



DESENVOLVIMENTO DE UMA RESINA AMINO FLEXÍVEL DE UREIA-FORMALDEÍDO ATRAVÉS DA INCORPORAÇÃO DE SEGMENTOS LINEARES

MARIA JOSÉ CARIDADE COSTA REGO
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Desenvolvimento de uma resina amino flexível de ureia-formaldeído através da incorporação de segmentos lineares

Dissertação de Mestrado

de

Maria José Caridade Costa Rego

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

EuroResinas-Indústrias Químicas S.A.

EuroResinas

Orientador na FEUP: Professor Doutor Fernão Domingos Magalhães

Professora Doutora Luísa Hora de Carvalho

Orientador na EuroResinas-Indústrias Químicas S.A.: Engenheira Ana Antunes



Departamento de Engenharia Química

Julho de 2017

Tudo parece impossível até que seja feito

-Nelson Mandela

Agradecimentos

Apesar da dissertação de mestrado ser um trabalho individual, não poderei deixar de agradecer às pessoas que realizaram este projeto comigo, tornando-o num trabalho de equipa.

À FEUP, ARCP, IPV e EuroResinas - Indústrias Químicas S.A., por todos os equipamentos disponibilizados que foram fundamentais para a realização desta dissertação.

Aos Professores Fernão D. Magalhães e Luísa Hora de Carvalho, meus orientadores académicos, por toda a disponibilidade que sempre demonstraram e por todos os conselhos, conhecimentos e sugestões apresentadas. Ao Professor Jorge Martins que apesar de não ser meu orientador esteve sempre presente e disponível para sugerir soluções e suscitar dúvidas que sempre me fizeram pensar de forma diferente.

À Eng^a Ana Antunes que para além de ser a melhor orientadora que podia pedir foi também uma companheira nos momentos em que no projeto apenas surgiam problemas e eu não conseguia encontrar as soluções. A sua paciência, disponibilidade e persistência tornaram este projeto possível.

Aos Doutores João Ferra e Nádía Paiva por acreditarem em mim, pela oportunidade que me deram e pelo conhecimento que sempre se prontificaram a partilhar.

À Professora Margarida Bastos por toda a disponibilidade e ajuda na análise dos espectros de ¹³C RMN.

Aos meus colegas de gabinete Ana Henriques, Carolina Gonçalves, Pedro Pereira, Ana Ferreira, Miguel Gonçalves e Jorge Santos, por todo o conhecimento transmitido, companheirismo e interajuda que me fez evoluir e por todos os momentos bem passados. À Sandra Monteiro, Eva Ribeiro, Ana Gomes, Inês Cardoso, Tânia de Carvalho e Isabel Antunes por todos os almoços que fizeram com que me sentisse parte da família.

À Margarida Almeida, João Pereira e Diana Paiva por toda a ajuda que foi indispensável para a realização desta tese.

À Margarida pela paciência, ânimo, divertimento, entreaajuda mas principalmente pela amizade. Sem ti este projeto teria sido bastante mais difícil.

Ao meu núcleo de amigos em especial às minhas companheiras ao longo destes 5 anos: Paula, Cristiana, Catarina, Inês e Rita, um muito obrigada pela amizade e companheirismo que fizeram com que estes anos passassem a correr.

Aos meus pais e à minha irmã por todo o amor e apoio incondicional. Pela exigência e encorajamento que me torna cada dia uma pessoa melhor. Por me ouvirem.

Ao meu avô e a toda a minha família que sempre acreditaram em mim.

Este trabalho foi financiado pela EuroResinas - Indústrias Químicas S.A. e pelo projeto POCI-01-0145-FEDER-006939 (Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia, UID/EQU/00511/2013) financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P.



Resumo

A cortiça é um material natural e renovável, tendo características distintas e inigualáveis. Existe uma vasta gama de aplicações para esta matéria-prima sendo as rolhas o seu principal emprego. A construção, decoração, moda e aeronáutica são outras vertentes para a utilização da cortiça que estão em constante crescimento. Para isso, as suas propriedades como é o caso da flexibilidade são bastante importantes no que toca a desenvolvimento de novos produtos e novas aplicações.

Na produção de painéis de aglomerado de cortiça utilizam-se resinas sintéticas como as resinas de poliuretano, com elevada flexibilidade mas com preços bastante elevados, e resinas melamina-formaldeído e fenol-formaldeído, com preços bastante reduzidos face aos poliuretanos porém bastante rígidas e quebradiças. Assim, surgiu a oportunidade de desenvolver uma resina de ureia-formaldeído com propriedades flexíveis através da incorporação de monómeros lineares que promovem o afastamento dos pontos reativos da rede polimérica, diminuindo a densidade de reticulação, conferindo elasticidade e resiliência que até agora não existia nesta categoria de polímero.

Uma vez que as resinas produzidas são bastante inovadoras, foi necessária uma aprofundada caracterização química com técnicas de análise como FTIR e RMN.

A nível de painéis de cortiça foram realizadas ensaios de tração, de mandril para testar a flexibilidade do mesmo e testes de água em ebulição, obtendo resultados bastante promissores.

Após a produção e caracterização das resinas e correspondentes painéis de cortiça, verificou-se que a resina com Jeffamina ED900 seria a mais promissora, aproximando-se de um dos objetivos desta dissertação.

Palavras Chave: Resina ureia-formaldeído, monómero linear, Jeffamina, resina flexível, painéis de aglomerado de cortiça

Abstact

Cork is a natural and renewable material with distinct and unequal characteristics. There's a wide range of applications for this raw material being the corks the prime one. Construction, decoration, fashion and aeronautics are other branches of cork utilization which are in constant growth. For this, their properties as the case of its flexibility are quite important on the development of new products and new applications.

In the production of cork agglomerate panels it is used synthetic resins as polyurethane resins, with high flexibility but with very high prices, melamine-formaldehyde and phenol-formaldehyde resins, with low prices in comparison to the polyurethanes, however very rigid and brittle. Thus, the opportunity arose to develop a urea-formaldehyde resin with high flexibility through the incorporation of linear monomers which increase the distance between two reactive points in the polymer chain, decreasing the cross-linking density, imparting elasticity and resilience which didn't exist until now in this polymer category.

As the produced resins are quite innovative it was necessary a deep chemical characterization with analytical techniques as FTIR and NMR.

On the cork panels, it was carried out tensile tests, mandrel tests to assess its flexibility and tests of boiling water, obtaining very promising results.

After the production and characterization of the resins and correspondent cork panels, it was verified that the Jeffamine ED900 resin would be the most promising, thus approaching one of the dissertation goals.

Key words: Urea-formaldehyde resin, linear monomer, Jeffamine, flexible resin, cork agglomerate panels

Declaração

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

Porto, 3 de Julho de 2017

Maria José Caridade Costa Rego

(Maria José Caridade Costa Rego)

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	1
1.3	Contributos do Trabalho.....	2
1.4	Organização da Tese	3
2	Contexto e Estado da Arte	4
2.1	Cortiça	4
2.2	Resinas Amino	7
2.2.1	Resinas UF	8
2.2.2	Resinas MF e MUF	9
2.3	Matérias-primas para a síntese de resinas UF	10
2.3.1	Ureia.....	10
2.3.2	Formaldeído.....	10
2.4	Monómeros Lineares	11
	Jeffaminas.....	12
3	Descrição Técnica.....	16
3.1	Seleção do composto linear	16
3.2	Processo de síntese da resina amino-formaldeído flexível	16
3.3	Caracterização das resinas.....	19
3.3.1	Viscosidade.....	19
3.3.2	pH.....	19
3.3.3	Teor de Sólidos	19
3.3.4	Estabilidade da Resina	20
3.3.5	Produção e avaliação de filmes de resina	20
3.3.6	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	20
3.3.7	Ressonância Magnética Nuclear	21
3.3.8	ABES	21

3.4	Produção de Painéis de Aglomerado de Cortiça.....	22
3.5	Caracterização dos Painéis de Aglomerado de Cortiça	23
3.5.1	Resistência à tração longitudinal	23
3.5.2	Flexibilidade	23
3.5.3	Teste de Água em Ebulição.....	24
3.5.4	Massa Volúmica	24
3.5.5	Microscopia Eletrônica de Varrimento	25
3.4.5	Determinação da Emissão de Formaldeído	25
4	Resultados e Discussão.....	26
4.1	Fase 1: Mistura de uma resina industrial com o monómero linear	27
4.2	Fase 2: Comparação de resinas com a mesma RM F/U e RM F/(NH ₂) ₂ - sem ureia, com ureia, com ureia metilolada	29
4.3	Fase 3: Estudo da adição de diferentes quantidades de ureia metilolada de RM F/U_2 na síntese da resina.....	30
4.4	Fase 4: Comparação resinas com diferentes RM F/U mantendo a RM de F/(NH ₂) ₂ constante - adição de maior ou menor quantidade de ureia	31
4.5	Fase 5: Comparação resinas com diferentes RM F/(NH ₂) ₂ - adição de maior ou menor quantidade de monómero linear.....	32
4.5.1	Estudo da produção de painéis de cortiça com diferentes quantidades, Fx, de Resina 9 .	33
4.5.2	Estudo da Resina 9 com diferentes percentagens de ureia metilolada no momento da cura dos painéis de cortiça	35
4.6	Fase 6: Estudo da adição de diferentes quantidades de ureia metilolada de RM F/U_1 na síntese da resina.....	36
4.7	Fase 7: Estudo da adição de Jeffaminas com diferentes pesos moleculares	37
4.8	FTIR.....	38
4.9	RMN	42
4.10	Emissões de Formaldeído.....	44
4.11	Estabilidade	44
5	Conclusões	46
6	Avaliação do Trabalho Realizado	47

6.1	Objetivos Realizados	47
6.2	Limitações e Trabalhos Futuros	47
6.3	Apreciação Final	47
	Referências	48
	Anexo 1 ABES.....	51
	Anexo 2 Resultados de Tração	52
	Anexo 3 Imagens de SEM	55
	Anexo 4 Espectro de FTIR	56

Notação e Glossário

c	Comprimento do provete	mm
l	Largura do provete	mm
e	Espessura do provete	mm
m	Massa do provete	g

Letras gregas

ρ	Massa volúmica
δ	Deslocamento químico

Lista de Siglas

ABES	<i>Automated Bonding Evaluation System</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>
CEMUP	Centro de Materiais da Universidade do Porto
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>
FTIR	<i>Fourier Transform InfraRed</i>
Fx	quantidade de resina sólida em 100 gramas de cortiça
IPV	Instituto Politécnico de Viseu
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
MDF	<i>Medium-Density Fiberboard</i>
MF	Melamina-Formaldeído
MFC	<i>Melamine Faced Chipboard</i>
MUF	Melamina-Ureia-Formaldeído
OSB	<i>Oriented Strand Board</i>
PB	<i>Particle Board</i>
PEG	Polietilenoglicol
PF	<i>Fenol-Formaldeído</i>
PU	Poliuretanos
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
UF	Ureia-Formaldeído
UPTEC	Parque da Ciência e Tecnologia da Universidade do Porto

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

O presente trabalho tem como objetivo a produção de uma resina amino de ureia-formaldeído, UF, que possua propriedades flexíveis para a produção de aglomerados de cortiça. Assim, ao impor esta característica à resina, irá alargar as aplicações existentes para este tipo de adesivos, conseguindo substituir outros polímeros detentores destas propriedades. Para além disso, irá conseguir flexibilizar os painéis de cortiça de modo a que seja possível embalá-los em forma de rolo, diminuindo a área necessária para armazenar a mesma quantidade de painéis.

Atualmente a produção destes compósitos é realizada com recurso a poliuretanos, PU, conjunto de polímeros produzidos a partir de isocianatos e de poliálcoois. Estes polímeros possuem propriedades como alta resistência e flexibilidade, no entanto, são bastante dispendiosos quando comparados com as resinas amino (Adams et al., 2012).

Assim, com a formulação de uma resina ureia-formaldeído que possua características equiparadas às dos PU, conseguir-se-ia alargar o mercado que abrange as resinas UF, podendo estas substituir a utilização de alguns poliuretanos produzindo compostos economicamente mais rentáveis.

1.2 Apresentação da Empresa

A Sonae Arauco resulta da parceria estratégica e equipolente entre a Sonae Indústria e a Arauco, empresa chilena que possui como seu *core business* a produção e gestão de recursos florestais renováveis.

Contando com mais de 2700 colaboradores e com 13 unidades industriais espalhadas por 4 países, a Sonae Arauco é um dos maiores produtores de painéis de derivados de madeira a nível mundial obtendo cerca de 812 milhões de euros em volume de negócios e uma capacidade produtiva de 4 185 milhões de m³ (Sonae Arauco, 2017).

Os principais produtos que esta empresa gera são placas de aglomerado de partículas de madeira, PB, placas de aglomerado de fibras de madeira obtido por via seca, MDF, e placas de aglomerados de partículas de madeira longas e orientadas, OSB. Uma parte da produção industrial tem como objetivo a obtenção de produtos de valor acrescentado, tais como os pavimentos laminados e os painéis revestidos com melamina, MFC. Estes são utilizados em

mobiliário, pavimentos, embalagens, decoração de interiores, bem como cozinhas e utensílios de jardim (UPTEC, 2017).

As placas de aglomerado de partículas são produzidos com recurso a madeira reciclada. Este painel é constituído por 3 camadas sendo as externas formadas por partículas menores e serragem enquanto que no centro estão alocadas as partículas de maiores dimensões (Ferra, 2010). As placas de aglomerado de fibras de madeira obtido por via seca são um produto de madeira industrial produzido a partir de fibras de madeira, fixadas com a adição de resina com o auxílio de calor e pressão (ICS, 2010). As placas de aglomerado de partículas longas e orientadas são produzidos a partir de adesivos resistentes à humidade. As lamelas de madeira estão dispostas de tal forma que a direção das fibras em camadas adjacentes estão orientadas perpendicularmente entre si. Esta combinação entre a resina e a madeira cria um painel estável que resiste à flexão, delaminação e deformação. Relativamente à sua resistência, os painéis OSB são leves e fáceis de manusear e instalar (APA, 2017).

Na Figura 1 encontram-se apresentadas imagens ilustrativas dos diferentes tipos de painéis produzidos pela Sonae Arauco.



Figura 1 - Imagem representativa dos painéis produzidos pela Sonae Arauco: à esquerda um painel PB, ao centro um painel de MDF e à direita um painel de OSB (Sonae Indústria, 2010).

Com atividade industrial desde 2001, a Unidade de Químicos de Sines da EuroResinas dedica-se ao fabrico de formaldeído e de resinas sintéticas à base de formaldeído, sendo estas resinas ureia-formaldeído, UF, melamina-formaldeído, MF, fenol-formaldeído, PF, e melamina-ureia-formaldeído, MUF. De entre as variadas aplicações possíveis para estas resinas, realça-se a sua capacidade adesiva na produção de aglomerados de madeira e na produção de laminados de alta e baixa pressão. Esta unidade fabril dedica-se também à produção de produtos impregnados como papel *kraft* e papel decorativo (Branco, 2014).

1.3 Contributos do Trabalho

O principal objetivo desta dissertação é o desenvolvimento de uma resina UF com propriedades flexíveis através da incorporação de segmentos lineares que promovem o afastamento dos pontos reativos da rede polimérica, diminuindo a densidade de reticulação,

conferindo elasticidade e resiliência que até agora não existia nesta categoria de polímero. A sua principal utilização será em painéis de compósitos à base de cortiça, que possuam um diâmetro de início de fissura igual ou inferior a 6 mm.

Para além das características supracitadas pretende-se que esta resina seja também resistente à hidrólise, com baixa emissão de formaldeído e possua elevada estabilidade conseguindo um maior tempo de armazenamento.

Uma vez que este tema é bastante inovador e específico para a indústria em questão, a bibliografia científica é bastante reduzida. Por esse motivo, a seleção do monómero modificador passará por verificar a linearidade e massa molecular das poliéteraminas assim como a sua solubilidade em água.

Ao longo deste trabalho foi implementado um novo processo de síntese de resinas amino que permitiu a incorporação das poliéteraminas e posterior teste dos adesivos produzidos em painéis de cortiça.

Como a produção de resinas flexíveis é um objetivo da empresa, a realização de todos estes testes permitiu a eliminação de algumas hipóteses, sendo que a incorporação destes segmentos lineares revelou-se num grande avanço na investigação desta tipologia de resina.

1.4 Organização da Tese

A presente tese encontra-se dividida em seis capítulos. A introdução consiste no enquadramento do projeto realizado e apresenta a empresa onde foi realizado o mesmo.

Os processos de produção de resinas amino, as características e processos produtivos dos painéis de cortiça e os possíveis monómeros lineares foram apresentados no segundo capítulo, Contexto e Estado da Arte.

A descrição detalhada dos processos de síntese de resinas e de produção de painéis de cortiça assim como as metodologias de análise e caracterização dos mesmos, foram abordadas no capítulo denominado Descrição Técnica.

O quarto capítulo é constituído pelos Resultados e Discussão. Neste estão contemplados todos os resultados obtidos para as resinas assim como um estudo comparativo detalhado entre as características dos adesivos e painéis produzidos.

No quinto capítulo estão apresentadas as conclusões retiradas ao longo de todo este projeto e por último, no sexto capítulo será avaliado o trabalho desenvolvido verificando se os objetivos propostos foram atingidos. Foram ainda sugeridos alguns trabalhos futuros assim como as limitações encontradas ao longo do desenvolvimento desta dissertação.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Cortiça

A cortiça é um tecido vegetal proveniente do sobreiro, *Quercus suber L.*, constituído por um aglomerado de células de aspeto alveolar, preenchidas por uma mistura gasosa que ocupa cerca de 90 % do volume e são revestidas por camadas alternadas de celulose e suberina. Em cada centímetro cúbico de cortiça existem em média 40 milhões de células (Cork Solutions, 2012).

A produção de cortiça dá-se na parte exterior do tronco do sobreiro. Esta é a única árvore cuja casca se autorregenera, adquirindo uma textura mais lisa a cada extração. O processo de descortiçamento pode ocorrer cerca de 17 vezes ao longo de sua vida, com intervalos de nove anos entre cada processo (Amorim & Irmãos, 2015).

A cortiça é uma matéria-prima natural, reciclável e renovável, tendo características distintas e inigualáveis. Devido à presença de ar nos seus alvéolos, este material é muito leve, sendo por esse motivo flutuante e flexível. É totalmente impermeável a líquidos e parcialmente impermeável a gases graças à presença de suberina e cerina na sua composição. A sua resistência à humidade permite-lhe envelhecer sem se deteriorar e pode ser comprimida até cerca de metade da sua largura sem perder qualquer flexibilidade e, aquando a sua descompressão, recupera a sua forma e volume iniciais. É o único sólido natural que sendo comprimido de um lado não aumenta de volume do outro (APCOR, 2010, Amorim & Irmãos, 2015).

Dada a sua elasticidade é capaz de se adaptar às variações de temperatura e pressão sem sofrer alterações, funcionando também como uma barreira acústica e vibracional (APCOR, 2010, Amorim & Irmãos, 2015).

A sua estrutura molecular permite absorver calor e de o conservar por muito tempo, sendo também uma barreira natural contra incêndios, não libertando gases tóxicos durante a sua combustão. Graças à sua estrutura em favo de mel é mais alheio ao impacto ou atrito do que outras superfícies duras (APCOR, 2010, Amorim & Irmãos, 2015).

As propriedades supracitadas estão intimamente relacionadas com a sua composição química uma vez que esta é substancialmente diferente dos restantes tecidos vegetais. Esta composição depende de fatores intrínsecos ao próprio sobreiro quer a nível de condições do solo e do clima onde este se encontra quer a nível de dimensões, idade, herança genética e a frequência que ocorre o processo de descortiçamento (Silva et al., 2005).

O principal composto presente na sua constituição é a suberina, 40 %, um biopolímero de carácter lipídico, responsável pela elasticidade e baixa permeabilidade. Existe também uma quantidade significativa de lenhina, 22 %, que se trata de um biopolímero de carácter aromático com propriedades isolantes. Em menor quantidade existem os polissacáridos, 18 %, que ajudam a definir a textura característica da cortiça e outros compostos como os taninos, 6 %, que são compostos polifenólicos responsáveis pela cor, os ceróides, 5 %, compostos hidrofóbicos que asseguram a impermeabilidade da cortiça e outros extratáveis, 9 % (Fortes et al., 2004, Silva et al., 2005).

Na Figura 2 é possível ver um corte da secção transversal do sobreiro, onde estão representadas todas as suas diferentes camadas (Silva et al., 2005).



Figura 2 - Secção transversal do sobreiro à esquerda e representação esquemática da secção transversal do sobreiro: (A) cortiça/felema, (B) câmbio subero-felodérmico, (C) felogénio, (D) floema, (E) câmbio cortical (F) madeira/xilema, (G) casca, (H) canais lenticulares, (I) área de produção de rolhas, (J) anéis de crescimento anual. Adaptado de (Silva et al., 2005, Fortes et al., 2004).

Em 2010, a produção mundial de cortiça ultrapassou as 200 mil toneladas por ano. Portugal e Espanha detêm em conjunto mais de três quartos desta produção, no entanto, Portugal continua a ser líder, com uma média anual de mais de 100 mil toneladas (APCOR, 2010).

A cortiça é utilizada para o fabrico de diferentes produtos, podendo estes ser de cortiça natural ou de cortiça aglomerada. Os produtos de cortiça natural são formados por cortiça que não sofreu qualquer transformação sendo os melhores exemplos desta classe as rolhas e os discos de cortiça. Os produtos aglomerados podem ser classificados como compostos ou puros, sendo os primeiros, também designados de compostos brancos, constituídos por partículas de cortiça e adesivo, como é o caso nas rolhas de aglomerado, painéis e folhas de cortiça aglomerada para revestimentos (Fortes et al., 2004).

A cortiça virgem é a primeira cortiça produzida pelo sobreiro sendo que o seu descortiçamento ocorre quando a árvore atinge uma idade entre os 20 e os 35 anos. Esta

camada possui sulcos e fendas verticais devido à existência de fortes tensões tangenciais ao longo do seu crescimento radial. Por esse motivo, esta cortiça não é adequada para produzir rolhas sendo utilizada, após a sua trituração, para produção de aglomerados (Fortes et al., 2004).

A segunda camada de cortiça produzida pelo sobreiro, também denominada de cortiça segundeira, ocorre ainda numa fase de crescimento radial da árvore. Apresenta, por esse motivo, numerosas fraturas verticais sendo os aglomerados a sua principal aplicação (Fortes et al., 2004).

A cortiça amadia é uma camada de espessura uniforme sem que ocorra a presença de fraturas verticais e, por esse motivo, a sua principal aplicação é a produção de rolhas de cortiça (Fortes et al., 2004).

Os aglomerados de cortiça pretendem suprimir a necessidade de existência de um produto semelhante à cortiça natural conseguindo obter formas geométricas mais complexas (Fortes et al., 2004).

Na produção de painéis de aglomerado de cortiça utiliza-se resinas sintéticas como as resinas de poliuretano, de melamina ou as fenólicas responsáveis pela aglutinação de grânulos de cortiça com uma granulometria e massa volúmica específicas (Gil, 2015). Estes adesivos podem ser classificados atendendo a vários critérios como a sua natureza, estrutura molecular, composição química, modo e tempo de cura e aplicação (Fortes et al., 2004).

A primeira etapa no processo produtivo dos painéis de cortiça passa pela mistura dos agentes aglutinantes e a cortiça. O adesivo deverá encontrar-se distribuído uniformemente de modo a cobrir a superfície dos grânulos de cortiça. Esta fase ocorre na presença de misturadores de pás ou helicoidais. A velocidade do misturador é controlada de modo a que não haja demasiada fricção entre os grânulos e produção de pó de cortiça (Gil, 2015, Fortes et al., 2004).

A mistura obtida é colocada em moldes paralelepípedicos, que posteriormente são fechados, onde irá ocorrer a prensagem do painel. Esta operação provoca a redução do volume inicial da mistura e facilita o contacto entre os grânulos e o adesivo. A pressão e a duração deste processo dependem do tipo e das características do adesivo como a viscosidade (Gil, 2015, Fortes et al., 2004).

Os moldes seguem para estufas onde ocorre a cura da resina a uma temperatura de 50 a 60 °C durante 12 a 18 horas para resinas UF. Seguidamente efetua-se a desmoldagem e o arrefecimento e estabilização do painel obtendo-se um bloco de aglomerado (Fortes et al., 2004). A fase seguinte é a lixagem de modo a obter um painel com a mesma espessura

conferindo o grau de rugosidade desejado. As folhas obtidas serão posteriormente cortadas para serem embaladas e armazenadas (Gil, 2015).

Quando o molde é cilíndrico, no caso dos rolos de painel de cortiça, o corte é feito por desenrolamento, impondo uma rotação aos cilindros produzindo uma folha contínua que é simultaneamente enrolada (Fortes et al., 2004).

O principal método de armazenagem dos painéis de cortiça é o enrolamento dos painéis de modo a otimizar o empacotamento e expedição. Por esse motivo, a resina aglutinante utilizada terá que conseguir transpor para o painel as propriedades de flexibilidade e resistência mecânica de modo a que o este consiga ser enrolado sem que ocorra a sua quebra (Gonçalves, 2014, Gil, 2015).

As principais aplicações dos aglomerados de cortiça são os revestimentos de pavimento, densidade entre os 450 e 600 kg·m⁻³, e de parede, densidade entre os 200 e 350 kg·m⁻³ (Fortes et al., 2004).

2.2 Resinas Amino

As resinas amino são polímeros termoendurecíveis nas quais reage um aldeído com um composto contendo um ou mais grupos amino, NH₂. As resinas de ureia-formaldeído, UF, são os exemplos mais proeminentes desta classe, estas compreendem cerca de 80 % das resinas amino produzidas em todo o mundo (Gomes, 2016). As resinas melamínicas constituem a restante parcela deste grupo. Existem ainda, embora em pequenas quantidades, outras resinas que são produzidas a partir de outros aldeídos ou de outros compostos amino (Conner, 1996).

A sua utilização como um adesivo pela indústria de produtos à base de madeira deve-se às suas vantagens inerentes, incluindo baixo custo, facilidade de utilização sob uma grande variedade de condições de cura, baixas temperaturas de cura, solubilidade em água, resistência a microrganismos e à abrasão, dureza, excelentes propriedades térmicas e, pelo facto de serem acromáticas, especialmente após a cura (Conner, 1996).

As limitações destes materiais incluem, para as resinas UF, a libertação de formaldeído e uma fraca resistência às condições atmosféricas exteriores. Esta última limitação é colmatada na introdução de melamina na estrutura do polímero, dando origem a resinas MUF que têm boa resistência à humidade presente no ar livre (Williams, 2002).

As resinas amino possuem uma grande variedade de aplicações, que vão muito para além da sua utilização na indústria de madeiras. São utilizadas na indústria de componentes para

automóveis, nomeadamente no fabrico de pneus com o objetivo de melhorar a adesão da borracha, também são utilizadas no tratamento das velas dos veleiros de corrida, no sentido da melhorar a sua eficácia e na indústria do papel para melhorar a resistência do mesmo (Williams, 2002).

2.2.1 Resinas UF

Desde a sua descoberta, no início da década de 80 do século XIX, as suas aplicações aumentaram drasticamente, devido ao seu baixo custo e elevado desempenho. Deste modo, as resinas UF tornaram-se os adesivos de madeira mais importantes para aplicações interiores. Contudo, os produtos de madeira empregando UF possuem baixa durabilidade em ambientes de alta temperatura ou alta humidade e são mais propensos à emissão de formaldeído, quando comparados com os produtos de madeira ligados com resinas melamínicas (Angelatos et al., 2004). Sendo o formaldeído um produto classificado como "cancerígeno para os seres humanos", segundo a Agência Internacional de Investigação sobre o Cancro, os produtores têm estudado metodologias para diminuir as suas emissões para níveis semelhantes ao da madeira natural (Ferra, 2010, IARC, 2012). Assim, as UF são uma potencial fonte de poluição atmosférica em ambientes interiores que pode levar a um desconforto e potencialmente a problemas de saúde. Estes inconvenientes resultam sobretudo da instabilidade hidrolítica da resina UF curada, a qual, por sua vez, é influenciada pelas porções intrínsecas à resina (Angelatos et al., 2004).

O processo de produção destas resinas mais utilizado consiste na reação da ureia com o formaldeído segundo duas etapas, sendo estas a metilolação alcalina, Figura 3, seguida por uma condensação ácida, Figuras 4a e 4b. Na primeira fase existe a adição de uma a três moléculas de formaldeído a uma molécula de ureia. Na segunda fase ocorre o crescimento do polímero formando moléculas lineares e ramificadas com diferentes massas moleculares (Paiva, 2010).

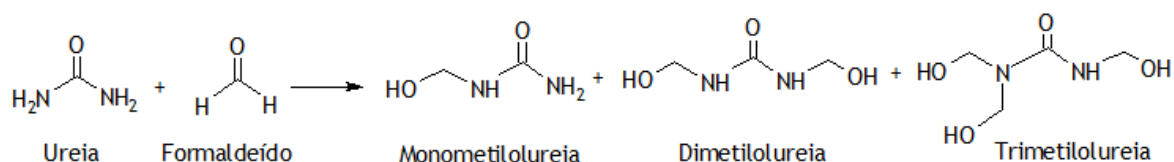


Figura 3- Reação de metilolação formando mono, di e tri metilolureias. Adaptado de (Paiva, 2015).

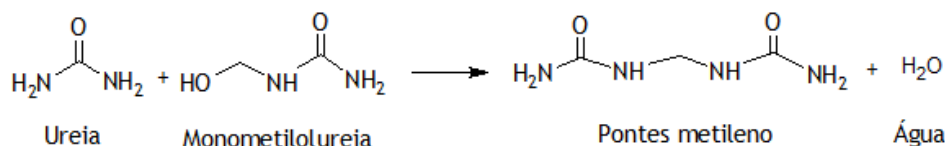


Figura 4a- Reação de condensação formando pontes metileno. Adaptado de (Paiva, 2015).

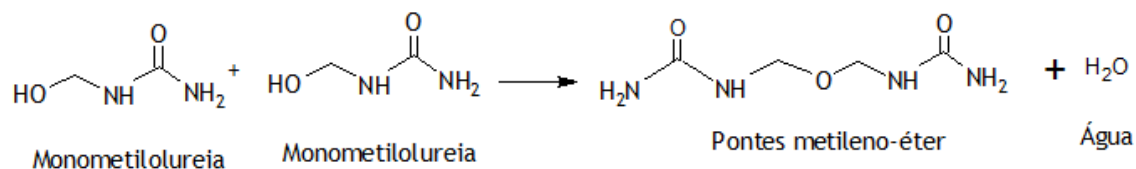


Figura 4b- Reação de condensação formando pontes metileno-éter. Adaptado de (Paiva, 2015).

Existe também um processo produtivo que ocorre num ambiente fortemente ácido, promovendo a reação simultânea de metilolação e condensação. Neste processo, devido à exotermicidade da reação, não se torna necessária a utilização de fontes externas de calor. No final deste processo, obtém-se uma resina que emite menor quantidade de formaldeído e aumenta a estabilidade hidrolítica da mesma devido ao predomínio das ligações metileno estáveis. O controlo da condensação nesta reação é a maior limitação deste processo (Ferra, 2010, Paiva, 2010).

2.2.2 Resinas MF e MUF

As resinas melamina-formaldeído, MF, foram introduzidas pela primeira vez no mercado em 1936 e hoje são amplamente utilizadas como adesivos para a fabricação de produtos de madeira exteriores e resistentes à humidade. No entanto, a vantagem de uma maior resistência à hidrólise obtida com as resinas MF é contrariada pela sua baixa estabilidade de armazenamento na forma líquida, juntamente com o seu preço muito elevado (Angelatos et al., 2004).

As resinas MUF são comumente utilizadas como adesivos de madeira para aplicações interiores e exteriores. A incorporação de melamina em resinas UF melhora a sua resistência à água e, por conseguinte, às condições atmosféricas, conseguindo também melhorar o seu desempenho e reduzir as emissões de formaldeído (Angelatos et al., 2004).

As resinas poderão se classificar dependendo da quantidade de melamina presente na sua composição, sendo usada a designação “MUF” quando na sua constituição existe mais do que 5 % de melamina e a designação “UF fortificada” quando esta quantidade é inferior a 5 %. A adição deste composto altera as características das resinas UF quer a nível de custos, devido

ao preço muito mais elevado da melamina em comparação com a ureia, quer a nível de propriedades como a reatividade. Consequentemente, o teor em melamina das resinas MUF é otimizado para maximizar a estabilidade hidrolítica e minimizar os custos (Angelatos et al., 2004).

A produção das resinas MUF poderá dar-se por vários processos. O processo mais utilizado ocorre pela co-condensação dos monómeros constituintes: ureia, melamina e formaldeído, numa reação constituída por várias etapas, sendo elas a metilolação, fase onde ocorre o ataque nucleofílico por um grupo amino sobre o carbono eletrofílico do formaldeído formando um grupo funcional metilol e a condensação onde os metilóis e as moléculas precursoras livres reagem formando um polímero (Angelatos et al., 2004).

Estas resinas também podem ser produzidas a partir da mistura de uma resina MF com uma UF ou pela pós-adição de melamina a uma resina UF durante a preparação da mistura da cola (Paiva, 2015).

2.3 Matérias-primas para a síntese de resinas UF

2.3.1 Ureia

A ureia, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, foi sintetizada por Wöhler em 1928 a partir de amoníaco e ácido ciânico em solução aquosa, sendo este o primeiro composto orgânico produzido a partir de compostos inorgânicos (Meessen and Petersen, 2010). Esta apresenta-se no estado sólido, cristalino, inodoro, de cor branca, com uma elevada solubilidade em água e peso molecular de $60,06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Ferra, 2010, Science Lab, 2005). A sua estrutura molecular encontra-se representada na Figura 5.

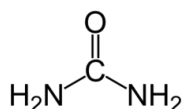


Figura 5- Estrutura molecular da ureia.

A sua maior aplicação é na produção de fertilizantes. Na indústria química, a sua maior utilização consiste na produção de resinas amino (Ferra, 2010, Meessen and Petersen, 2010).

2.3.2 Formaldeído

O formaldeído, CH_2O , foi sintetizado pela primeira vez por Butlerov em 1959 e a sua deteção deveu-se à presença do seu cheiro característico. Mais tarde, em 1967, Hofman identificou

claramente a presença deste composto quando, por oxidação parcial do metanol numa espiral de platina, este foi sintetizado (Branco, 2014, Reuss et al., 2000).

O formaldeído puro é um gás incolor com um odor bastante intenso, reativo para os olhos e para o nariz e muito reativo quando inspirado. A sua inalação poderá levar a graves problemas de saúde como o cancro nos pulmões ou nasofaringe (Branco, 2014).

Devido aos problemas associados, a liberação de formaldeído é rigorosamente controlada. A sua libertação em painéis produzidos com resinas à base deste composto depende de fatores internos e externos. Os primeiros dependerão do tipo de madeira e resina utilizada assim como das condições operacionais utilizadas durante a produção do painel e da resina, e idade do próprio painel. Os fatores externos incluem a temperatura, humidade, taxa de renovação do ar e a relação entre área total do painel exposto e o volume total do espaço envolvente (Carvalho et al., 2012).

Devido à sua reatividade, o formaldeído é armazenado em soluções aquosas a uma temperatura de cerca de 60 °C (Branco, 2014). A sua estrutura molecular encontra-se apresentada na Figura 6.

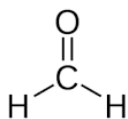


Figura 6- Estrutura molecular do formaldeído.

A sua principal aplicação é a produção de resinas amino como o caso das ureicas e melamínicas como as MF e as MUF (Sharma and Paradakar, 2010).

2.4 Monómeros Lineares

As resinas MUF e UF são altamente reticuladas tendo, por esse motivo, elevada rigidez. Ao modificar estas resinas adicionando monómeros lineares, a reticulação será menos evidente devido ao afastamento dos pontos reativos, sendo menos provável que ocorra a reticulação.

A adição de monómeros lineares será realizada durante a síntese das resinas permitindo que os blocos rígidos fiquem alternados com os blocos lineares, promovendo uma menor rigidez do polímero final, conferindo-lhe elasticidade e resiliência bem como maior flexibilidade ao compósito de cortiça. Na Figura 7 encontra-se uma representação esquemática e ilustrativa das alterações que a adição do composto linear poderá causar nas resinas UF.

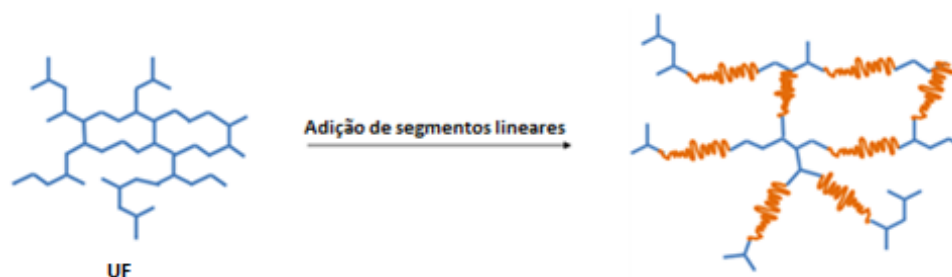


Figura 7-Representação esquemática da resina UF densamente reticulada (esquerda) e da resina UF com segmentos lineares (direita).

Uma vez que não existe muita bibliografia científica que tenha explorado a adição de segmentos lineares em resinas UF, optou-se por realizar uma pesquisa aprofundada de quais os monómeros lineares que poderiam modificar a resina, de modo a obter as características desejadas.

Com base no trabalho desenvolvido por Ebeuele et al. onde se aplicou algumas poliaminas modificando as resinas UF de modo a verificar a capacidade da resina curada suportar ciclos de esforço, foi possível verificar quais as moléculas que melhor reagiriam com a ureia e o formaldeído e quais as que obteriam melhores propriedades físico-químicas. Neste trabalho, foi possível notar que, para proporcionar uma maior flexibilidade, uma diminuição da associação molecular e uma maior eficiência de reticulação, as aminas que demonstravam ser mais eficazes eram as que tinham de peso molecular baixo a moderado e que possuam flexibilidade inerente. Assim, as moléculas mais promissoras seriam os monómeros alifáticos lineares difuncionais e trifuncionais ou éteres ramificados trifuncionais (Ebeuele et al., 1991b, Ebeuele et al., 1993, Ebeuele et al., 1991a).

Assim, surge o interesse de testar as poliaminas lineares na síntese de resinas UF na tentativa de diminuir a densidade de reticulação de um polímero para aplicação na produção de painéis de cortiça.

Da pesquisa bibliográfica, verificou-se que os compostos mais promissores para modificar a resina são os compostos de nome comercial “Jeffamine” produzidos pela empresa Huntsman.

Jeffaminas

As Jeffaminas são poliéteraminas que contêm grupos amino primários ligados na extremidade de um esqueleto de poliéter sendo este constituído por óxidos de propileno, óxidos de etileno ou pela mistura de ambos. A família das poliéteraminas é constituída por mono, di e tri

aminas (Figuras 8a, 8b e 8c, respetivamente) que sofrem reações típicas deste tipo de compostos. A realização destas reações poderá conferir maior flexibilidade e tenacidade bem como menor viscosidade. A vasta gama de pesos moleculares e de funcionalidades dos grupos amino, o tipo de unidade de repetição e a sua distribuição, pode proporcionar características como a flexibilidade na produção de novos compostos ou misturas (Huntsman, 2012).

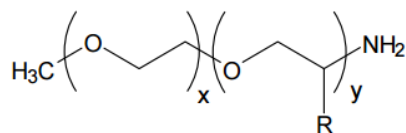


Figura 8a- Estrutura representativa de uma monoamina.

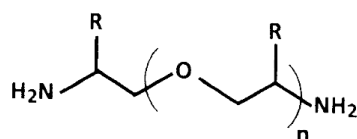


Figura 8b-Estrutura representativa de uma diamina.

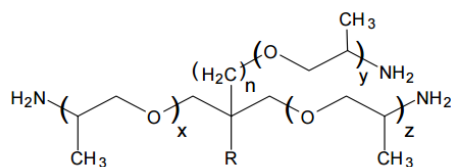


Figura 8c- Estrutura representativa de uma triamina.

De acordo com a literatura e a informação disponibilizada pela Huntsman, os compostos mais promissores para modificar as resinas de base formaldeído, bem como as suas principais propriedades encontram-se apresentadas na Tabela 1 (Huntsman, 2012, Huntsman, 2010, Huntsman, 2007a, Huntsman, 2007c, Huntsman, 2008c, Huntsman, 2007b, Huntsman, 2009, Huntsman, 2011, Huntsman, 2008b, Huntsman, 2008a).

Estas aminas são particularmente importantes na produção de revestimento de poliureia, aplicações em resinas epóxi como agentes de cura e formulações de pigmentos (Huntsman, 2012).

Tabela 1-Propriedades dos monómeros lineares.

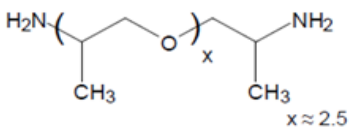
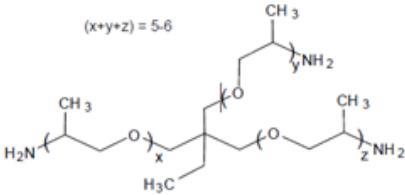

Composto Linear	Estrutura Química	pH	T _{eb} / T _{flash}	Características	Propriedades	Aplicações
Jeffamina D230		11,7	260/ 121 °C	Amina difuncional, esqueleto constituído por oxipropileno como unidade de repetição. Incolor a amarelo pálido a temperaturas superiores a 60 °C.	Possui baixa viscosidade, baixa pressão de vapor e é miscível em uma grande variedade de solventes incluindo a água.	Agente de cura em resinas epóxi, reage com ácidos carboxílicos para formar hot-melts, utilizado em reações com isocianatos e para produção de sais quando se juntam com tensoativos.
Jeffamina T403		11,6	-/ 218,5 °C	Amina trifuncional, com esqueleto constituído por oxipropileno como unidade de repetição. Composto incolor a amarelo pálido com temperatura superior a 60 °C.	Este composto é miscível numa grande variedade de solvente incluindo a água.	Este composto atua como agente de cura de resinas epóxi e como agente anti flacidez para poliuretanos.
Jeffamina EDR148		11,6	246/ 129 °C	Amina difuncional simétrica, incolor e mais reativa que as restantes Jeffaminas. Composto incolor a amarelo pálido com temperatura superior a 60 °C.	Cura à temperatura ambiente e possui excelente resistência ao choque térmico em resinas epóxi curadas.	Agente de cura de resinas epóxi e na produção de poliamidas funciona como monómero.

Tabela 1 (continuação) - Propriedades dos monómeros lineares.

Composto Linear	Estrutura Química	pH	Teb/ Tflash	Características	Propriedades	Aplicações
Jeffamina ED600	<p>$y = 9, (x+z) = 3,6$</p>	11,7	-/ 160°C	Poliéterdiamina alifática derivada de um óxido de polietilenoglicol com propileno. Poderá sofrer descoloração a temperaturas superiores a 60°C.	Elevada flexibilidade do poliéter, hidroflicidade e biocompatibilidade do PEG. Este composto é miscível em uma grande variedade de solventes incluindo a água.	Utilizada para modificar poliamidas para aumentar a hidroflicidade. Preparação de produtos e revestimentos biocompatíveis. Preparação de hidrogéis com isocianatos.
Jeffamina ED900	<p>$y = 12,5, (x+z) = 6$</p>	11,4	-/ 174°C	Poliéterdiamina alifática derivada de um óxido de polietilenoglicol com propileno. Poderá sofrer descoloração a temperaturas superiores a 60°C.	Elevada hidroflicidade, flexibilidade e biocompatibilidade conferida pela cadeia de PEG. Este composto é miscível em uma grande variedade de solventes incluindo a água.	Utilizada para modificar poliamidas para aumentar a hidroflicidade. Preparação de produtos e revestimentos biocompatíveis. Preparação de hidrogéis com isocianatos.
Jeffamina ED2003	<p>$y = 39, (x+z) = 6$</p>	11,2	-/ 260°C	Poliéteramina derivada de um PEG com tampão de óxido de propileno. É um sólido ceroso à temperatura ambiente.	Solúvel em água.	Atua como agente antiestático e modificador epóxi. Utilizado em tratamento de têxteis, em revestimentos à base de água e em polímeros hidrofílicos.

3 Descrição Técnica

3.1 Seleção do composto linear

O primeiro desafio do presente trabalho passou pela escolha do composto linear com terminações amino a utilizar para a síntese de resinas UF. Os principais critérios de seleção foram a presença de grupos terminais amino, a massa molecular baixa a moderada, a existência na literatura de alguma informação sobre a reação entre o composto e as resinas amino e de evidências de que a sua utilização flexibilizaria a resina.

Os compostos escolhidos foram a Jeffamina D230 uma vez que possui um tamanho molecular idêntico aos monómeros presentes na síntese da UF produzidas pela EuroResinas-Indústrias Químicas S.A., a Jeffamina ED600, a Jeffamina ED900 e a Jeffamina ED2003 uma vez que se pretende testar, numa fase posterior, a sua adição no processo de síntese da resina que tenha obtido resultados mais promissores, aquando a reação com a Jeffamina D230.

Dos compostos escolhidos predomina a difuncionalidade, daí a presença da letra D no nome comercial do composto. A nomenclatura ED advém dessa mesma regra adicionando o facto de predominar um esqueleto molecular de polietilenoglicol, PEG (Huntsman, 2012).

A escolha das moléculas a utilizar em detrimento dos restantes compostos deveu-se ao seu baixo peso molecular e ramificações bastante reduzidas quer a nível de tamanho quer em número e a elevada solubilidade em água. A Jeffamina EDR148 é um composto bastante reativo, identificado pela letra R, o que poderia levar a que a reação ocorresse de forma descontrolada podendo existir um aumento da viscosidade para valores incomportáveis, podendo ser necessário interromper a reação (Williams, 2002, Huntsman, 2007b, Huntsman, 2009).

3.2 Processo de síntese da resina amino-formaldeído flexível

O segundo desafio encontrado para a síntese de resinas modificadas com segmentos lineares foi escolher qual o processo de síntese de resinas a aplicar.

Tradicionalmente, o processo de síntese das resinas UF está dividido em 2 fases: a metilolação básica e a condensação ácida. A primeira fase consiste na adição de ureia ao formaldeído previamente adicionado ao reator. Esta etapa ocorre a cerca de 60 °C e um pH entre 7-7,5. Com estas condições, garante-se a formação de derivados de ureia, as chamadas metilolureias, sem que ocorra a condensação das mesmas, Figura 3 (Paiva, 2010).

A formação de grupos metilóis consiste na adição de uma, duas ou três moléculas de formaldeído a uma molécula de ureia, formando também produtos secundários como acetais, hemiacetais e produtos da reação de esterificação. O facto desta reação ser reversível faz com que ocorra a emissão de formaldeído e torna a resina pouco resistente à hidrólise (Paiva, 2010).

Na etapa da condensação ocorre o crescimento do polímero a partir da reação das metilolureias, ureias e formaldeído. Esta fase ocorre a uma temperatura entre os 80 e os 90 °C com um pH entre 4 e 6. A formação das pontes metileno, Figura 4a, e metileno-éter, Figura 4b, depende das condições a que a reação está a ocorrer sendo as pontes metileno favorecidas pelas temperaturas elevadas e pH's ácidos enquanto as metileno-éter irão ocorrer preferencialmente a temperaturas baixas e pH's alcalinos. A reação termina quando se atinge a viscosidade desejada modificando o valor do pH para valores ligeiramente básicos (Paiva, 2010).

Numa terceira etapa é adicionada ureia para diminuir a razão molar F/U para valores entre 1,00-1,15.

Numa primeira abordagem, a síntese de resinas modificadas com segmentos lineares teria como base o processo de produção de resinas UF realizadas pela EuroResinas-Indústrias Químicas S.A., contudo estudos preliminares mostraram que não seria promissor adotar uma síntese já conhecida dada a exigência de conhecimento do que acontecia em cada etapa com cada reagente. Optou-se assim por produzir uma resina constituída unicamente por monómeros lineares, de modo a verificar qual a flexibilidade máxima que este, Jeffamina D230, poderia dar a uma resina de base formaldeído.

A síntese inicia-se com a reação de metilolação devido ao ataque nucleofílico dos azotos presentes no composto linear ao carbono existente no formaldeído dando origem aos grupos metilol. Devido à elevada reatividade destes compostos, poderá ocorrer a produção de mono, di, tri e tetra metiloljeffamina, Figura 9.

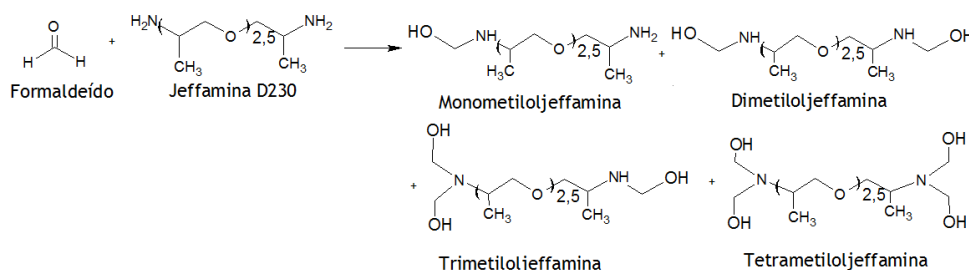


Figura 9- Mecanismo proposto de reação de metilolação formando mono, di, tri e tetra metiloljeffaminas.

Após esta etapa ocorre a reação de condensação formando pontes metileno, quando uma molécula de metiloljeffamina reage com uma molécula de Jeffamina, Figura 10a, e pontes metileno-éter, quando duas moléculas de metiloljeffamina reagem entre si, Figura 10b.

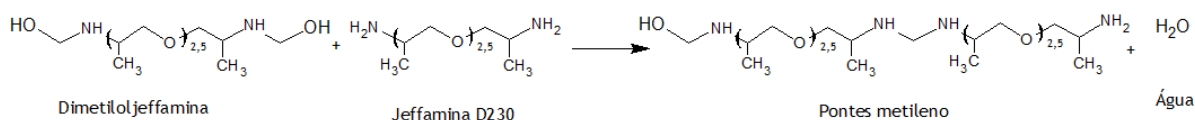


Figura 10a- Mecanismo proposto da reação de condensação através da formação de pontes metileno.

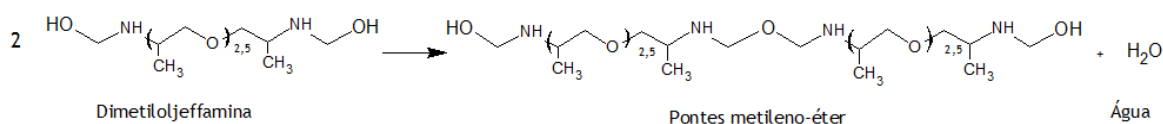


Figura 10b- Mecanismo proposto da reação de condensação através da formação de pontes metileno-éter.

De modo a aumentar a reticulação da resina, adicionou-se ureia à formulação. Esta ureia foi adicionada de duas maneiras: previamente metilolada, Figura 3, ocorrendo a reação entre as mono, di e tri metilolureias e um monômero linear, Figuras 11 e 12, ou a ureia sem nenhuma pré-reação.

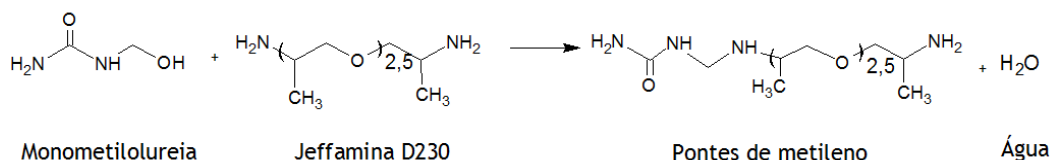


Figura 11- Mecanismo proposto da reação de condensação através da formação de pontes metileno.

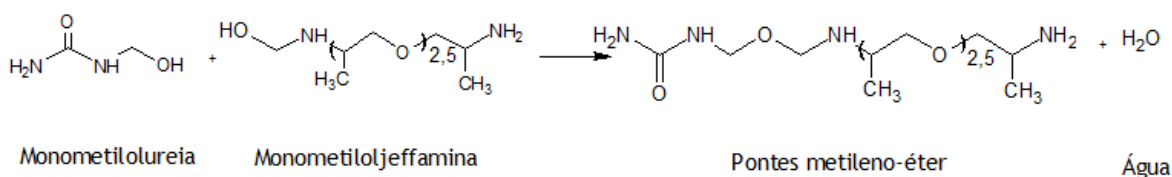


Figura 12- Mecanismo proposto da reação de condensação através da formação de pontes metileno-éter.

As resinas modificadas foram produzidas segundo o esquema processual representado na Figura 13. De notar que a adição de água ocorre de modo a diminuir a viscosidade da resina, com posterior homogeneização durante 20 min a 50 min.

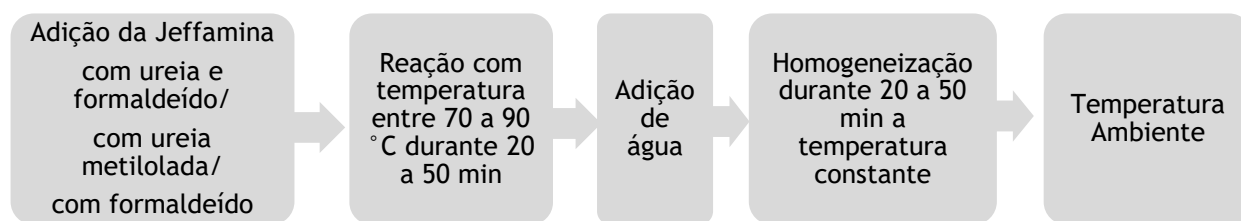


Figura 13- Esquema simplificado do processo de produção de resinas com Jeffamina.

3.3 Caracterização das resinas

Após a realização de cada síntese, as resinas foram sujeitas a uma série de análises físico-químicas antes de aplicação na produção de painéis de cortiça.

3.3.1 Viscosidade

A viscosidade é a medida do atrito interno de um fluido. Esta, em materiais poliméricos, é afetada por vários fatores como a temperatura, pressão, características intrínsecas aos monómeros e à estrutura do próprio polímero e a adição de cargas ou aditivos auxiliares.

Este parâmetro poderá por em risco a aplicabilidade da resina na produção dos painéis uma vez que condiciona a homogeneidade do painel produzido, levando a desequilíbrios de adesivo-substrato. A medição da viscosidade realizou-se com o auxílio de um viscosímetro *Brookfield*, spindle 62, a uma temperatura de 25 °C.

3.3.2 pH

O pH é uma grandeza físico-química que representa o potencial hidrogénico, sendo calculado a partir da concentração de iões hidrogénio, H^+ , numa solução. A partir do valor do pH descobre-se o grau de acidez ou basicidade/alcalinidade dessa mesma solução.

Este é um parâmetro importante para a síntese de diversas resinas assim como para a medição da estabilidade da resina. Para a sua determinação, utilizou-se um elétrodo combinado de vidro.

3.3.3 Teor de Sólidos

Para realizar a determinação do teor em sólidos experimentais colocam-se 2 g de resina que numa estufa a 120 °C durante 3 h até obter massa constante. Este ensaio fará com que ocorra

a evaporação dos compostos voláteis obtendo apenas a massa sólida correspondente da resina.

3.3.4 Estabilidade da Resina

A estabilidade da resina é um indicativo do seu tempo de vida útil. Cada resina é periodicamente submetida a um teste de viscosidade e pH a 25 °C de modo a conseguir verificar qual a sua longevidade.

3.3.5 Produção e avaliação de filmes de resina

Para a produção de filmes de resina foram utilizados moldes de teflon de diâmetro 5 cm onde são adicionadas 5 g de resina. Este é colocado numa estufa ventilada durante 12 h a uma temperatura de 80 °C. Seguidamente, as condições da estufa foram alteradas para 120 °C durante 3 h de modo a garantir que toda a água presente na resina evapore. No final o filme é retirado da estufa e deixado arrefecer durante 3 h à temperatura ambiente.

Para proceder à sua análise, o filme é desmoldado e são avaliadas, sensorialmente, algumas características como a flexibilidade, pegajosidade, resistência à dobra e elasticidade.

O ensaio de resistência à dobra consiste num teste em que o filme é dobrado em 180° e no qual se verifica a ocorrência de fratura, Figura 14. A elasticidade é medida fazendo uma pequena força extensiva de tração avaliando a recuperação do filme à sua forma original.



Figura 14-Filme em processo de arrefecimento à esquerda e filme em ensaio de resistência à dobra à direita.

3.3.6 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Quando as moléculas absorvem energia atingem um estado excitado. A absorção de radiação infravermelha corresponde a variações de energia da ordem de 2-10 kcal·mol⁻¹. Neste intervalo de energia estão abrangidas as frequências de distensão e de flexão das ligações na maioria das moléculas covalentes, uma vez que, as frequências da radiação igualam as

frequências naturais de vibração da molécula e a energia irá aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações moleculares (Santos, 2013).

O método de análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, mais conhecido por FTIR, baseia-se na absorção de radiação infravermelha por parte das moléculas constituintes de um material, sofrendo uma variação do estado vibracional. A zona do espectro eletromagnético que é característica da radiação infravermelha situa-se entre os comprimentos de onda de 2,5 μm e de 25 μm , o que corresponde a um número de onda entre 4000 a 400 cm^{-1} (Martins, 2014).

Os espectros apresentados foram obtidos num espectrofotómetro Vertex 70 Bruker, utilizando 64 scans, número de onda entre 4000 e 500 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

3.3.7 Ressonância Magnética Nuclear

A ressonância magnética nuclear, RMN, é um método espectroscópico que nos dá informações sobre o número de diferentes tipos de átomos numa molécula. O método de ressonância magnética nuclear de carbono 13, ^{13}C RMN, é uma metodologia de mais difícil deteção devido à baixa abundância do isótopo 13 do elemento carbono e o momento magnético do ^{13}C ser também baixo, cerca de 6000 vezes inferior devido aos átomos de H.

As análises de RMN, foram realizadas no CEMUP, Centro de Materiais da Universidade do Porto, num Espectrómetro Digital de Ressonância Magnética Nuclear Bruker Avance III 400 MHz, 9.4 Tesla, utilizando 3200 scans e um tempo de aquisição de 10 h (CEMUP, 2010).

As amostras são preparadas em fase líquida com a utilização de água e dimetilsulfóxido como solventes deuterados em que a amostra terá que ser completamente solúvel no solvente escolhido. Estas são colocadas em tubos de quartzo, compatíveis com a frequência do equipamento e com diâmetro de 5 mm. A quantidade de amostra utilizada é de 40 mg para análises de ^{13}C , no entanto, vai depender da sensibilidade, abundância isotópica, núcleo a observar, da sensibilidade do aparelho, frequência do espectrómetro, e do tipo de análise pretendida (CEMUP, 2010).

3.3.8 ABES

O ABES, *Automated Bonding Evaluation System* é um método avaliação da "cura mecânica" de uma resina, ou seja, esta técnica monitoriza a força de união coesiva a partir de um ensaio de cisalhamento com uma área de teste de 60 a 100 mm^2 com condições de pressão, temperatura e tempo de prensagem, ajustadas. Trata-se de um ensaio destrutivo fornecendo apenas um ponto de dados por teste realizado (Costa et al., 2014).

Devido ao facto de todas as condições de ensaio poderem ser adaptadas ao tipo de adesivo, o ABES é um aparelho adequado para a determinação da resistência ao cisalhamento em função de uma vasta gama de variáveis como o tipo de resina, do catalisador utilizado, da carga da resina, da temperatura de cura do adesivo em estudo, do tempo de ensaio e do substrato, entre outros (Costa et al., 2014).

Os ensaios foram realizados no Departamento de Engenharia de Madeiras pertencente à Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu do Instituto Politécnico de Viseu, IPV. Em cada teste são realizados 26 ensaios num intervalo de tempo de 0 a 600 s a 110 e 150 °C, seguido de arrefecimento do provete até atingir a temperatura ambiente. Cada provete é constituído por duas tiras de madeira de faia com 0,5 mm de espessura, 20 mm de largura e 117 mm de comprimento, condicionadas a 25 °C e 65 % de humidade relativa. A cada provete são adicionados 6 mg de resina não catalisada.

Os resultados apresentados na Tabela 4 são a média de 8 pontos que constituem o patamar existente na representação gráfica de ABES, Anexo 1.

3.4 Produção de Painéis de Aglomerado de Cortiça

A primeira etapa na produção de painéis de cortiça é a encolagem. Nesta etapa dá-se a mistura manual dos grânulos de cortiça, Figura 15, com dimensões entre 0,5 e 1,0 mm, com o adesivo de modo a obter um painel uniforme, coeso e com uma quantidade de resina sólida em 100 gramas de cortiça, Fx, de 6.

Após este processo, a cortiça encolada é distribuída uniformemente num molde, Figura 15, e posteriormente é colocado numa prensa de pratos quentes a 150 °C e a uma pressão de 12 bar durante 5 min de modo a garantir a cura completa da resina. No final são arrefecidos até à temperatura ambiente mantendo a pressão de prensagem. Os painéis produzidos deverão ter as dimensões 450 x 250 x 2 mm.

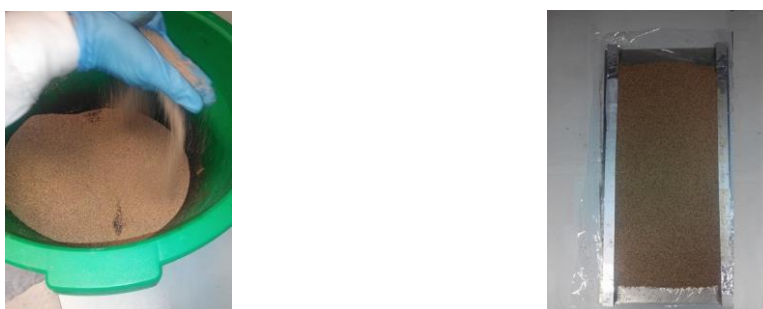


Figura 15- Processo de encolagem e colchão de cortiça para prensagem à esquerda e à direita, respetivamente.

Todos os painéis produzidos têm um Fx de 6, excetuando os painéis em que esta característica está a ser analisada.

3.5 Caracterização dos Painéis de Aglomerado de Cortiça

A caracterização dos painéis de aglomerado de cortiça produzidos é realizada após estes serem colocados numa câmara climática, até atingir massa constante, a uma temperatura de 23 °C e uma humidade de 50 % durante 48 h, segundo a Norma Portuguesa NP ISO 7322 2015.

3.5.1 Resistência à tração longitudinal

Estes ensaios foram realizados num dispositivo MultiTest-d combinado dinamómetros digitais BFG 1000N da Mecmesin para assegurar resultados reprodutíveis e exatos, Figura 16.

A realização destes ensaios consiste na colocação do provete entre as amarras do equipamento de tração, onde será fixado e posteriormente puxado a uma velocidade de 300 mm·min⁻¹ até que ocorra a rutura do provete de cortiça (ISO, 2015).

Os ensaios são realizados segundo a norma NP ISO 7322 2015.

Os resultados apresentados para o ensaio de tração são a média de 3 ensaios realizados para cada painel, Anexo 2.



Figura 16- Equipamento de tração.

3.5.2 Flexibilidade

O teste da flexibilidade consiste no ensaio em que o provete de painel de cortiça é enrolado em volta de um instrumento denominado mandril, Figura 17 (ASTM, 2003). Este é constituído por anéis de diferentes diâmetros. O objetivo é registar qual o menor tamanho de anel sobre o qual o provete pode ser dobrado sem fratura do mesmo.

Os ensaios são realizados segundo a norma ASTM F147-87 2003.



Figura 17- Mandril.

As dimensões do mandril encontram-se apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2- Dimensões do Mandril.

Designação	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15	F16
Diâmetro/ mm	3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	33	36	39	42	45	48

3.5.3 Teste de Água em Ebulição

O teste de água em ebulição consiste em colocar provetes, com dimensões 5 x 5 cm, em um recipiente com água a ferver durante 3 h (ISO, 2015). No final do ensaio os provetes são removidos do recipiente e é realizada uma análise visual. Este ensaio foi realizado segundo a norma NP ISO 7322 2015.

3.5.4 Massa Volúmica

A massa volúmica dos painéis de cortiça é calculada medindo a dimensão (comprimento x largura x espessura) de um provete e a sua massa, Equação 4.

$$\rho = \frac{m}{c \times l \times e} \times 10^6 \quad (1)$$

Sendo, ρ a massa volúmica do painel, em $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$;

c , l e e são comprimento, largura e espessura, respetivamente, do provete em mm;

m é a massa do provete de cortiça em g.

3.5.5 Microscopia Eletrónica de Varrimento

A técnica de microscopia eletrónica de varrimento (SEM do inglês *Scanning Electron Microscopy*) utiliza feixes de eletrões que interagem com a amostra produzindo sinais capazes de criar uma imagem. Com este método é possível obter informações sobre a topografia superficial e a composição da amostra.

Neste ensaio são analisados os provetes de cortiça, após o ensaio de tração, de modo a conseguir verificar se a quebra do provete ocorreu pela cortiça ou pela resina. Para realizar a análise das amostras, estas são colocadas num suporte com fita de carbono condutor e são posteriormente revestidas com uma camada condutora de ouro e paládio por pulverização. Os ensaios foram realizados no equipamento Phenom XL que contém como principais características a ampliação ótica de luz entre 3-16 x, ampliação ótica de eletrões entre 80-100000 x, uma resolução inferior a 14 nm, sendo a altura e o tamanho de amostra máximo de 65 mm e 36 x 12 mm, respetivamente.

3.4.5 Potencial de Emissão de Formaldeído

O teor de formaldeído existente nos painéis de aglomerado de cortiça foi determinado pelo método do perforador, descrito na Norma Portuguesa NP EN 120 2002.

Este método consiste na extração do formaldeído dos painéis com a utilização de tolueno em ebulição, sendo transferido para água destilada. Seguidamente, determina-se o teor em formaldeído da solução aquosa por espectrofotometria pelo método da acetilacetona.

4 Resultados e Discussão

Antes de apresentar os resultados obtidos, segue-se a descrição de cada fase de comparação entre resinas:

- **Fase 1:** Mistura de uma resina industrial com o monómero linear.
- **Fase 2:** Comparação entre resinas sem adição de ureia, com adição de ureia e com a adição de ureia metilolada. Nesta fase estudou-se a influência que a adição da ureia poderá ter na flexibilidade da resina e nas características do painel de cortiça.
- **Fase 3:** Estudo da adição de diferentes quantidades de ureia metilolada (RM F/U_2) na síntese da resina. A adição do pré-condensado foi realizada de modo a garantir que o polímero formado seria constituído pelos três monómeros: formaldeído, ureia e Jeffamina.
- **Fase 4:** Comparação de resinas com diferentes RM F/U. Estudo da adição de diferentes quantidades de ureia.
- **Fase 5:** Comparação de resinas com diferentes RM F/(NH₂)₂. Nesta fase estudou-se a adição de diferentes quantidades de monómero linear.

Para além disto nesta fase estudou-se ainda:

- Produção de painéis de cortiça com diferentes Fx da Resina 9. Devido ao facto desta resina ser bastante promissora, realizou-se o estudo da quantidade de resina ótima necessária, num painel de cortiça, para obter a flexibilidade desejada.
- Adição de diferentes percentagens de ureia metilolada no momento da cura da Resina 9, com cortiça. Esta fase surgiu do facto da Resina 9 possuir um filme de resina não solidificado na totalidade. Assim, a adição de diferentes quantidades de ureia metilolada iria promover, em diferentes graus, a reticulação da resina, aquando o processo de prensagem e cura do painel de cortiça.
- **Fase 6:** Estudo da adição de diferentes quantidades de ureia metilolada (RM F/U_1) na síntese da resina. Este estudo difere da Fase 3 apenas na razão molar do pré-condensado produzido. A escolha deste valor de razão molar deveu-se ao facto da Resina 9 ser considerada a resina mais promissora, tendo esta a razão molar RM F/U_1. Assim, verificar-se-ia se a adição da ureia metilolada iria beneficiar a flexibilidade do painel de cortiça.
- **Fase 7:** Estudo da adição de monómeros lineares com diferentes pesos moleculares. Esta adição teve como objetivo verificar como é que o tamanho molecular poderia influenciar a flexibilidade do painel de cortiça. As resinas produzidas têm como

monómero linear: Jeffamina D230 na Resina 9, Jeffamina ED600 na Resina 25, Jeffamine ED900 na Resina 12 e Jeffamina ED2003 na Resina 27.

4.1 Fase 1: Mistura de uma resina industrial com o monómero linear

Para conseguir verificar qual a influência que a adição de um monómero linear poderia ter numa resina MUF industrial produzida pela EuroResinas-Industria Química S.A., adicionou-se diferentes quantidades de Jeffamina D230 à resina para produzir filmes. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3- Resultados da flexibilidade dos filmes de resina industrial com diferentes adições de Jeffamina D230.

% Jeffamina D230	Classificação do filme
10	Filme rígido e quebradiço
20	Filme rígido e quebradiço
30	Filme rígido e quebradiço
40	Filme rígido e quebradiço
50	Filme rígido e quebradiço
60	Filme maleável mas incapaz de dobrar 180°
70	Filme pegajoso e maleável
80	Massa de elevada viscosidade, não formou um filme consistente
90	Massa de elevada viscosidade, não formou um filme consistente

Após a análise dos resultados obtidos com os filmes, produziu-se um painel de cortiça com a adição de 70 % de Jeffamina D230 e 30 % de uma resina MUF industrial.

No ponto de vista do mandril, verificou-se uma pequena fratura a F7, 21 mm, nos três ensaios realizados. A nível de tração obteve-se um valor de $2,5 \times 10^3$ kPa, sendo este superior ao exigido pela APCOR, Associação Portuguesa da Cortiça, $0,2 \times 10^3$ kPa. Assim, verifica-se que a adição apenas de monómeros lineares não é suficiente para produzir uma resina e um painel com as propriedades pretendidas.

Por esse motivo, foram produzidas resinas com a adição dos monómeros lineares na sua constituição. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Tabela 4. As razões molares apresentadas de F/U variam entre 2 e 7 em que $RM\ F/U_1 < RM\ F/U_2 < RM\ F/U_3$. As razões molares de $F/(NH_2)_2$ variam entre 1 e 1,5 em que $RM\ F/(NH_2)_2_1 < RM\ F/(NH_2)_2_2 < RM\ F/(NH_2)_2_3 < RM\ F/(NH_2)_2_4$.

Tabela 4-Propriedades das resinas e dos painéis produzidos.

Fase	Resina	RM F/U	RM F/(NH ₂) ₂	Sólidos/ %	Viscosidade/ mPa·s	pH	Tensão de rutura/ x 10 ³ kPa	Mandril	Água ebulição	Tensão de rutura por ABES a 110 °C/ MPa	Tensão de rutura por ABES a 150 °C/ MPa	Densidade painel/ kg·m ⁻³
2	3	-	RM F/(NH ₂) _{2_2}	52,0	8600	^b	2,63 ± 0,25	F4/F4/F5	OK	2,25 ± 0,34	2,40 ± 0,21	646
	5	RM F/U_2	RM F/(NH ₂) _{2_2}	63,0	7400	^b	2,97 ± 0,24	F5/F5/F6	OK	1,50 ± 0,43	1,44 ± 0,24	546
	15	RM F/U_2	RM F/(NH ₂) _{2_2}	51,4	400	12,0	2,30 ± 0,37	F5/F5/F4	OK	2,62 ± 0,17	2,24 ± 0,09	617
3 ^e	20	RM F/U_2	RM F/(NH ₂) _{2_1}	35,8	160	11,8	3,50 ± 0,17	F6/F6/F6	OK	2,04 ± 0,22	1,95 ± 0,12	629
	16	RM F/U_2	RM F/(NH ₂) _{2_3}	48,6	430	12,0	2,50 ± 0,05	F5/F5/F5	OK	2,55 ± 0,05	2,15 ± 0,12	659
	18 ^c	RM F/U_2	RM F/(NH ₂) _{2_4}	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	19	RM F/U_1	RM F/(NH ₂) _{2_2}	60,6	170	11,6	3,00 ± 0,14	F6/F5/F5	OK	2,80 ± 0,17	3,58 ± 0,18	603
	8	RM F/U_2	RM F/(NH ₂) _{2_2}	48,3	220	11,6	3,33 ± 0,09	F5/F6/F6	OK	2,55 ± 0,14	2,57 ± 0,20	686
	4	RM F/U_3	RM F/(NH ₂) _{2_2}	63,0	7400	^b	3,00 ± 0,00	F5/F6/F5	OK	1,29 ± 0,38	0,96 ± 0,19	633
5 ^d	9	RM F/U_1	RM F/(NH ₂) _{2_1}	46,2	80	11,7	3,17 ± 0,05	F3/F4/F4	OK	2,48 ± 0,37	2,08 ± 0,09	689
6	21	RM F/U_1	RM F/(NH ₂) _{2_1}	54,8	580	12,2	3,87 ± 0,46	F5/F5/F5	OK	2,02 ± 0,20	2,05 ± 0,14	641
	22	RM F/U_1	RM F/(NH ₂) _{2_2}	58,9	1235	12,0	2,73 ± 0,05	F5/F5/F4	OK	3,59 ± 0,26	3,80 ± 0,37	549
	23	RM F/U_1	RM F/(NH ₂) _{2_3}	61,9	2005	^b	2,70 ± 0,14	F5/F6/F5	OK	4,13 ± 0,61	4,08 ± 0,85	618
	24 ^c	RM F/U_1	RM F/(NH ₂) _{2_4}	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7 ^a	25	RM F/U_1	RM F/(NH ₂) _{2_1}	47,0	38	12,1	3,10 ± 0,16	F4/F4/F4	OK	1,36 ± 0,30	2,51 ± 0,28	521
	12	RM F/U_1	RM F/(NH ₂) _{2_1}	69,6	290	12,3	2,47 ± 0,41	F3/F3/F3	OK	1,01 ± 0,36	1,40 ± 0,21	683
	27	RM F/U_1	RM F/(NH ₂) _{2_1}	47,8	115	12,0	2,17 ± 0,29	F5/F6/F6	NOT OK	1,45 ± 0,12	2,38 ± 0,15	632

^a A Resina 9, apresentada na Fase 5, faz também parte desta fase.

^b O pH não foi medido devido à viscosidade ser superior 2000 mPa·s.

^c A resina gelificou ao ser produzida.

^d A Resina 19, apresentada na Fase 4, faz igualmente parte desta fase.

^e A Resina 15, apresentada na Fase 2 pertence também a esta fase.

4.2 Fase 2: Comparação de resinas com a mesma RM F/U e RM F/(NH₂)₂ - sem ureia, com ureia, com ureia metilolada

De modo a conseguir verificar qual a influência da ureia nas sínteses com a adição de monómeros lineares, realizaram-se três resinas: Resina 3 - sem qualquer adição de ureia, Resina 5 - com adição de ureia e a Resina 15 - em que a ureia adicionada está previamente metilolada. Para que as proporções de monómeros não influenciem os resultados finais, foram mantidas constantes a razão molar de formaldeído e grupos amino presentes na ureia, assim como, a razão molar de formaldeído e grupos amino totais existentes no processo de síntese.

A ureia metilolada é um pré-condensado produzido a partir da reação de ureia com formaldeído de modo a produzir metilolureias que posteriormente serão utilizadas na síntese de resinas.

As viscosidades obtidas no final da síntese, para as Resinas 3 e 5, são bastantes elevadas, Tabela 4, isto deve-se ao facto de não ter sido adicionada água ao longo do processo.

Na Figura 18 estão representados os resultados obtidos dos ensaios realizados aos painéis de cortiça. De notar que os valores referentes ao mandril apresentados seguidamente pertencem à designação do aro em questão.

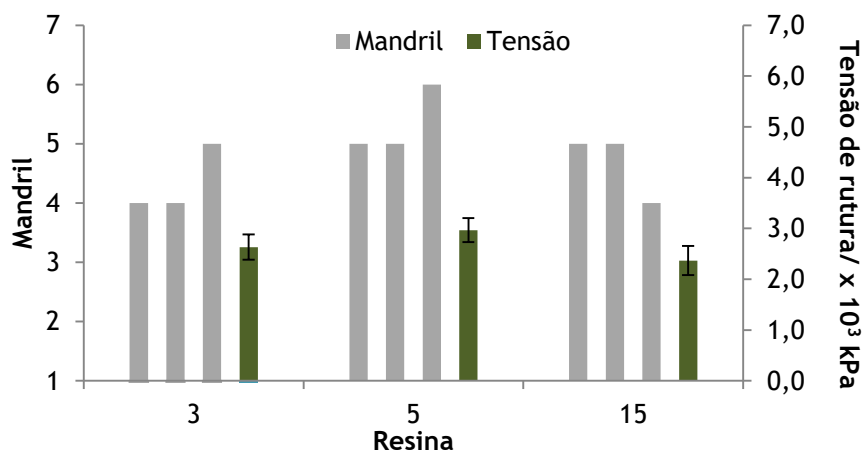


Figura 18- Resultados de tensão de rutura e mandril nos painéis de cortiça produzidos com as Resinas 3, sem ureia, Resina 5, com ureia, e Resina 15, com ureia previamente metilolada.

Tendo em conta os resultados obtidos é possível verificar que, quando se adiciona a ureia, o mandril obtido é superior ao alcançado quando não existe ureia na formulação da resina. Isto deve-se ao facto de, quando não existe ureia, o polímero produzido é unicamente constituído por Jeffamina e formaldeído, ou seja, existe apenas polímero formado por monómeros lineares e, conseqüentemente, possui menor reticulação. Quando a ureia adicionada está

previamente metilolada, os monómeros lineares irão reagir com o pré-condensado produzindo um polímero constituído pelos três monómeros, existindo uma menor linearidade do polímero obtido. Quando a ureia é adicionada à síntese da resina, a Jeffamina, como é a amina mais reativa, irá reagir mais rapidamente com o formaldeído adicionado. Assim, no início a reação mais provável será entre a Jeffamina e o formaldeído enquanto que a ureia irá dissolvendo-se na água presente na solução de formaldeído que irá ajudar a que a reação da Jeffamina seja mais lenta e controlável processualmente.

No ponto de vista da tensão de rutura, não se verifica nenhuma evolução com a adição da ureia. De notar que todos os resultados obtidos para este teste são superiores ao valor que, segundo a APCOR (Gil, 2015), é o necessário para produzir rolos de aglomerado de cortiça para revestimento de parede, 200 kPa. A tensão de rutura medida por ABES para as resinas produzidas, Tabela 4, varia de 2,25 para 1,50 MPa com a adição de ureia na resina, sendo que o maior valor obtido ocorre quando a ureia está previamente metilolada, uma vez que a adição dos metilóis no polímero aumenta a densidade de reticulação.

4.3 Fase 3: Estudo da adição de diferentes quantidades de ureia metilolada de RM F/U_2 na síntese da resina

De modo a conseguir verificar a influência da razão molar de formaldeído grupos amino no final da síntese, realizaram-se as Resinas 20, 15, 16 e 18 de razões molares RM F/(NH₂)₂_1, RM F/(NH₂)₂_2, RM F/(NH₂)₂_3 e RM F/(NH₂)₂_4, respetivamente. Na Tabela 4 estão representados os resultados obtidos para as diferentes resinas. A resina produzida com razão molar RM F/(NH₂)₂_4, Resina 18, gelificou durante o processo de síntese, ou seja, não foi possível obter resultados para a mesma. De notar que RM F/(NH₂)₂_1 < RM F/(NH₂)₂_2 < RM F/(NH₂)₂_3.

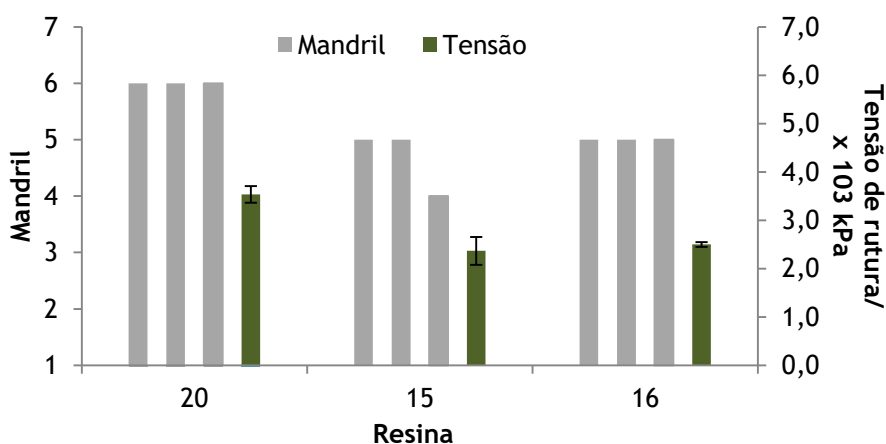


Figura 19- Resultados de tensão de rutura e mandril nos painéis de cortiça produzidos com as Resinas 20, 15 e 16.

Com os resultados apresentados na Figura 19, é possível verificar que a evolução do mandril com o aumento da razão molar não é significativa, nas razões testadas, nos painéis de cortiça produzidos. Na madeira, após a realização dos ensaios de ABES, a 110 e 150 °C, Tabela 4, pôde-se observar que existe um aumento da força de união coesiva de 2,0 para 2,6 MPa quando se aumentava a razão molar de $F/(NH_2)_2$. Isto deve-se ao facto de, aumentando esta razão, diminui a quantidade de Jeffamina utilizada e a resina apresenta menor linearidade do polímero formado. Assim existirá maior reticulação polimérica e maior tensão de rutura medida por ABES.

4.4 Fase 4: Comparação resinas com diferentes RM F/U mantendo a RM de $F/(NH_2)_2$ constante - adição de maior ou menor quantidade de ureia

De modo a conseguir verificar a influência da adição de ureia, realizaram-se três resinas com diferentes razões molares de formaldeído/ ureia, sendo elas a Resina 19, de RM F/U_1, Resina 8, de RM F/U_2 e Resina 4 com RM F/U_3. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Tabela 4 e os valores alcançados para os painéis de cortiça encontram-se apresentados na Figura 20. De notar que a $RM\ F/U_1 < RM\ F/U_2 < RM\ F/U_3$.

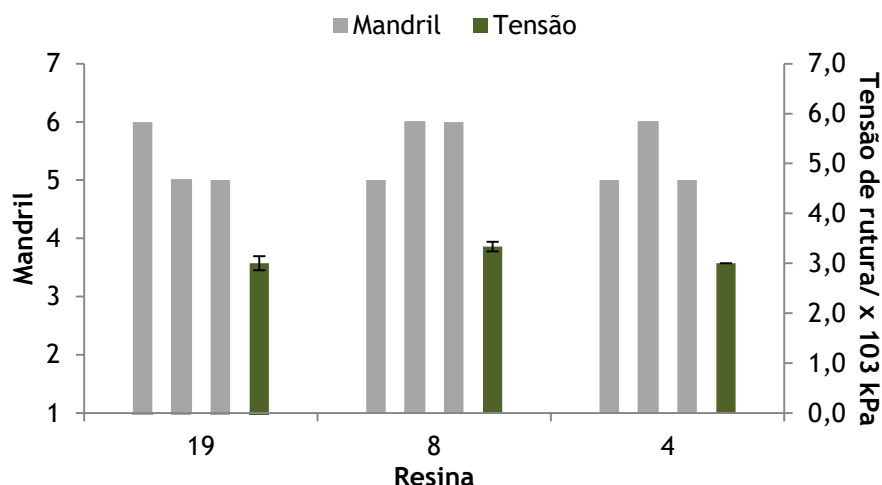


Figura 20-Representação gráfica da tensão de rutura e do mandril para as Resinas 19, 8 e 4.

Após a análise dos resultados obtidos é possível notar que não existe uma evolução significativa quer a nível de flexibilidade, quer a nível de tensão de rutura.

Na madeira, a tensão de rutura medida por ABES varia de 2,80 MPa para a resina de menor razão molar de F/U para 1,29 MPa para a Resina 4, de maior razão molar. Isto ocorre uma vez que o adesivo que possui maior razão molar será o que detém menor quantidade de ureia, por

esse motivo, existirá uma menor densidade de reticulação existindo maior linearidade do polímero produzido. Esta evolução é visível nas duas temperaturas nas quais foram efetuados os ensaios de ABES.

4.5 Fase 5: Comparação resinas com diferentes RM $F/(NH_2)_2$ - adição de maior ou menor quantidade de monómero linear

Uma vez que aumentar a quantidade de ureia não melhorou as características dos painéis de cortiça, optou-se por fazer sínteses com diferentes quantidades de monómero linear de modo a verificar a influência desta nas propriedades dos painéis de cortiça. Por esse motivo, realizou-se a Resina 9, com razão molar $F/(NH_2)_2_1$ e a Resina 19 com a razão molar de $F/(NH_2)_2_2$. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Tabela 4, sendo a razão molar $F/(NH_2)_2_1$ menor que a razão molar $F/(NH_2)_2_2$.

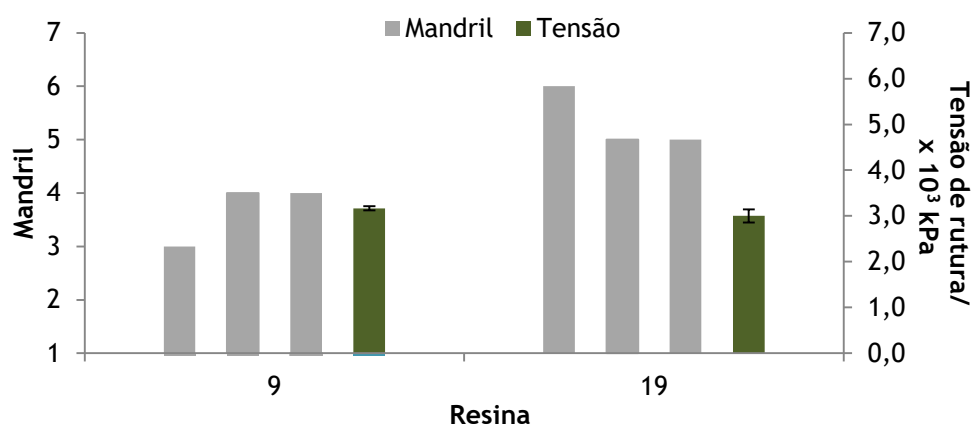


Figura 21- Representação gráfica dos resultados obtidos dos painéis de cortiça com as Resinas 9 e 19.

Analisando os resultados obtidos, Figura 21, é possível verificar que quando o valor de razão molar $F/(NH_2)_2$ é menor, Resina 9, o painel de cortiça torna-se mais flexível devido à menor densidade de reticulação do painel obtendo assim um valor de mandril inferior. A nível de tensão de rutura, verifica-se que existe uma similaridade nos resultados obtidos sendo que os valores são superiores ao exigido pela APCOR.

Verificando os resultados de ABES, Tabela 4, é possível notar que, quando a razão molar da resina produzida é superior, a força coesiva obtida no ABES aumenta. Isto deve-se à diminuição da quantidade de monómero linear, o que leva ao aumento da densidade de reticulação do polímero presente no adesivo.

4.5.1 Estudo da produção de painéis de cortiça com diferentes quantidades, Fx, de Resina 9

Nesta etapa foram produzidos 10 painéis com diferentes quantidades de resina, tendo o Fx variado de 1 a 10. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Figura 22.

O painel com Fx de 1 foi o único que não conseguiu terminar o ensaio de água em ebulição, tendo-se desfeito na totalidade ao longo do mesmo. Isto deve-se ao facto da quantidade de resina presente neste painel ser bastante reduzida existindo pouco adesivo na composição do painel e consequentemente o painel torna-se menos coeso.

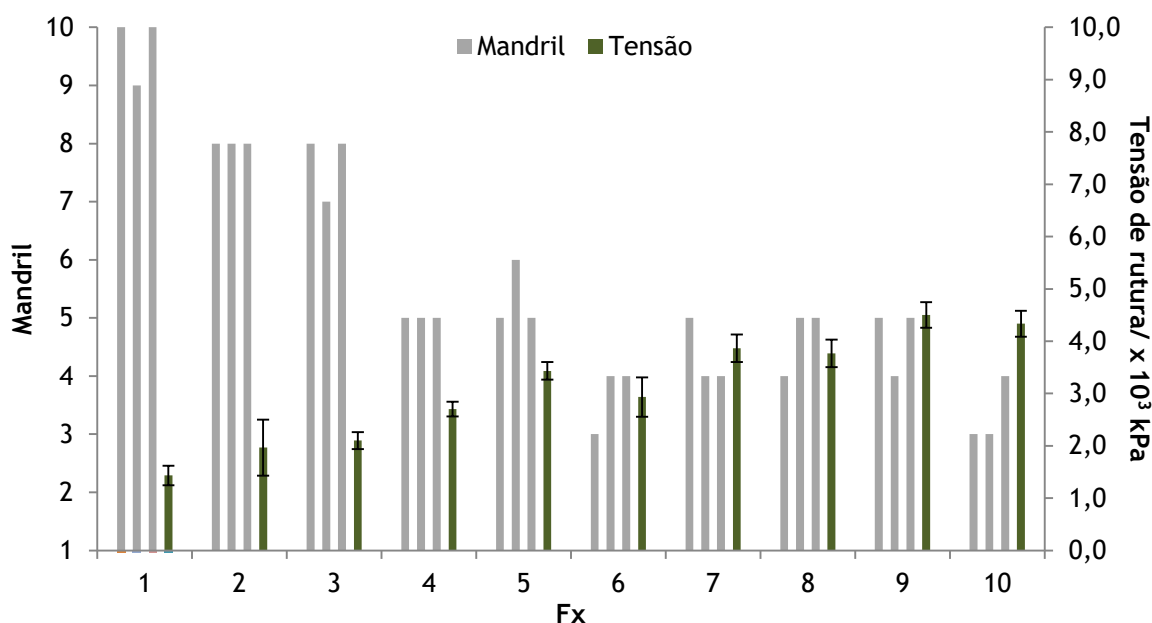


Figura 22-Representação gráfica dos resultados obtidos para os painéis de cortiça com diferentes Fx, encolados com a Resina 9.

Na Figura 22 é possível verificar que o aumento do Fx faz com que exista uma diminuição do mandril, ou seja, o painel aumenta a sua flexibilidade. Esta tendência é visível até ao Fx de 6, após o qual se verifica um aumento do mandril. Isto deve-se ao facto de, para Fx inferiores a 6, existir pouca quantidade de resina a ligar os grânulos de cortiça, existindo menor coesão entre eles levando a que o painel sofra rutura antes de atingir a flexão pretendida. Para os painéis de cortiça com um Fx superior a 6, ocorre um ligeiro aumento do mandril o que poderá dever-se ao excesso de resina que poderá prejudicar a flexibilidade natural dos grânulos de cortiça. Para além disso, a adição desta quantidade superior de adesivo tornar-se-ia economicamente inviável devido ao aumento do custo de produção o que, a nível industrial, não é o desejado.

No ponto de vista da tração de rutura, é possível verificar que existe um aumento progressivo desta com o aumento da quantidade de resina, como seria de esperar, uma vez que aumenta

a quantidade de ligações inter-granulares. Assim, o Fx de 6 e de 10 são os que oferecem melhor compromisso entre a resistência e a flexibilidade do painel. O Fx de 6 será, no ponto de vista económico, o mais apelativo uma vez que a adição de menor quantidade de adesivo irá diminuir os custos inerentes do painel.

De modo a verificar como ocorre o corte da secção transversal dos provetes de cortiça, aquando o ensaio de tração, realizaram-se diferentes ensaios de SEM, com painéis com diferentes Fx. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Figura 23.

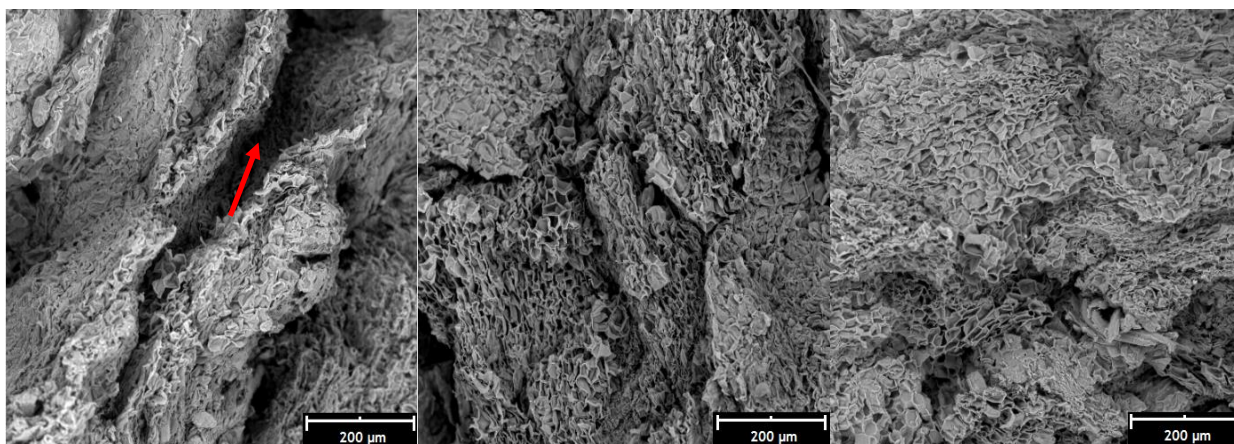


Figura 23- Imagens SEM da interface de rutura de painéis de cortiça de Fx de 1, 6 e 10 (da esquerda para a direita) após ensaio de tração: (ampliação de 350x).

Na Figura 23 é possível verificar que, para o menor Fx, existe uma maior deformação e separação inter-granular. Isto deve-se à diminuída quantidade de resina entre a interface e os grânulos de cortiça, levando a uma menor coesão do painel e permitindo o seu maior afastamento e deformação. Esta deformação presente no painel com Fx=1, assinalado a vermelho, não ocorre nos restantes Fx observados em microscopia, uma vez que a quantidade de resina já é suficiente para obter um painel totalmente coeso e resistente.

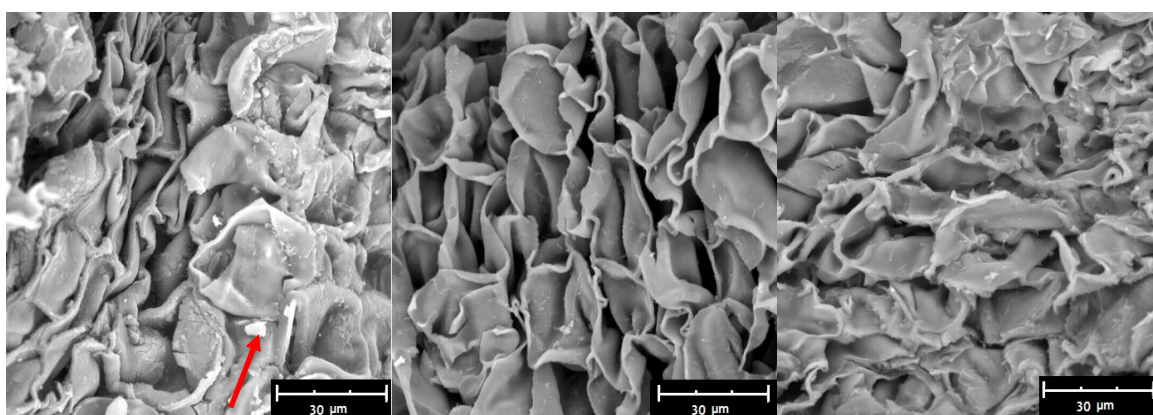


Figura 24- Imagens SEM da interface de rutura de painéis de cortiça de Fx de 1, 6 e 10 (da esquerda para a direita) após ensaio de tração: (ampliação de 2500x).

Na Figura 24 é possível observar alguns interstícios entre grânulos de cortiça. Nestes, e devido ao facto de se visualizarem alguns aglomerados que pudessem indicar a presença de resina, realizaram-se alguns testes de EDS (do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*), de modo a conseguir identificar a presença do adesivo no painel de cortiça, a partir da deteção do elemento azoto, presente nos monómeros constituintes da resina. O mesmo não foi possível detetar o que leva a concluir que as diferentes morfologias observadas e presentes na Figura 24, assinalados a vermelho, poderão advir do processo de trituração para a produção dos grânulos constituintes do painel de cortiça. As restantes imagens de SEM obtidas, com ampliação de 6500 x encontra-se apresentado no Anexo 3.

4.5.2 Estudo da Resina 9 com diferentes percentagens de ureia metilolada no momento da cura dos painéis de cortiça

Devido ao facto do filme de resina não solidificar, demonstrando que o polímero não tinha pontos suficientes de reticulação, foram adicionadas diferentes quantidades de ureia metilolada, com RM F/U_2 de modo a promover a reticulação da resina aquando a produção de painéis de cortiça. Assim, as quantidades de pré-condensado adicionadas e as referentes razões molares obtidas, encontram-se apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5- Percentagens e razões molares dos painéis produzidos com diferentes quantidades de ureia metilolada.

% Ureia metilolada	0	5	10	15	20	25	30	40	50
RM F/(NH ₂) ₂	1,00	1,15	1,37	1,56	1,74	1,93	2,11	2,48	2,85

Realizando os ensaios aos diferentes painéis, os resultados obtidos encontram-se na Figura 25.

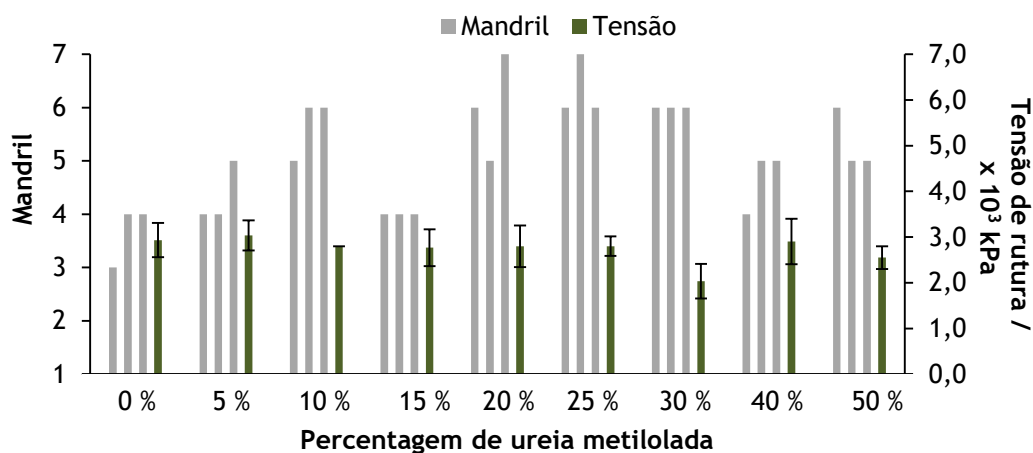


Figura 25-Resultados obtidos para os ensaios de mandril e tração dos painéis de cortiça com a adição de diferentes percentagens de ureia metilolada.

Na Figura 25 nota-se que até uma percentagem de 10 % de ureia metilolada existe um aumento do mandril, sendo o painel mais flexível o que não possui qualquer adição do pré-condensado. Isto poderá deve-se ao facto de, como observado em estudos preliminares, existir reticulação entre a molécula de Jeffamina e a cortiça.

Quando se adicionou quantidades de ureia metilolada superior a 20 %, o efeito da reticulação da resina é superior ao da reticulação da Jeffamina com a cortiça. Como o aumento da reticulação a resina torna-se mais rígida e conseqüentemente faz com que aumente o valor do mandril.

A adição de 15 % de ureia metilolada tornou o painel de cortiça tão flexível como o painel sem adição deste tipo de pré-condensado. Com esta adição, poderá ter ocorrido o balanço entre a interação resina/cortiça e a própria reticulação da resina, fazendo com que estes dois efeitos no painel conseguissem aproximar-se do resultado pretendido.

4.6 Fase 6: Estudo da adição de diferentes quantidades de ureia metilolada de RM F/U_1 na síntese da resina

Uma vez que a Resina 9, que é até ao momento a mais promissora, possui razão molar de F/U_1, optou-se por produzir um pré-condensado com a mesma razão molar de modo a conseguir perceber se a adição desta ureia metilolada poderia melhorar a flexibilidade dos painéis de cortiça. Assim, foram produzidas as Resinas 21, 22, 23 e 24 de razão molar $F/(NH_2)_{2_1}$, $F/(NH_2)_{2_2}$, $F/(NH_2)_{2_3}$ e $F/(NH_2)_{2_4}$, respetivamente, sendo a razão molar $F/(NH_2)_{2_1} < F/(NH_2)_{2_2} < F/(NH_2)_{2_3} < F/(NH_2)_{2_4}$. Os resultados obtidos para as resinas encontram-se na Tabela 4 e os resultados dos ensaios aos painéis de cortiça encontram-se na Figura 26. De notar que a Resina 24 não se encontra representada uma vez que foi impossível terminar o seu processo de síntese.

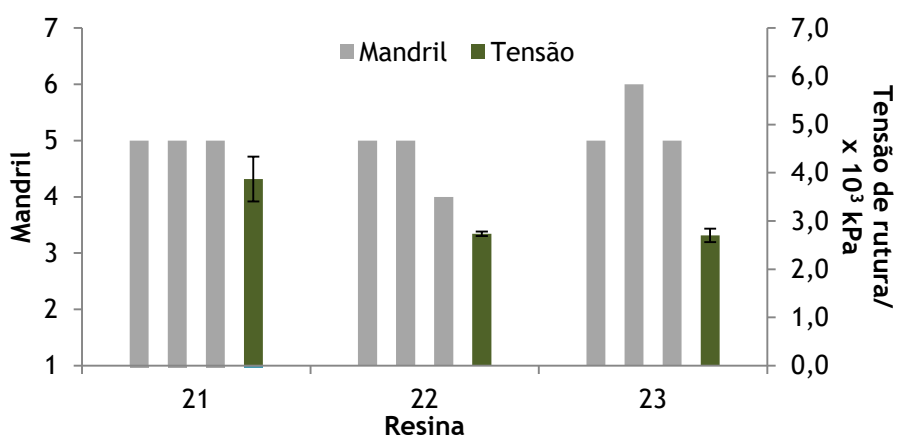


Figura 26-Representação gráfica dos resultados obtidos para os painéis de cortiça das Resinas 21, 22 e 23.

Como foi possível verificar na Secção 4.3 a adição de um pré-condensado na síntese das resinas não demonstra evolução com o aumento da razão molar, sendo as resinas produzidas com ureia metilolada menos flexíveis do que as com ureia.

Como foi referido nas secções anteriores, a adição de uma menor quantidade de monómero linear leva a um aumento da reticulação dos polímeros constituintes do adesivo. Isto é visível nos resultados obtidos em ABES que, quando se aumenta a razão molar de $F/(NH_2)_2$ obtém-se uma força coesiva maior.

4.7 Fase 7: Estudo da adição de Jeffaminas com diferentes pesos moleculares

De modo a conseguir perceber como é que o peso molecular dos monómeros lineares poderá influenciar a flexibilidade da resina e consequentemente do painel de cortiça, realizou-se a síntese de resinas com Jeffaminas de maior peso molecular. Este estudo contempla a Resina 9, produzida com a utilização da Jeffamina D230, a Resina 25, com a adição de Jeffamina ED600, a Resina 12, contendo a Jeffamina ED900 e por último a Resina 27 com a adição de Jeffamina ED2003. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Tabela 4.

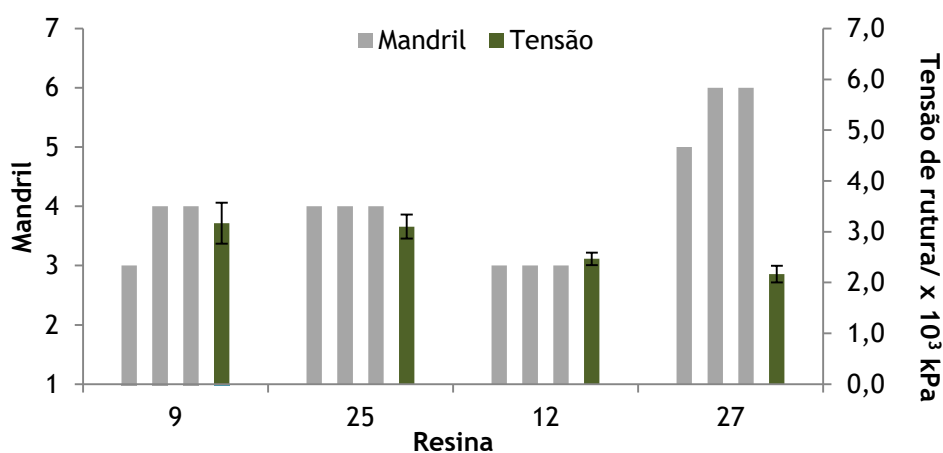


Figura 27- Resultados obtidos para a análise do mandril e da tensão de rutura das Resinas 9 com Jeffamina D230, Resina 25 com Jeffamina ED600, Resina 12 com Jeffamina ED 900 e Resina 27 com Jeffamina ED2003.

Na Figura 27 percebe-se que existe uma diminuição da tensão de rutura com o aumento do peso molecular. Isto deve-se ao facto destes terem um comprimento efetivo maior levando a que exista uma menor densidade de reticulação, por volume de amostra, e consequentemente menor tensão de rutura. Do ponto de vista do mandril, existe um decréscimo do seu valor em função da menor densidade de reticulação por volume de

amostra. Entre a resina com monómero linear de $230 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ esta diferença não é significativa. Na resina com Jeffamina ED900 verifica-se a existência de menor densidade de reticulação devido ao aumento do tamanho do monómero linear, promovendo a flexibilidade do painel de cortiça. Assim, o tamanho ótimo poderá encontra-se entre os $600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e os $900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ou entre os $900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e os $2003 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pois a partir deste último o mandril é bastante superior. Isto acontece pois os pontos de reticulação encontram-se afastados devido ao comprimento da cadeia linear fazendo com que o polímero produzido não consiga ser consistente.

Numa tentativa de melhorar as propriedades dos painéis, foram produzidos painéis com as resinas sintetizadas com monómeros de diferentes pesos moleculares com a adição de 15 % de ureia metilolada. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 28.

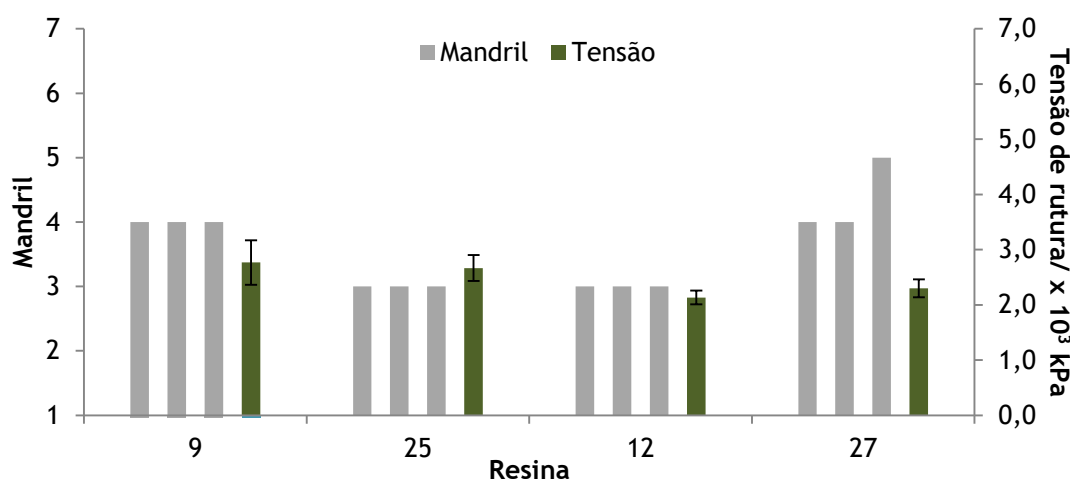


Figura 28- Representação gráfica dos resultados obtidos para os painéis de cortiça da mistura das Resinas 9 com Jeffamina D230, Resina 25 com Jeffamina ED600, Resina 12 com Jeffamina ED900 e Resina 27 com Jeffamina ED2003, com 15 % de ureia metilolada.

Pode concluir-se também que com a adição da ureia metilolada não existiu variação dos resultados de mandril para a resina com peso molecular entre $230 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ melhorando nos valores de mandril para o peso molecular $2003 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ de 6, Figura 27, para 4, Figura 28, devido ao aumento da reticulação do polímero produzido. Assim, os trabalhos futuros passarão por testar a variação de Fx e da adição de ureia metilolada para cada uma destas resinas.

4.8 FTIR

De modo a conseguir perceber como ocorre a reação entre os monómeros e quais as semelhanças entre as resinas, foi utilizada a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier dos filmes produzidos. Os espectros obtidos para as Resinas 3, sem

ureia, Resina 5, com a adição de ureia, e Resina 15 com a ureia metilolada foram inseridos na Figura 29 de modo a que seja possível verificar as principais diferenças entre elas. Nesta foram identificados os principais picos sendo que os valores apresentados correspondem aos números de onda em cm^{-1} .

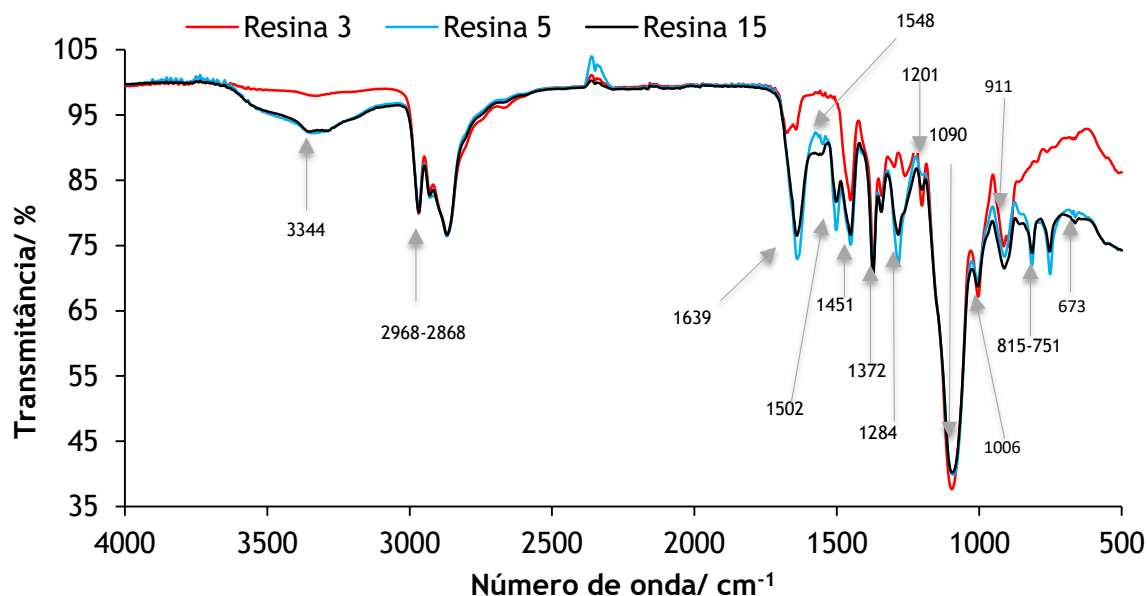


Figura 29- Espectro de FTIR de resinas com Jeffamina D230: sem adição de ureia, Resina 3, com adição de ureia, Resina 5 e com a adição de ureia previamente metilolada, Resina 15.

De modo a analisar pormenorizadamente os picos e as bandas existentes no espectro de FTIR, identificou-se os números de onda, estando a sua análise apresentada seguidamente.

3344 cm^{-1}

Nesta zona existe uma banda larga, característica dos grupos $-\text{NH}_2$ em distensão e $-\text{OH}$, para os compostos alifáticos. É possível verificar que, a Resina 3 possui um pico com menor intensidade neste intervalo. Isto deve-se ao facto desta resina ser a única que não possui ureia na sua composição (Wu et al., 2016, Carvalho, 1999). As restantes resinas contêm uma banda mais intensa devido à possibilidade de existir ureia livre na sua composição.

2968-2868 cm^{-1}

Neste intervalo de número de onda é possível verificar a existência de grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2-$ em compostos alifáticos. De notar que existe uma sobreposição destes picos devido ao facto das resinas serem sintetizadas com o mesmo composto linear (Erden et al., 2016).

1639 cm^{-1}

Neste pico é possível verificar a existência do estiramento do grupo carbonilo, $\text{C}=\text{O}$ presente nas ligações $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ (Carvalho, 1999). Neste intervalo é também detetada a presença dos

grupos C=N, presentes nas iminas. Uma vez que a Resina 3 não possui ureia na sua formulação, o pico existente neste intervalo deverá advir da formação de iminas a partir da reação entre o formaldeído e a Jeffamina, Figura 30. Para as restantes resinas, 5 e 15, este pico estará sobreposto pela existência do grupo C=O presente na ureia e seus derivados.

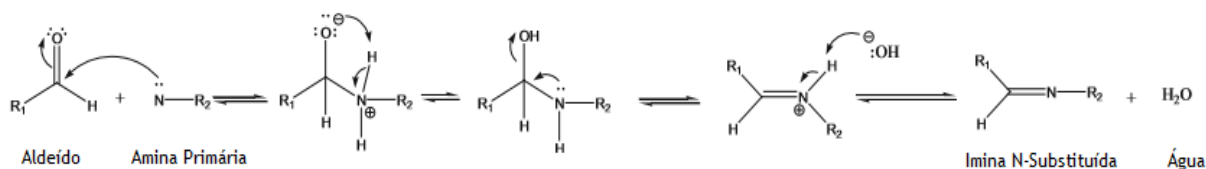


Figura 30-Mecanismo de reação para a formação de uma imina. Adaptado de (Erden et al., 2016).

1600-1530 cm^{-1}

Nesta zona está localizada uma banda de ligações C-N presentes em -CO-NH-. A Resina 3 é a única que não possui nenhum pico neste intervalo uma vez que não possui ureia na sua composição (Wu et al., 2016).

Na zona de 1502 cm^{-1} podemos encontrar as aminas secundárias, presentes nas resinas com ureia na sua composição. (Jada, 1988).

1451 cm^{-1} e 1372 cm^{-1}

Os picos seguintes pertencem aos grupos -CH alifáticos sendo o pico a 1451 cm^{-1} característico dos grupos -CH₂- e o pico a 1372 cm^{-1} pertence ao grupo -CH₃, presente nos grupos metilo isolados da molécula de Jeffamina D230.

1090 cm^{-1}

O pico presente de $1240-1070 \text{ cm}^{-1}$ é característico das ligações C-O-C dos éteres. Estas ocorrem entre dois grupos metilol em que, a cada carbono, está ligado a um azoto (Samaržija-Jovanović et al., 2010). Este pico é constituído pelas ligações existentes na molécula de Jeffamina mas também das ligações metileno-éter que se formam ao longo da reação.

A 1006 cm^{-1} verifica-se a ligação C-O presente nos grupos metilol e nas mono e dimetilolureias (Jada, 1988). A 911 cm^{-1} verifica-se a vibração assimétrica do C-O em CH₂-OH assim como a agitação do NH nas aminas primárias e secundárias (Samaržija-Jovanović et al., 2010). No intervalo de $815-751 \text{ cm}^{-1}$ encontram-se as ligações C-N presentes nas pontes metileno, -NH-CH₂-NH-. A 658 cm^{-1} é visível a flexão das ligações CH.

De notar que as principais diferenças entre o espetro da Resina 3 e os restantes ocorrem devido à ausência da ureia na sua composição, alterando o tipo de ligações existentes.

Na Figura 31 estão representados os espectros das resinas com monómeros lineares de diferentes pesos moleculares. Estas são em tudo semelhantes às que foram identificadas e analisadas na Figura 30. Por esse motivo, apenas as bandas onde existam variações significativas serão analisadas.

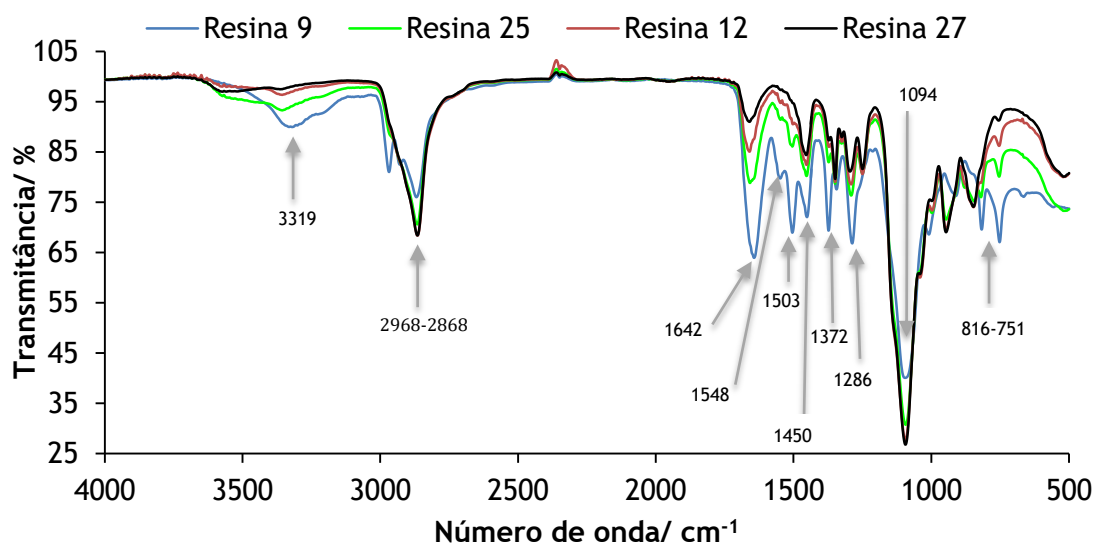


Figura 31- Espectro de FTIR com a adição de: Jeffamina D230, Resina 9, Jeffamina ED600, Resina 25, Jeffamina D900, Resina 12 e Jeffamina ED2003, Resina 27.

O número de onda de 3319 cm^{-1} corresponde a uma banda larga característica dos grupos -NH_2 . De notar que a Resina 9, que possui o monómero linear de menor peso molecular, é a que possui este intervalo mais intenso, uma vez que a quantidade de ureia por volume de amostra será mais significativa, pelo mesmo motivo se verifica uma maior intensidade do pico a 1642 cm^{-1} , característico dos grupos C=O e do grupo C=N , a 1548 cm^{-1} e a 1503 cm^{-1} onde existem as ligações C-N presentes em -CO-NH- e as ligações das aminas primárias dos grupos metilol, respetivamente. Estes dois intervalos, para as Resinas 12 e 27, tornam-se bastante reduzidas devido à diminuição da quantidade de ureia por volume de amostra.

De $2990\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ é possível verificar a existência de grupos -CH_3 e $\text{-CH}_2\text{-}$ em compostos alifáticos. Neste caso, a resina com o menor monómero linear será a que possuirá menor intensidade nos picos desta zona. O pico presente a 1094 cm^{-1} é característico das ligações C-O-C dos éteres. Este é constituído pelas ligações existentes nos monómeros lineares mas também das ligações metileno-éter que se formam ao longo da reação. De notar que as moléculas de Jeffamina ED, presentes nas Resinas 25, 12 e 27 possuem na sua composição um esqueleto de PEG e, por esse motivo, maior número de ligações éter.

O espectro de FTIR da molécula de Jeffamina D230 encontra-se apresentado no Anexo 4.

4.9 RMN

Na Figura 32 encontram-se apresentados os espectros de RMN de ^{13}C das Resinas 3, 9 e 21. De notar que a Resina 3 não possui ureia sendo constituída unicamente por formaldeído e Jeffamina D230, a Resina 9 é constituída pelos três monómeros: formaldeído, Jeffamina D230 e ureia de razão molar RM F/U₁ e RM F/(NH₂)₂₁. A Resina 21 é igualmente constituída pelos monómeros referidos anteriormente sendo que ureia foi previamente metilolada e as razões molares são iguais às da Resina 9.

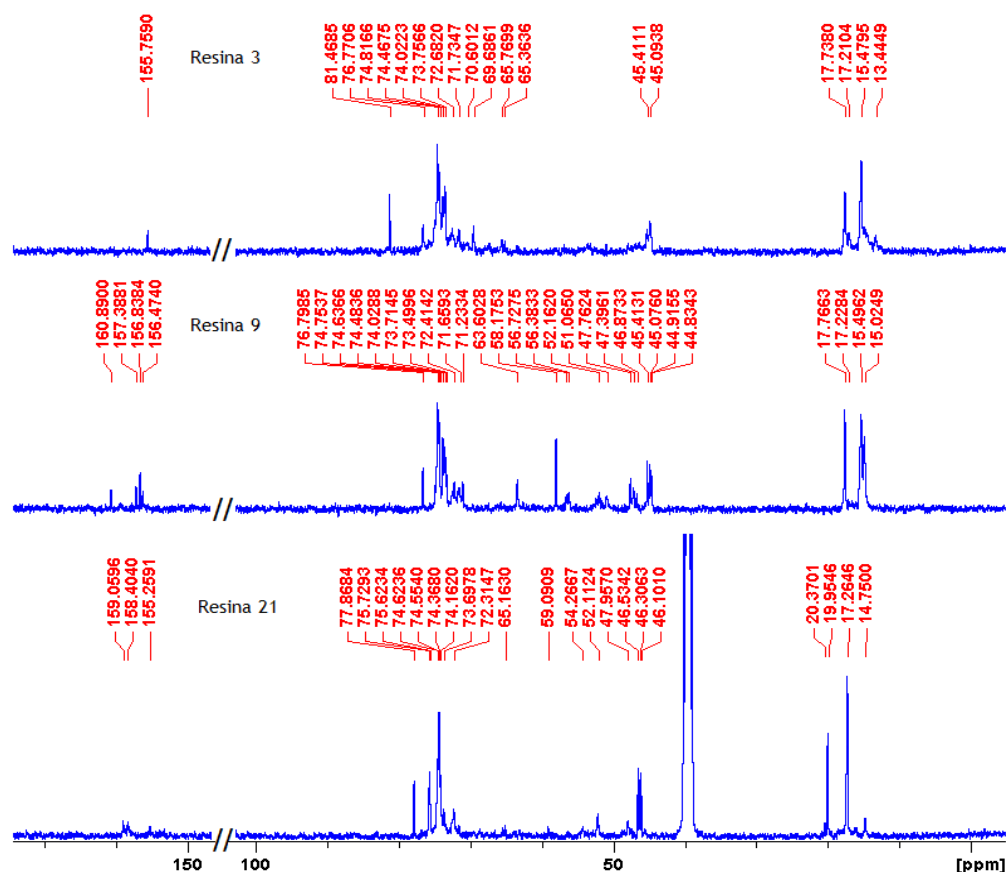


Figura 32- Espectros RMN de ^{13}C das Resinas 3, 9 e 21, respetivamente, de cima para baixo.

As amostras da Resina 3 e 9 foram preparadas com a utilização de água deuterada, enquanto a amostra da Resina 21 foi produzida utilizando dimetilsulfóxido deuterado, devido à precipitação da resina aquando a dissolução da mesma em água. Assim, os picos apresentados no espectro da Resina 21 no intervalo de 37 a 41 ppm pertencem ao solvente utilizado, DMSO, e por esse motivo não serão considerados.

Após uma primeira análise aos espectros apresentados na Figura 32 é possível verificar algumas diferenças significativas. A existência de picos no intervalo de 157 a 160 ppm e de 46 a 64

ppm para as Resinas 9 e 21 são as principais alterações presentes nos espectros. Estes intervalos advêm da presença de ureia e dos seus derivados, ausentes na Resina 3.

Tabela 6- Picos e intervalos de valores presentes nos espectros de RMN (Wu et al., 2016, Li et al., 2016, Heilmann et al., 1984, F.Harris et al., 1990, Christjanson et al., 2002, Cao et al., 2017).

Significado	Grupos Funcionais	δ /ppm	Resina 3		Resina 9		Resina 21	
			δ /ppm	Razão picos	δ /ppm	Razão picos	δ /ppm	Razão picos
Ureia livre	NH_2CONH_2	160	-	-	160,89	0,05	-	-
Ureia mono substituída	$-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$	158	-	-	-	-	159,06	0,10
Ureia di e tri substituída	$-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$	157	-	-	157,39	0,05	158,40	0,12
Iminas	$=\text{C}=\text{N}-$	155-156	155,76	0,08	156,84 156,47	0,11 0,08	155,26	0,05
Éter	$-\text{N}(\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	79-81	81,47	0,20	-	-	-	-
Grupo monometilol	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{NH}-$	64-66	65,77 65,37	0,80 0,51	63,60	0,21	65,16	0,03
Grupo dimetilol	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{N}(-\text{CH}_2-\text{OH})-$	71-72	71,73 72,68	0,12 0,17	71,23 71,66 72,41	0,15 0,16 0,18	72,31	0,12
Pontes metileno-éter I	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}-$	68-70	69,69	0,15	-	-	-	-
Pontes metileno-éter II	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2)-$	53-56	-	-	56,73 56,38	0,09 0,11	54,27	0,06
Pontes metileno I	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-$	46-48	-	-	47,76 47,40 46,87	0,13 0,15 0,04	47,96 46,53 46,31	0,12 0,13 0,15
Pontes metileno II	$-\text{N}(\text{CH}_2)-\text{CH}_2-\text{NH}-$	52-55	-	-	52,16	0,24	52,11	0,19
Éter da Jeffamina	$-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-$	71-77	73,76	0,53	73,50	0,18	73,70	0,13
			74,02	0,46	73,71	0,41	74,16	0,37
			74,47	0,75	74,03	0,43	74,37	0,63
			74,82	0,72	74,48	0,43	74,55	0,37
			76,77	0,20	74,63	0,36	74,62	0,63
					74,75	0,57	75,62	0,22
		76,80	0,18	75,73	0,28			
				77,87	0,16			
Ligação CN da Jeffamina	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{NH}_2$ $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{NH}-$	44-45	45,41	0,18	45,41	0,16	46,10	0,17
			45,09	0,36	45,08	0,14		
					44,92	0,09		
				44,83	0,10			
Grupo metilo terminal da Jeffamina	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{NH}-$ $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{NH}_2$	17-18	17,74	0,60	17,77	0,56	20,37	0,04
			17,21	0,15	17,23	0,02	19,95	0,43
Grupo metilo central da Jeffamina	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{H}-\text{CH}_2-$	15	15,48 13,44	1,00 0,12	15,50 15,02	1,00 0,72	17,26 14,75	1,00 0,10

Na Tabela 6 encontram-se apresentados os deslocamentos químicos, δ , presentes nos espectros da Figura 32 e a sua correspondência com os compostos moleculares presentes. Para além disso está apresentada também a razão entre áreas dos picos normalizados pelo pico correspondente ao deslocamento químico do pico do metileno central da molécula de Jeffamina, presente em todas as resinas produzidas.

Os resultados obtidos para a Resina 9 sofreram um deslocamento face às restantes devido à utilização de um diferente solvente deuterado.

Analisando a Figura 32 e a Tabela 6 é possível notar a presença dos grupos C=O, presentes no intervalo de 160 a 157 ppm, característica da ureia e dos seus derivados. Entre 156 e 155 ppm verifica-se a existência dos grupos C=N, presentes nas iminas, comprovando assim os resultados obtidos pela análise do FTIR. Este grupo C=N é um novo tipo de ligação não existente na tradicional reação das resinas UF.

De notar que na Resina 3 predominam as pontes metileno-éter tipo I, ou seja, ligação entre duas aminas primárias, enquanto que, para as Resinas 9 e 21, verifica-se um domínio das pontes metileno-éter tipo II, indicando a ligação entre uma amina primária e uma secundária. Nas zonas das pontes metileno tipo I e II, 46-48 e 52-55 ppm, respetivamente, verifica-se a inexistência de picos para a Resina 3, indicando a ausência deste tipo de ligações para esta resina concluindo que existe predominância da reação entre grupos metilol face à reação entre um grupo metilol com uma molécula de Jeffamina.

4.10 Potencial de Emissão de Formaldeído

O resultado obtido para o painel com a Resina 12 obteve um valor de teor de formaldeído de 0,4 mg/ 100 g de painel de cortiça anidra, segundo a norma NP EN 120 2002, sendo este valor correspondente à classe E1 para painéis de derivados de madeira utilizados na construção (EN 13986). Comparando com os valores obtidos para uma MUF industrial, 4,4 mg / 100 g de painel de cortiça anidra, é possível verificar que o valor obtido é bastante inferior ao da resina industrial.

Assim, e com os resultados obtidos em FTIR e RMN, onde não é visível nenhum pico referente ao formaldeído livre, é possível concluir que não existirá, na resina analisada, uma elevada emissão de formaldeídos.

4.11 Estabilidade

No ponto de vista de estabilidade, não se verificou nenhuma evolução a nível de viscosidade e pH após o processo de síntese em todas as resinas produzidas.

Comparando com os tempos de estabilidade de uma UF, é possível confirmar que a adição de segmentos lineares irá promover a estabilidade da resina aumentando o seu tempo de vida útil que, para uma resina UF industrial, ronda os 30 dias e para a UF modificada, após 120 dias, ainda não saiu de estabilidade.

5 Conclusões

O principal objetivo desta dissertação consistiu na produção de uma resina com incorporação de segmentos lineares que possuísse propriedades de flexibilidade e as introduzisse nos painéis de cortiça produzidos, conseguindo que o painel de cortiça dobre até 6 mm, F2, começando a quebrar neste nível de mandril. O mesmo não foi atingido, conseguindo chegar aos 9 mm, F3, para a Resina 12, com adição de Jeffamina ED900 à sua formulação.

No ponto de vista de tensão de rutura todos os painéis produzidos conseguiram ultrapassar o valor de tensão recomendado pela APCOR, comprovando a resistência à tração que os adesivos conferem aos painéis de cortiça.

No teste de água em ebulição, todos os painéis conseguiram terminar o teste sem se desfazerem exceto a Resina 27. Isto deveu-se à diminuída reticulação da resina.

A nível de estabilidade, demonstrou-se que a adição de segmentos lineares aumenta significativamente o tempo de vida das resinas produzidas.

No ponto de vista do teor de formaldeído, verificou-se que este é bastante reduzido, 0,4 mg/100 g de painel de cortiça anidra, quando comparado com as resinas da mesma classe. Isto é corroborado pelo RMN e FTIR, quando nos mesmos não existe evidências de formaldeído livre nem da reversibilidade da reação.

Do estudo da quantidade de resina na produção de um painel de cortiça conclui-se que, para um Fx de 6, conseguiríamos otimizar os valores de mandril sem prejudicar a tensão de rutura, para a resina utilizando como monómero linear a Jeffamina D230.

Após a análise de FTIR, comprovou-se a ausência da ureia na Resina 3, a formação de iminas devido à desidratação da molécula de Jeffamina, corroborado pela análise de RMN que demonstrou a formação de pontes metileno e metileno-éter entre os monómeros constituintes.

6 Avaliação do Trabalho Realizado

6.1 Objetivos Realizados

Os objetivos propostos tinham como base a produção de uma resina UF com a incorporação de segmentos lineares produzindo uma resina flexível mas ao mesmo tempo resistente, transmitindo estas propriedades para os painéis de cortiça de modo a que seja possível armazená-los em forma de rolo.

6.2 Limitações e Trabalhos Futuros

A principal limitação das resinas produzidas é a elevada reatividade dos monómeros lineares. O facto de, em cada processo de síntese existir produção de grumos que acabam por desaparecer ao longo do processo é a principal limitação.

Os trabalhos futuros passarão pelo estudo mais aprofundado da resina com adição de Jeffamina ED900, a mais promissora até então. O estudo de diferentes Fx e da adição de ureia previamente metilolada aquando a formação do painel de cortiça, para os outros pesos moleculares, também serão realizados, não tendo sido concluído esse estudo por limitações de tempo.

A adição de um monómero linear pré-reagido com a ureia, denominada comercialmente por Jeffamine DU, poderá também ser uma abordagem possível.

6.3 Apreciação Final

As resinas produzidas abriram horizontes para um novo portefólio de adesivos de base formaldeído com menor grau de reticulação através da incorporação de segmentos lineares.

A comparação entre a flexibilidade das resinas produzidas pela EuroResinas-Indústrias Químicas S.A. e as obtidas no final desta dissertação demonstram que a adição dos monómeros lineares torna as resinas produzidas bastante promissoras na produção de painéis de aglomerado de cortiça.

Referências

- ADAMS, N., AVAR, G., BLANKENHEIM, H., FRIEDERICHS, W., GIERSIG, M., WEIGAND, E., HALFMANN, M., WITBERCKER, F.-W., LARIMER, D.-R., MAIER, U., MEYER-AHRENS, S., NOBLE, K.-L. & WUSSOW, H.-G. 2012. Polyurethanes. In: WILEY-VCH (ed.) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- AMORIM & IRMÃOS. 2015. *A Cortiça* [Online]. Available: <http://www.amorim.com/a-cortica/mitos-e-curiosidades/Tudo-sobre-Cortica/107/#collapse387> [Accessed 11/3/2017].
- ANGELATOS, A., BURGAR, M., DUNLOP, N. & SEPAROVIC, F. 2004. NMR structural elucidation of amino resins. *Journal of applied polymer science*, 91, 3504-3512.
- APA. 2017. *Oriented Strand Board (OSB)* [Online]. Available: <https://www.apawood.org/osb> [Accessed 24/3/2017].
- APCOR. 2010. *Sobreiro* [Online]. Available: <http://www.apcor.pt/montado/sobreiro/> [Accessed 11/3/2017].
- ASTM 2003. F147-87:Standard Teste Method for Flexibility of Non-Metallic Gasket Materials.
- BRANCO, N. F. M. 2014. *Aumento da Rentabilidade da Fábrica de Formaldeído*. IST-Universidade de Lisboa.
- CAO, M., LI, T., LIANG, J. & DU, G. 2017. The Influence of pH on the Melamine-Dimethylurea-Formaldehyde Co-Condensations: A Quantitative ¹³C-NMR Study. *Polymers*, 9, 12.
- CARVALHO, L., MAGALHÃES, F. & FERRA, J. 2012. Formaldehyde Emissions from Wood-Based Panels -Testing Methods and Industrial Perspectives. In: (EDS), C. B. C. A. F. H. L. (ed.) *Formaldehyde: Chemistry, Applications and Role in Polymerization*. Hauppauge, NY: Nova Science Publishers
- CARVALHO, L. M. H. D. 1999. *Estudo da Operação de Presagem do Aglomerado de Fibras de Média Densidade (MDF)-Prensa Descontínua de Pratos Quentes*. Universidade do Porto.
- CEMUP. 2010. *Laboratório de Análise Estrutural - LAE* [Online]. Available: <http://www.cemup.up.pt/cemup3lrnm.htm> [Accessed].
- CHRISTJANSON, P., SIIMER, K., PEHK, T. & LASN, I. 2002. Structural changes in urea-formaldehyde resins during storage *Holz als Roh- und Werkstoff*, 60, 379-384.
- CONNER, A. H. 1996. Urea-formaldehyde adhesive resins. *Polymeric materials encyclopedia*.
- CORK SOLUTIONS. 2012. *O que é a cortiça ?* [Online]. Available: <http://www.corksolutions.com/cork.php?menu=2&lang=pt> [Accessed 11/3/2017].
- COSTA, N. A., PEREIRA, J., FERRA, J., CRUZ, P., MARTINS, J., MAGALHÃES, F. D., MENDES, A. & CARVALHO, L. H. 2014. Evaluation of Bonding Performance of Amino Polymers Using ABES. *The Journal os Adhesion*, 80-88.
- EBEWEL, R. O., MYERS, G. E., RIVER, B. H. & KOUTSKY, J. A. 1991a. Polyamine-Modified Urea-Formaldehyde Resins. I. Synthesis, Structure, and Properties *Journal of Applied Polymer Science*, 47, 2997-3012.

- EBEWLE, R. O., RIVER, B. H. & MYERS, G. E. 1993. Polyamine-Modified Urea-Formaldehyde-Bonded Wood Joints.III. Fracture Toughness and Cyclic Stress and Hydrolysis Resistance. *Journal of Applied Polymer Science*, 49, 229-245.
- EBEWLE, R. O., RIVER, B. H., MYERS, G. E. & KOUTSKY, J. A. 1991b. Polyamine-Modified Urea-Formaldehyde Resins. II. Resistance to Stress Induced by Moisture Cycling of Solid Wood Joints and Particleboard. *Journal of Applied Polymer Science*, 43, 1483-1490.
- ERDEN, A., FAHANWI, A. N. & YILDIZ, U. 2016. Synthesis, characterization and swelling investigations of novel polyetheramine-based hydrogels. *Polymer Bulletin*.
- F.HARRIS, R., DEPORTER, C. D. & POTTER, R. B. 1990. Speciality Polyurethane Soft Segments.1.Synthesis and Characterization of Polyamine Oligomers Containing Backbone Urea Moieties. *Macromolecules*, 24, 2973-2980.
- FERRA, J. M. M. 2010. *Optimization of urea-formaldehyde resins for the manufacture of wood-based panels*. FEUP.
- FORTES, M. A., ROSA, M. E. & PEREIRA, H. 2004. *A Cortiça*, ISTPress.
- GIL, L. 2015. A cortiça como material de construção. In: APCOR (ed.).
- GOMES, A. 2016. *Desenvolvimento de resinas melamina-ureiaformaldeído flexíveis para a produção de painéis de aglomerado de cortiça* FEUP.
- GONÇALVES, J. F. 2014. *Caracterização das Propriedades dos Aglomerados de Cortiça para Isolamento Térmico e Acústico*. FEUP.
- HEILMANN, S. M., RASMUSSEN, J. K., KREPSKI, L. R. & II, H. K. S. 1984. Chemistry of Alkenyl Azlactones. IV. Preparation and Properties of Telechelic Acrylamides Derived from Amine-terminated Oligomers. *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, 22, 3149-3160.
- HUNTSMAN 2007a. Jeffamine D-230® Polyetheramine Technical Bulletin.
- HUNTSMAN 2007b. JEFFAMINE® EDR-148 Polyetheramine- Technical Bulletin.
- HUNTSMAN 2007c. JEFFAMINE® T-403 Polyetheramine Technical Bulletin.
- HUNTSMAN 2008a. JEFFAMINE® ED-600 Polyetheramine Technical Bulletin
- HUNTSMAN 2008b. JEFFAMINE® ED-2003 Polyetheramine Technical Bulletin
- HUNTSMAN 2008c. JEFFAMINE® T 403 Material Safety Data Sheet.
- HUNTSMAN 2009. JEFFAMINE® EDR 148- Material Safety Data Sheet.
- HUNTSMAN 2010. Jeffamine® D230- Material Safety Data Sheet.
- HUNTSMAN 2011. JEFFAMINE® ED-900 Polyetheramine Technical Bulletin.
- HUNTSMAN 2012. Jeffamine Polyetheramine-Technical Bulletin.
- IARC 2012. Chemical Agents and Related Occupations. *Human Carcinogens*. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer.
- ICS 2010. Placas de derivados de madeira para utilização na construção.Características, avaliação da conformidade e marcação.
- ISO 2015. NP ISO:7322:2015- Aglomerado composto de cortiça: Métodos de Ensaio.

- JADA, S. S. 1988. The Structure of Urea-Formaldehyde Resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 35, 1573-1592.
- LI, T., LIANG, J., CAO, M., GUO, X., XIE, X. & DU, G. 2016. Re-elucidation of the acid-catalyzed urea-formaldehyde reactions: A theoretical and ¹³C-NMR study. *Journal of Applied Polymer Science*, 133, 18.
- MARTINS, F. J. D. C. D. 2014. *Sistemas de libertação controlada de óleos essenciais: avaliação por espectroscopia de infravermelho*. FEUP.
- MEESSEN, J. H. & PETERSEN, H. 2010. Urea. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 7th ed.: Wiley_VCH.
- PAIVA, N. T. N. 2010. *Desenvolvimento de uma resina ureia-formaldeído de baixa emissão de formaldeído fortificada com melamina.*, FEUP.
- PAIVA, N. T. N. D. 2015. *Development of resins with very low formaldehyde emissions*. Tese de Doutoramento, FEUP.
- REUSS, G., DISTELDORF, W., GAMER, A. O. & HILT, A. 2000. Formaldehyde. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH.
- SAMARŽIJA-JOVANOVIĆ, S., JOVANOVIĆ, V., KONSTANTINOVIĆ, S., MARKOVIĆ, G. & MARINOVIĆ-CINCOVIC, M. 2010. Thermal behavior of modified urea-formaldehyde resins. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 104, 1159-1166.
- SANTOS, L. 2013. *QOII: Documentação de Apoio às Aulas Teóricas*, DEQ/FEUP.
- SCIENCE LAB. 2005. *Urea Material Safety Data Sheet* [Online]. Available: <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927317> [Accessed 18/3/2017].
- SHARMA, K. & PARADAKAR, M. 2010. The melamine adulteration scandal. *Food Security*, 2, 97-107.
- SILVA, S., SABINO, M., FERNANDES, E., CORRELO, V., BOESEL, L. & REIS, R. 2005. Cork: properties, capabilities and applications. *International Materials Reviews*, 50, 345-365.
- SONAE ARAUCO. 2017. Available: view-source:<https://www.sonaearauco.com/pt/> [Accessed 17/6/2017].
- SONAE INDÚSTRIA. 2010. *Raw board products* [Online]. Available: <http://www.sonaeindustria.com/page.php?ctx=1,0,123> [Accessed 24/3/2017].
- UPTEC. 2017. *Empresas- Sonae Arauco* [Online]. uptec.up.pt. Available: <http://uptec.up.pt/empresa/sonae-arauco> [Accessed 22/3/2017].
- WILLIAMS, L. L. 2002. Amino resins. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons, Inc.
- WU, Z., LEI, H., DU, G., CAO, M., XI, X. & LIANG, J. 2016. Urea-formaldehyde resin prepared with concentrated formaldehyde. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 30, 2655-2666.

Anexo 1 ABES

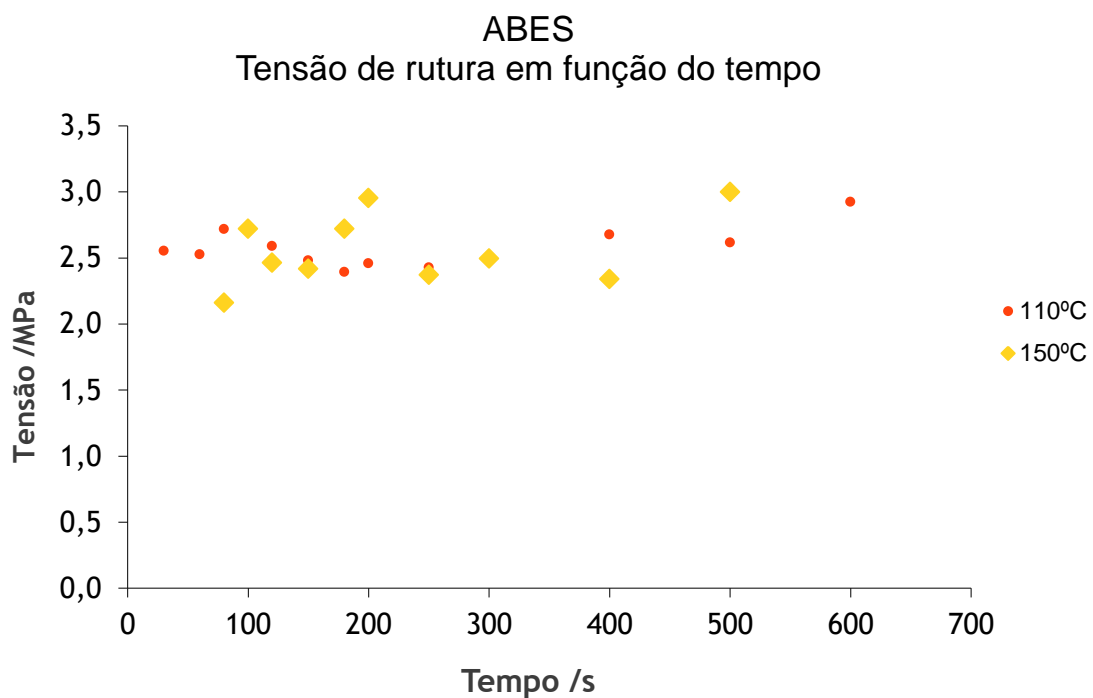


Figura 33- Exemplo de uma representação gráfica de ABES para a Resina 8.

Anexo 2 Resultados de Tração

Tabela 7- Resultados obtidos de tensão de rutura para as resinas produzidas.

Resina	Ensaio 1 x10 ³ kPa	Ensaio 2 x10 ³ kPa	Ensaio 3 x10 ³ kPa	Média x 10 ³ kPa	Desvio Padrão x10 ³ kPa
3	2,7	2,9	2,3	2,63	0,25
4	3,0	3,0	3,0	3,00	0,00
5	2,8	2,8	3,3	2,97	0,24
8	3,4	3,4	3,2	3,30	0,09
9	3,2	3,1	3,2	3,17	0,05
12	2,0	2,4	3,0	2,47	0,41
15	2,0	2,7	2,4	2,37	0,29
16	2,7	2,0	2,8	2,50	0,05
19	3,1	2,8	3,1	3,00	0,14
20	3,7	3,3	3,6	3,50	0,17
21	4,5	3,7	3,4	3,87	0,46
22	2,7	2,8	2,7	2,73	0,05
23	2,6	2,6	2,9	2,70	0,14
25	2,9	3,1	3,3	3,10	0,16
27	1,8	2,5	2,2	2,17	0,29

Tabela 8- Resultados obtidos de tensão de rutura para mistura de resinas.

Mistura de Resinas	Ensaio 1 x 10 ³ kPa	Ensaio 2 x 10 ³ kPa	Ensaio 3 x 10 ³ kPa	Média x 10 ³ kPa	Desvio Padrão x 10 ³ kPa
30 % MUF + 70 % Jeffamina D230	2,4	2,6	2,4	2,48	0,11
Resina 9+ 5 % ureia metilolada	2,8	2,8	3,5	3,03	0,33
Resina 9+ 10 % ureia metilolada	2,8	2,8	2,8	2,80	0,00
Resina 9+ 15 % ureia metilolada	3,1	3,0	2,2	2,77	0,40
Resina 9+ 20 % ureia metilolada	2,2	2,9	3,3	2,80	0,45
Resina 9+ 25 % ureia metilolada	2,6	2,7	3,1	2,80	0,22
Resina 9+ 30 % ureia metilolada	1,5	2,3	2,3	2,03	0,38
Resina 9+ 40 % ureia metilolada	3,6	2,6	2,5	2,90	0,50
Resina 9+ 50 % ureia metilolada	2,8	2,3	3,2	2,55	0,25
Resina 25+ 15 % ureia metilolada	2,5	2,5	3,0	2,677	0,24
Resina 12+ 15 % ureia metilolada	2,0	2,1	2,3	2,13	0,13
Resina 27+ 15 % ureia metilolada	2,1	2,5	2,3	2,30	0,16

Tabela 9-Resultados obtidos de tensão de rutura para a Resina 9 com diferentes Fx.

Resina 9	Ensaio 1 x 10 ³ kPa	Ensaio 2 x 10 ³ kPa	Ensaio 3 x 10 ³ kPa	Média x 10 ³ kPa	Desvio Padrão x 10 ³ kPa
Fx=1	1,3	1,3	1,7	1,40	0,19
Fx=2	2,0	2,6	1,3	1,97	0,54
Fx=3	1,9	2,3	2,1	2,10	0,16
Fx=4	2,8	2,5	2,8	2,70	0,14
Fx=5	3,2	3,5	3,6	3,43	0,17
Fx=7	4,1	3,5	4,0	3,87	0,26
Fx=8	3,4	3,9	4,0	3,77	0,26
Fx=9	4,8	4,5	4,2	4,50	0,24
Fx=10	4,4	4,0	4,6	4,33	0,25

Anexo 3 Imagens de SEM

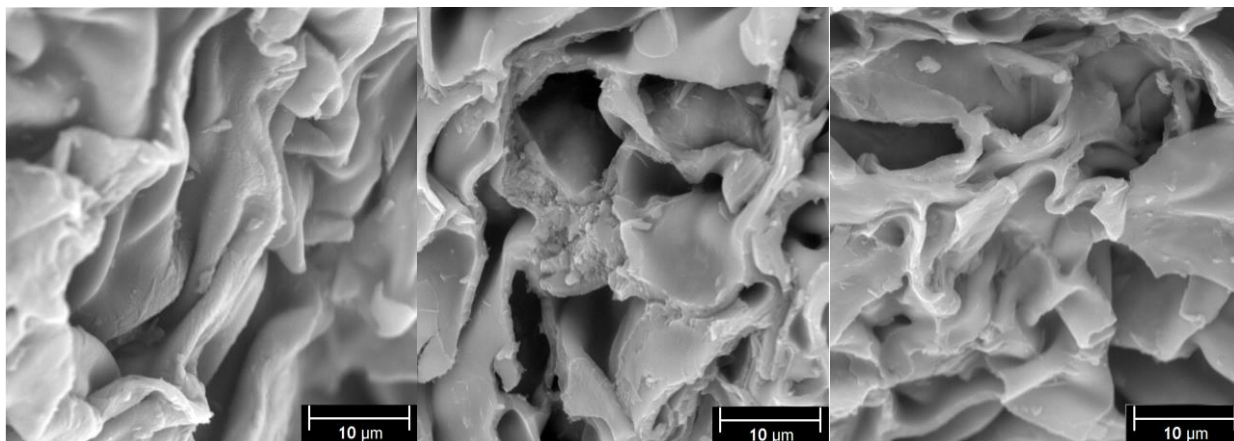


Figura 34- Imagens SEM da interface de rotura de painéis de cortiça de Fx de 1, 6 e 10 (da esquerda para a direita) após ensaio de tração: (ampliação de 6500x).

Anexo 4 Espetro de FTIR

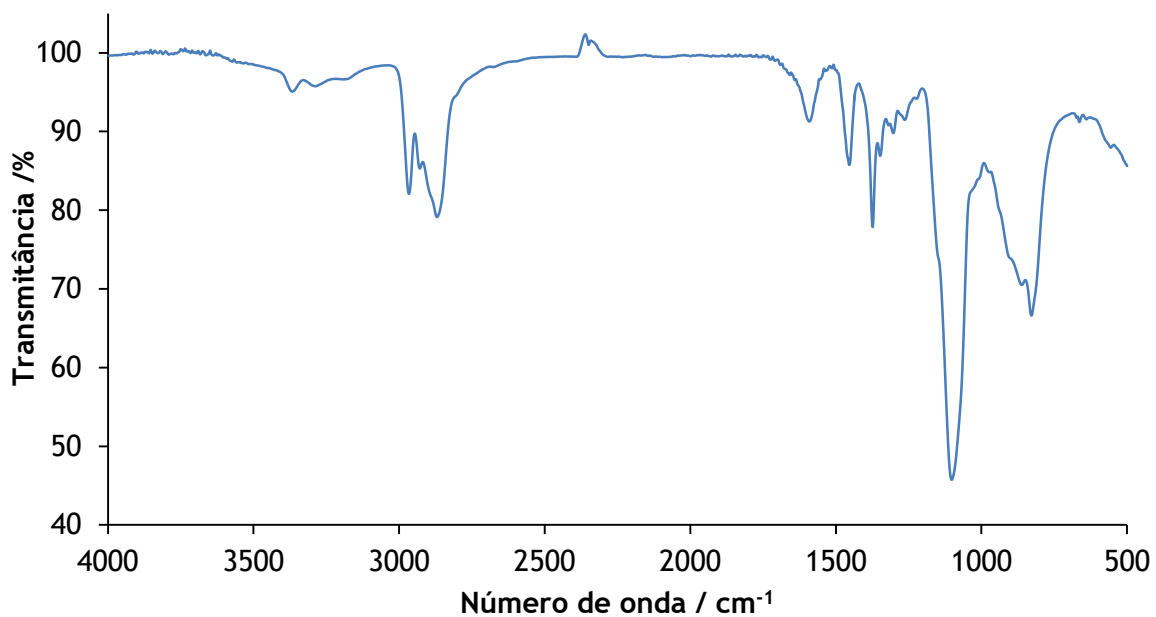


Figura 35 - Espetro de FTIR da molécula de Jeffamina D230.