão desta decomposição foram realizados ensaios de emissão de formaldeído nos quais se colocou na instalação unicamente hexamina.

Como pode ser observado na Figura 4.14 o valor de emissão de formaldeído para a hexamina pura na presença de 2 mg de água, apresenta valores ligeiramente mais elevados de que na

situação de hexamina seca, o que pode significar que a presença da água, nas condições do ensaio, provoca um ligeiro aumento da libertação de formaldeído.

Em todo o caso verifica-se que os valores se apresentam abaixo de $1 \text{ mg/m}^2\text{h}$, que os torna praticamente insignificantes perante os valores de emissão de formaldeído quer das diferentes matérias-primas quer das placas.

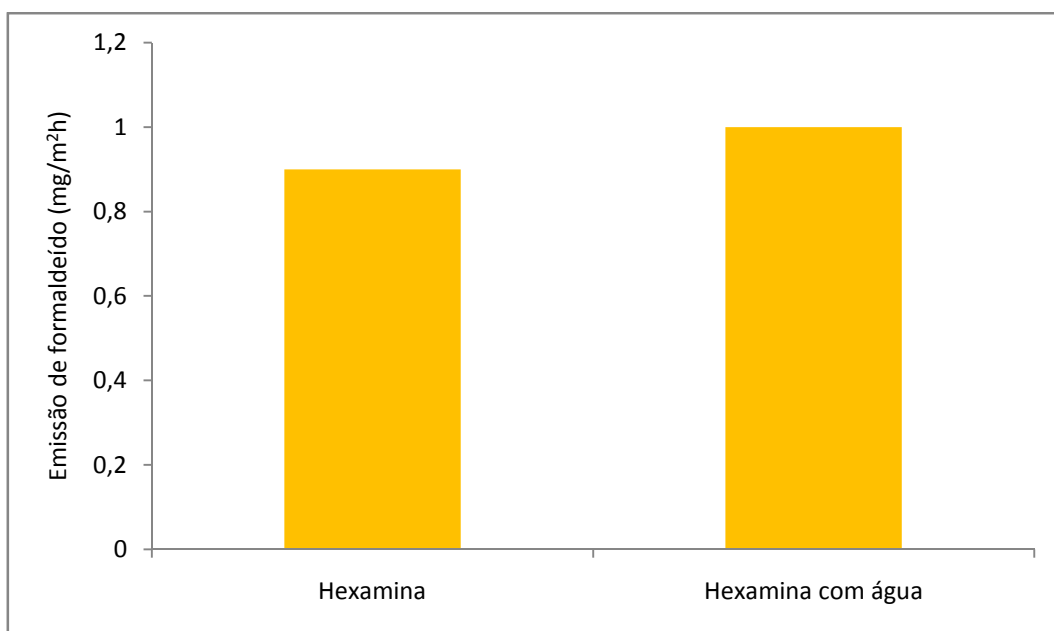


Figura 4.14 – Valores obtidos para emissão de formaldeído do composto Hexamina, analisados pelo Método da Análise de Gás (EN 717-2)

5. Conclusão

De um modo geral as conclusões a tirar deste estudo e da análise feita no que se refere à variação dos lotes recolhidos em diferentes dias, podemos afirmar que em cada amostra recolhida os valores de emissão/teor de formaldeído variam não só entre si mas principalmente entre a matéria-prima analisada, ou seja, na partícula CI e CE.

A partícula CI apresenta-se quase sempre com níveis de formaldeído mais elevados devido à sua composição que contém uma elevada percentagem de madeira reciclada, constituída nomeadamente por resíduos do fabrico e processamento de painéis de derivados de madeira.

No caso da partícula CE o mesmo não se verifica pois esta parte constituinte do aglomerado de partícula é mais pura, contendo sobretudo partícula de pinho e serrim de pinho de forma a conferir um melhor aspeto do acabamento da placa.

No que se refere aos lotes submetidos a acondicionamento em estufa (temperatura de 54 °C, humidade relativa 75%), observou-se que existia uma ligeira tendência das emissões de formaldeído diminuírem com o tempo de exposição.

Podemos também dizer que no caso do acondicionamento da partícula existem diferenças de libertação de formaldeído entre as partículas CI e CE as quais se tornam mais acentuadas quando a partícula é analisada pelo método do perforador, uma vez que este método utiliza condições mais severas.

Foram também analisados painéis de aglomerado de partículas fabricados com um dos lotes (11/04), mas utilizando diferentes sistemas adesivos. Verificaram-se diferenças significativas entre as emissões de formaldeído das várias séries, tendo-se obtido, para quatro séries de painéis, valores de emissão ao nível ou abaixo dos obtidos para a matéria-prima com a qual foram fabricados.

6. Avaliação do Trabalho realizado

6.1 Apreciação Final

Após longos meses de trabalho e dedicação exclusiva à tese de mestrado, os objetivos foram cumpridos em grande parte, embora não tenha sido possível analisar as várias hipóteses de acondicionamento de partículas nem analisar um maior número de variação de lotes, por questões de limitação temporal e de logística, conseguiu-se cumprir de um modo geral, todos os testes que se pretendiam efetuar.

Este trabalho foi um bom ponto de partida na área da investigação, embora a minha intensa e exclusiva dedicação ao projeto não tenha permitido um maior conhecimento de determinadas características das emissões/teor de formaldeído.

6.2 Trabalhos Futuros

Para uma abordagem futura e uma possível continuidade deste projeto, deve-se ter em conta a comparação entre as emissões e teor de formaldeído dos métodos (EN 171-2 e EN 120 respetivamente) quer da matéria-prima (partícula CI e CE), quer dos painéis de aglomerados de partículas.

Seria importante para estudos futuros fazer uma amostragem da matéria-prima sistemática por um período de tempo mais longo e considerar réplicas nos ensaios de determinação do teor/emissões de formaldeído.

REFERÊNCIAS

Athanassiadou ET, S.; Markessini, C. Towards composites with formaldehyde emission at natural wood levels. In COST Action E49 Measurement and Control of VOC Emissions from Wood-Based Panels, Braunschweig, Germany, (2007).

Athanassiadou, E. and M. Ohlmeyer “Emissions of Formaldehyde and VOC from Wood-based Panels”. In COST Action WG3 (E49)-Performance in use and new products of wood based composites. M. Fan, M. Ohlmeyer, M. Irle (eds.), pp.219-240,London, Brunel University Press, (2009).

ASTM E1333 - 10 Standard Test Method for Determining Formaldehyde Concentrations in Air and Emission Rates from Wood Products Using a Large Chamber.

CARB, “A Quick Reference Guide to the California Air Resources Board’s Airborne Toxic Control Measure (ATCM) for Formaldehyde Emissions from Composite Wood Products”, (2009).

Carvalho, A.. Madeiras Portuguesas – Estrutura Anatómica, Propriedades, Utilizações, Volume I, Instituto Florestal; (1996).

Carvalho, L., Magalhães, F., Ferra, J., “Formaldehyde Emissions from Wood-Based Panels - Testing Methods and Industrial Perspectives”, in Chemistry, Applications and Role in Polymerization, edited by Chan Bao Cheng and Feng Hu Ln, Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, NY (ISBN 978-1-62257-228-1), (2012).

Carvalho, L., Pereira, J., Coelho, C., Ferra, J., Martins, J., Magalhães, F., “Métodos de ensaio de emissões de formaldeído para painéis derivados de madeira - avaliação e comparação de resinas de baixa emissão”, 7º Congresso Florestal Nacional “Florestas-Conhecimento e Inovação”, (2013).

Conner AH. Urea-Formaldehyde Adhesive Resins. In: Salamone JC, editor. Polymeric Materials Encyclopedia. CRC Press; 1996. p. 8496–501

Referências

Costa, N., Henriques, A., Pereira, J., Paiva, N., Cruz, P., Ferra, J., Magalhães, F., Martins, J., Mendes, A., Carvalho, L., “Modelos cinéticos para a análise da cura e resistência da ligação adesiva de resinas UF de baixa emissão de formaldeído”, CLME'2011/III CEM, A Engenharia como Alavanca para o Desenvolvimento e Sustentabilidade, edited by J. F. Silva Gomes, C.C. António, C. F. Afonso and A. S. Matos, Edições INEGI, pp. 1009-1010. (ISBN 978-972-8826-23-9),(2011).

Costa, N., Pereira, J., Ferra, J., Cruz, P., Martins, J., Magalhães, F., Mendes, A., Carvalho, L., (2012) “International Standards for Testing Formaldehyde Emission in Wood Based Panels”, Ecowood (2012) - 5rd Environmentally-Compatible Forest Products, Abstracts Book, pp. 11, Fernando Pessoa University, 5-7 September, (2012).

Costa, N., Pereira, J., Martins, J., Ferra, J., Cruz, P., Magalhães, F., Mendes, A., Carvalho, L. “Alternative to Latent Catalysts for curing UF resins used in the production of low formaldehyde emission wood-based panels”, International Journal of Adhesion & Adhesives, 33, 56–60, (2012).

Dunky, M., Urea-formaldehyde (UF) Adhesives Resins for Wood. Int. J. Adhes. Adhes.,18, 95-107, (1998).

Dunky, M. “Adhesives in the Wood Industry”, in Handbook of Adhesive Technology, Pizzi, A., Mittal, K. (eds.), Marcel Dekker, New York, NY, (2003).

Dunky, M. “Challenges with formaldehyde based adhesives”, In: Proceedings of the COST COST E34 Conference, Innovations in Wood Adhesives, M. Properzi, F. Pichelin and M. Lehmann (eds), pp. 91-106, Bern University of Applied Sciences, HSB, Biel, Switzerland, (2004).

Dunky, M. and Pizzi A. “Wood adhesives”, in: Adhesive Science and Engineering – 2: Surfaces, Chemistry and Applications, Chaudhury, M. and Pocius, A.V. (eds.), Elsevier, Amsterdam, (2002).

Dunky, M., Grunwald, D., Haelvoet, W. “Emissions”, in “Wood Adhesion and Glued Products. WG2: Glued Wood Products, State of the art Report of COST Action E13”, Carl Johan Johansson, Tony Pizzi, Marc Van Leemput (eds.), (2001).

Referências

EN 120, Wood-based panels — Determination of formaldehyde content — Extraction method called the perforator method

EN 717-2, Wood-based panels — Determination of formaldehyde release — Part 2: Formaldehyde release by the gas analysis method

Ferra, J.M.M., Mena, P.C., Martins, J., Mendes, A.M., Costa, M.R.N., Magalhães, F.D., Carvalho, L.H. “Optimization of the Synthesis of Urea-Formaldehyde Resins using Response Surface Methodology”, *J Adhes Sci Technol*, 24, 1455–1472, (2010).

FormaCare, "Wood panels & formaldehyde." from <http://www.formaldehyde-europe.org/fileadmin/formaldehyde/PDF/BS.Wood.pdf>, (2010).

IARC, “Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans”, World Health Organization - International Agency For Research On Cancer, 88, (2006).

Irlle, M. “Analysing formaldehyde and how it can be done”, *Wood-based panels International*, May, (2011).

ISO 12460-3, Wood-based panels — Determination of formaldehyde release — Part 3: Gas analysis method.

ISO 12460-5, Wood-based panels — Determination of formaldehyde release — Part 5: Extraction method (called the perforator method).

Kim S. “The reduction of indoor air pollutant from wood-based composite by adding pozzolan for building materials” *Constr Build Mater*, 23, 2319-2323, (2009).

Martins, J., Pereira, J., Pinto, B., Coelho, C. and Carvalho, L.H.C., “Effect of recycled wood on formaldehyde release of particleboard”, COST Action E49 Conference “Measurement and Control of VOC Emissions from Wood-Based Panels”, Fraunhofer WKI, Braunschweig, Germany, 28-29 November 2007, published in CD.

Maruztky, R. “Global formaldehyde regulations and requirements: Current situation and developments”, 6th European Wood-based Panel Symposium, Hanover, October 10th, (2008).

Pereira, J., C. Coelho, J. Ferra, P. Cruz, Martins, J F. Magalhães and L. Carvalho, “Formaldehyde emission test methods for wood-based panels – evaluation and comparison

Referências

for low formaldehyde resins”, Forest Products Society's 66th International Convention (2012); “Forest products: Solutions for a Global Green Economy”, abstract published in USB key, 14 pp., Washington, DC, USA, June 3-5, (2012).

Pereira, J., Pinto, B., Martins, J., Carvalho, L.H.C., Costa, C.A.V. (2008) “Production of environmentally compatible particleboard with a high recycled wood content”, Ecowood 2008 - 3rd Environmentally-Compatible Forest Products, pp.97-104, Fernando Pessoa University, 10-12 September (2008).

Pinto, B., Pereira, J., Martins, J. and Carvalho, L.H.C. 2008, “Effect of recycled wood on the performance of particleboard”, IPPS (International Panel Products Symposium) 2008, pp. 299-308, Espoo, Finlândia, 24-26 Setembro, (2008).

Pizzi A, Mittal KL, Handbook of Adhesive Technology, New York, (1994).

Pizzi A. Wood adhesives: chemistry and technology, vol 2. M. Dekker; (1989)

Risholm-Sundman, M., Larsen, A., Vestin, E., Weibull, A. "Formaldehyde emission - Comparison of Different standard methods", Atmospheric Environment, 41, 3193-3202, (2006).

Roffael, E. and B. Johnsson “The perforator value in balance”. Proceedings of the International Panel Products Symposium, Llandudno, Wales, U.K., (2011).

Salthammer, T., S. Mentese, and R. Marutzky “Formaldehyde in the Indoor Environment”, Chem. Rev. 2010, 110, 2536–2572, (2010).

Schafer, M. and E. Roffael "On the formaldehyde release of wood." Holz Als Roh-Und Werkstoff 58(4): 259-264, (2000).

Suchsland, O., Woodson, G. E., Fiberboard manufacturing practices in the United States, USDA Forest Service, Agriculture Handbook, (1987).

Walker JF. Formaldehyde. New York: Waverly Press, Inc; (1944)

Youngquist, J. A. “Wood-based Composites and Panel Products”, F. P. Laboratory, (1999).

ANEXO 1 – TEOR DE ÁGUA

Tabela A1.1 - Teor de água nas partículas dos ensaios preliminares

	$M_H (G)$	$M_0 (G)$	$H (%)$
<i>Partícula CI</i>	12	11,6	3,5
<i>Partícula CE</i>	11,42	11,12	2,7

Tabela A 1.2 - Teor de água nas partículas do LOTE-10/04

	$M_H (G)$	$M_0 (G)$	$H (%)$
<i>Partícula CI</i>	11,72	11,36	3,2
<i>Partícula CE</i>	9,74	9,44	3,2

Tabela A 1.3 - Teor de água nas partículas do LOTE-11/04

	$M_H (G)$	$M_0 (G)$	$H (%)$
<i>Partícula CI</i>	9,78	9,53	2,6
<i>Partícula CE</i>	9,37	9,12	2,7

ANEXO 1 – Teor de Água

Tabela A 1.4 - Teor de água nas partículas do LOTE-02/05

	$M_H (G)$	$M_0 (G)$	$H (\%)$
<i>Partícula CI</i>	14,38	14,08	2,1
<i>Partícula CE</i>	12,78	12,50	2,2

Tabela A 1.5 - Teor de água nas partículas do LOTE-11/04 (acondicionamento de 1semana)

	$M_H (G)$	$M_0 (G)$	$H (\%)$
<i>Partícula CI</i>	13,85	12,61	11,7
<i>Partícula CE</i>	14,02	12,80	11,3

Tabela A 1.6 - Teor de água nas partículas do LOTE-11/04 (acondicionamento de 2semanas)

	$M_H (G)$	$M_0 (G)$	$H (\%)$
<i>Partícula CI</i>	12,75	11,44	11,5
<i>Partícula CE</i>	12,19	10,95	11,3

ANEXO 1 – Teor de Água

Tabela A 1.7 - Teor de água nas partículas do LOTE-11/04 (acondicionamento de 3 semanas)

	$M_{H(G)}$	$M_{0(G)}$	$H (%)$
<i>Partícula CI</i>	15,26	13,65	11,8
<i>Partícula CE</i>	12,57	11,27	11,5

Tabela A 1.8 - Teor de água nas partículas do LOTE-11/04 (acondicionamento de 4 semanas)

	$M_{H(G)}$	$M_{0(G)}$	$H (%)$
<i>Partícula CI</i>	16	14,51	11,9
<i>Partícula CE</i>	14,40	13,11	11,6

ANEXO 2 – PH DOS LOTES

Tabela A 2.1- Determinação do pH do LOTE-10/04

	<i>PH</i>
<i>Partícula CI</i>	5,07
<i>Partícula CE</i>	5,11

Tabela A 2.2- Determinação do pH do LOTE-11/04

	<i>PH</i>
<i>Partícula CI</i>	5.05
<i>Partícula CE</i>	5.47

ANEXO 3 – ENSAIO EM BRANCO

Tabela A 3.1 - Ensaio em Branco, determinação da pureza do ar

	G_i (mg/m ² h)		G_m (mg/m ² h)
Câmara_1 (Branco_1)	G_1	0,160*	1,1
	G_2	0,879	
	G_3	1,917	
	G_4	0,639	
Câmara_2 (Branco_2)	G_1	2,157	1,5
	G_2	1,917	
	G_3	1,038	
	G_4	0,799	
Câmara_1 (Branco_3)	G_1	0,320	0,5
	G_2	0,240	
	G_3	0,160	
	G_4	1,438	
Câmara_2 (Branco_4)	G_1	0,320	0,9
	G_2	0,320	
	G_3	1,358	
	G_4	1,438	
Câmara_1 (Branco_5)	G_1	0,160	0,5
	G_2	0,080	
	G_3	0,160	
	G_4	1,483	
Câmara_2 (Branco_6)	G_1	0,320	1,0
	G_2	0,399	
	G_3	0,719	
	G_4	1,997	
Câmara_1 (Branco_7)	G_1	0,002	0,6
	G_2	0,006	

ANEXO 3 – Ensaio em Branco

	G_3	0,014	
	G_4	0,004	
Câmara_2 (Branco_8)	G_1	0,003	0,8
	G_2	0,015	
	G_3	0,011	
	G_4	0,004	

Nota: Para o valor referenciado com “*” tem-se que, segundo a norma, o teor de formaldeído do líquido absorvente feito durante a primeira hora for inferior ao teor da segunda hora, este não será tido em conta para cálculo G_m .

ANEXO 4 – TESTES PRELIMINARES

Método da Análise de Gás (EN 717-2)

Tabela A 4.1 - Ensaio preliminares LOTE-Teste, partícula CI

<i>Massa (g)</i>	<i>G_i (mg/m²h)</i>		<i>G_m (mg/m²h)</i>
m = 100,12g	G₁	5,911	3,6
	G₂	4,393	
	G₃	2,476	
	G₄	1,677	
m = 102,31g	G₁	3,195	3,1
	G₂	2,636	
	G₃	3,275	
	G₄	3,355	
m = 151,01g	G₁	3,515	4,2
	G₂	3,435	
	G₃	4,633	
	G₄	5,352	
m = 210,93g	G₁	2,796	2,9
	G₂	2,237	
	G₃	2,955	
	G₄	3,435	
m = 260,69g	G₁	1,917*	3,4
	G₂	2,556	
	G₃	2,955	
	G₄	4,533	

ANEXO 4 – Testes Preliminares

Tabela A 4.2- Ensaios preliminares LOTE-Teste, partícula CE

<i>Massa (g)</i>	<i>G_i (mg/m²h)</i>		<i>G_m (mg/m²h)</i>
m = 50.20g	G₁	4.313	2.5
	G₂	3.195	
	G₃	1.438	
	G₄	1.118	
m = 75.09g	G₁	3.435*	3.1
	G₂	4.872	
	G₃	2.796	
	G₄	1.518	
m = 85.09g	G₁	4.313*	4.0
	G₂	4.473	
	G₃	4.713	
	G₄	2.876	
m = 100.48g	G₁	4.872*	5.1
	G₂	5.192	
	G₃	5.112	
	G₄	4.952	
m = 125.44g	G₁	3.834*	5.1
	G₂	4.074	
	G₃	4.872	
	G₄	6.230	
m = 150.19g	G₁	3.834*	5.0
	G₂	4.393	
	G₃	4.952	
	G₄	5.751	

Nota: Para o valor referenciado com “*” tem-se que, segundo a norma, o teor de formaldeído do líquido absorvente feito durante a primeira hora for inferior ao teor da segunda hora, este não será tido em conta para cálculo G_m.

ANEXO 4 – Testes Preliminares

Método do Perforador (EN 120)

Tabela A 4.3 - Ensaio do LOTE de teste Preliminares

	<i>TA (%)</i>	<i>TF (mg/100g)</i> <i>Sem correção de TA</i>	<i>TF (mg/100g)</i> <i>Com correção de TA</i>
Partícula CI m = 112,66g	3,4	1,3	2,9
Partícula CE m = 113,21g	2,7	1,9	3,1

ANEXO 5 – VARIAÇÃO DOS LOTES

Método da Análise de Gás (EN 717-2)

Tabela A 5.1- Ensaio do LOTE-10/04, partícula CI

<i>Massa (g)</i>	<i>G_i (mg/m²h)</i>		<i>G_m (mg/m²h)</i>
m = 100,51g	G₁	3,515*	4,2
	G₂	4,313	
	G₃	5,671	
	G₄	2,476	
m = 150,99g	G₁	3,594*	4,0
	G₂	4,233	
	G₃	4,713	
	G₄	3,115	
m = 151,65g	G₁	4,074*	5,0
	G₂	5,112	
	G₃	5,911	
	G₄	3,914	
m = 150,07g	G₁	3,754*	4,5
	G₂	3,914	
	G₃	4,793	
	G₄	4,872	
m = 200,63g	G₁	3,914	4,2
	G₂	3,275	
	G₃	4,233	
	G₄	5,352	
m = 250.25g	G₁	3,674*	4,6
	G₂	4,154	
	G₃	4,154	
	G₄	5,511	

ANEXO 5 – Variação dos Lotes

Tabela A 5.2 - Ensaio do LOTE-10/04, partícula CE

<i>Massa (g)</i>	<i>G_i (mg/m²h)</i>		<i>G_m (mg/m²h)</i>
m = 50,95g	G₁	4,313	2,9
	G₂	4,313	
	G₃	1,598	
	G₄	1,358	
m = 75,32g	G₁	4,872*	3,6
	G₂	5,591	
	G₃	3,355	
	G₄	1,917	
m = 100,40g	G₁	3,834*	4,5
	G₂	4,473	
	G₃	4,793	
	G₄	4,313	
m = 150,99g	G₁	4,633*	5,0
	G₂	5,192	
	G₃	4,553	
	G₄	5,352	
m = 151,66g	G₁	4,952*	5,0
	G₂	5,192	
	G₃	5,032	
	G₄	4,633	
m = 151,95g	G₁	4,313*	4,4
	G₂	4,553	
	G₃	5,352	
	G₄	3,355	

ANEXO 5 – Variação dos Lotes

Tabela A 5.3 - Ensaio do LOTE-11/04, partícula CI

<i>Massa (g)</i>	<i>G_i (mg/m²h)</i>		<i>G_m (mg/m²h)</i>
m = 100,21g	G₁	3,754*	3,1
	G₂	5,272	
	G₃	2,476	
	G₄	1,598	
m = 193,32g	G₁	3,594	4,8
	G₂	3,594	
	G₃	5,192	
	G₄	6,789	
m = 150,98g	G₁	3,115*	4,0
	G₂	4,313	
	G₃	4,952	
	G₄	2,796	
m = 151,04g	G₁	3,195*	3,7
	G₂	4,233	
	G₃	4,074	
	G₄	2,876	
m = 200,33g	G₁	5,112*	6,6
	G₂	5,671	
	G₃	6,550	
	G₄	7,428	
m = 250,41g	G₁	4,553*	6,0
	G₂	4,872	
	G₃	5,591	
	G₄	7,588	

ANEXO 5 – Variação dos Lotes

Tabela A 5.4 - Ensaio do LOTE-11/04, partícula CE

<i>Massa (g)</i>	<i>G_i (mg/m²h)</i>		<i>G_m (mg/m²h)</i>
m = 50,40g	G₁	4,553	2,5
	G₂	2,796	
	G₃	1,358	
	G₄	1,118	
m = 75,20g	G₁	4,713	3,1
	G₂	4,553	
	G₃	1,677	
	G₄	1,438	
m = 100,18g	G₁	4,233*	4,2
	G₂	6,150	
	G₃	4,233	
	G₄	2,237	
m = 150,14g	G₁	4,553	5,2
	G₂	4,313	
	G₃	5,352	
	G₄	6,390	
m = 150,557g	G₁	3,515*	4,4
	G₂	4,154	
	G₃	5,671	
	G₄	3,275	
m = 152,33g	G₁	3,754*	4,2
	G₂	4,074	
	G₃	5,352	
	G₄	3,275	

ANEXO 5 – Variação dos Lotes

Método do Perforador (EN 120)

Tabela A 5.5 - Ensaio do LOTE-02/05, partícula CI

<i>Massa (g)</i>	<i>G_i (mg/m²h)</i>		<i>G_m (mg/m²h)</i>
m =200,28g	G₁	3,674*	5,3
	G₂	4,553	
	G₃	5,751	
	G₄	5,591	
m = 201,24g	G₁	3,914*	4,8
	G₂	5,112	
	G₃	5,432	
	G₄	3,834	

Tabela A 5.6 - Ensaio do LOTE-02/05, partícula CE

<i>Massa (g)</i>	<i>G_i (mg/m²h)</i>		<i>G_m (mg/m²h)</i>
m =150,34g	G₁	4,233*	4,6
	G₂	5,432	
	G₃	4,872	
	G₄	3,515	
m = 150,91g	G₁	5,192*	4,6
	G₂	5,432	
	G₃	5,432	
	G₄	3,035	

Nota: Para o valor referenciado com “*” tem-se que, segundo a norma, o teor de formaldeído do líquido absorvente feito durante a primeira hora for inferior ao teor da segunda hora, este não será tido em conta para cálculo G_m.

ANEXO 6 – PLACAS PRODUZIDAS PELA MATÉRIA-PRIMA DO LOTE 11/04

Método da Análise de Gás (EN 717-2):

Tabela A 6.1 - Ensaio de placas, concebidas com partícula do LOTE 11/04

<i>Referência da placa</i>	<i>G_i (mg/m²h)</i>		<i>G_m (mg/m²h)</i>
Nº 6308	G₁	7,668*	8,4
	G₂	8,467	
	G₃	8,307	
	G₄	8,467	
Nº 6311	G₁	5,751*	6,0
	G₂	6,710	
	G₃	5,671	
	G₄	5,671	
Nº 6314	G₁	4,473	3,9
	G₂	4,074	
	G₃	3,435	
	G₄	3,674	
Nº 6320	G₁	6,310	5,0
	G₂	5,751	
	G₃	4,553	
	G₄	3,355	
Nº 6326	G₁	1,757*	2,8
	G₂	2,955	
	G₃	2,396	
	G₄	3,035	
Nº 6332	G₁	1,598*	2,3
	G₂	2,556	
	G₃	1,997	
	G₄	2,316	

ANEXO 6 – Placas produzidas pela matéria-prima do LOTE 11/04

Nº 6336	G₁	3,275*	4,1
	G₂	4,233	
	G₃	3,754	
	G₄	4,393	
Nº 6344	G₁	2,157*	2,3
	G₂	2,237	
	G₃	2,316	
	G₄	2,237	

Nota: Para o valor referenciado com “*” tem-se que, segundo a norma, o teor de formaldeído do líquido absorvente feito durante a primeira hora for inferior ao teor da segunda hora, este não será tido em conta para cálculo G_m.

Método do Perforador (EN 120):

Tabela A 6.2 - Ensaio de placas, concebidas com partícula do LOTE-11/04

	TA (%)	TF (mg/100g) <i>Sem correção de TA</i>	TF (mg/100g) <i>Com correção de TA</i>
Nº 6325 m = 112,36g	4,9	3,7	4,5
Nº 6331 m = 111,53g	4,9	2,9	3,5
Nº 6337 m = 110,24g	5,2	4,1	4,8
Nº 6343 m = 113,16g	5,1	1,7	2,0

ANEXO 7 – PARTICULA ACONDICIONADA

Emissão de Formaldeído para a partícula do LOTE-11/04 acondicionada á temperatura de 54 °C e uma humidade de 65%

Método da Análise de Gás (EN 717-2):

Tabela A 7.1 - Ensaios do LOTE-11/04, acondicionamento especial de 1 semana

<i>Massa (g)</i>	<i>G_i (mg/m²h)</i>		<i>G_m (mg/m²h)</i>
Partícula CI m = 200,32g	G₁	5,112	4,7
	G₂	3,994	
	G₃	4,793	
	G₄	4,713	
Partícula CE m = 150,46g	G₁	5,991	4,5
	G₂	4,313	
	G₃	4,393	
	G₄	3,275	

Tabela A 7.2 - Ensaios do LOTE-11/04, acondicionamento especial de 2 semanas

<i>Massa (g)</i>	<i>G_i (mg/m²h)</i>		<i>G_m (mg/m²h)</i>
Partícula CI m = 200,84g	G₁	2,396*	2,9
	G₂	2,636	
	G₃	2,876	
	G₄	3,275	
Partícula CE m = 150,89g	G₁	3,115	3,1
	G₂	2,556	
	G₃	3,355	
	G₄	3,355	

ANEXO 7 – Partícula acondicionada

Tabela A 7.4 - Ensaio do LOTE-11/04, acondicionamento especial de 3 semanas

<i>Massa (g)</i>	<i>G_i (mg/m²h)</i>		<i>G_m (mg/m²h)</i>
Partícula CI m = 200,47g	G₁	2,396*	3,7
	G₂	3,435	
	G₃	3,834	
	G₄	3,754	
Partícula CE m = 150,72g	G₁	2,716*	3,0
	G₂	2,796	
	G₃	3,195	
	G₄	3,035	

Tabela A 7.5 - Ensaio do LOTE-11/04, acondicionamento especial de 4 semanas

<i>Massa (g)</i>	<i>G_i (mg/m²h)</i>		<i>G_m (mg/m²h)</i>
Partícula CI m = 200,34g	G₁	3,994	3,7
	G₂	3,355	
	G₃	3,515	
	G₄	3,994	
Partícula CE m = 150,28g	G₁	4,074	3,5
	G₂	3,355	
	G₃	3,115	
	G₄	3,355	

ANEXO 7 – Partícula acondicionada

Tabela A 7.6 - Ensaio do LOTE-11/04, acondicionamento especial de 5 semanas

<i>Massa (g)</i>	<i>G_i (mg/m²h)</i>		<i>G_m (mg/m²h)</i>
Partícula CI m = 200,76g	G₁	1,358*	1,7
	G₂	1,438	
	G₃	2,157	
	G₄	1,438	
Partícula CE m = 150,18g	G₁	1,438	1,6
	G₂	1,438	
	G₃	1,598	
	G₄	1,917	

Nota: Para o valor referenciado com “*” tem-se que, segundo a norma, o teor de formaldeído do líquido absorvente feito durante a primeira hora for inferior ao teor da segunda hora, este não será tido em conta para cálculo G_m.

Método do Perforador (EN 120):

Tabela A 7.8 - Ensaio do LOTE-11/04, acondicionamento especial de 1 semana

	<i>TA (%)</i>	<i>TF (mg/100g)</i> <i>Sem correção de TA</i>	<i>TF (mg/100g)</i> <i>Com correção de TA</i>
Partícula CI m = 110,97g	11,3	3,7	1,3
Partícula CE m = 115,17g	11,7	2,8	0,9

ANEXO 7 – Partícula acondicionada

Tabela A 7.9 - Ensaio do LOTE-11/04, acondicionamento especial de 2 semanas

	TA (%)	TF (mg/100g) <i>Sem correção de TA</i>	TF (mg/100g) <i>Com correção de TA</i>
Partícula CI m = 108,93g	11,5	2,5	0,8
Partícula CE m = 116,65g	11,3	3,6	1,3

Tabela A 7.10 - Ensaio do LOTE-11/04, acondicionamento especial de 3 semanas

	TA (%)	TF (mg/100g) <i>Sem correção de TA</i>	TF (mg/100g) <i>Com correção de TA</i>
Partícula CI m = 109,04g	11,6	2,6	0,8
Partícula CE m = 113,01g	11,5	3,5	1,2

ANEXO 7 – Partícula acondicionada

Tabela A 7.11 - Ensaio do LOTE-11/04, acondicionamento especial de 4 semanas

	<i>TA (%)</i>	<i>TF (mg/100g)</i> <i>Sem correção de TA</i>	<i>TF (mg/100g)</i> <i>Com correção de TA</i>
Partícula CI m = 110,39g	11,9	2,2	0,6
Partícula CE m = 110,91g	11,6	3,1	1,0

Tabela A 7.12- Ensaio do LOTE-11/04, acondicionamento especial de 5 semanas

	<i>TA (%)</i>	<i>TF (mg/100g)</i> <i>Sem correção de TA</i>	<i>TF (mg/100g)</i> <i>Com correção de TA</i>
Partícula CI m = 111,23g	11,8	1,5	0,4
Partícula CE m = 110,46g	11,7	2,27	0,7

ANEXO 8 – HEXAMINA

Tabela A 8.1 - Ensaio do composto químico Hexamina

<i>Massa (g)</i>	<i>G_i (mg/m²h)</i>		<i>G_m (mg/m²h)</i>
Hexamina_1 m = 2,02g	G₁	2,796	2,3
	G₂	2,396	
	G₃	2,237	
	G₄	1,598	
Hexamina_2 m = 2,0g	G₁	0,240*	0,9
	G₂	1,038	
	G₃	0,879	
	G₄	0,719	
Hexamina c/ água m_(H2O) = 4,08g m_(Hexamina) = 2,03g	G₁	0,399*	1,0
	G₂	1,118	
	G₃	0,879	
	G₄	0,959	

Nota: Para o valor referenciado com “*” tem-se que, segundo a norma, o teor de formaldeído do líquido absorvente feito durante a primeira hora for inferior ao teor da segunda hora, este não será tido em conta para cálculo G_m.

