

# Mestrado Integrado em Engenharia Química

## *Desenvolvimento de uma formulação de impregnação que permita a produção de termolaminados de baixa espessura com elevada pós-formalidade*

### Dissertação de Mestrado

de

Suse Mariana Torre Couto

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

EuroResinas – Indústrias Químicas S.A.

***EuroResinas***

Orientador na FEUP: Professor Doutor Fernão Magalhães

Professora Doutora Luísa Hora de Carvalho

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



Departamento de Engenharia Química

Outubro de 2018

---



## Agradecimentos

Gostaria, primeiramente, de agradecer aos meus orientadores académicos, Professor Doutor Fernão Magalhães, por toda a disponibilidade, orientação e conhecimento que me foi transmitindo ao longo deste projeto. À Professora Doutora Luísa Hora de Carvalho, por todo o conhecimento e por se ter mostrado sempre disponível desde o início deste trabalho.

Agradecer à minha orientadora empresarial, Doutora Ana Antunes, por toda a compreensão e disponibilidade demonstradas, por me ter acompanhado em todas as fases do projeto, sem nunca me deixar desanimar, e por todos os conselhos que me deu.

Agradecer igualmente à Doutora Nádia Paiva pela atenção e dedicação que demonstrou, e por toda a partilha de conhecimento desde o primeiro dia.

À EuroResinas, na pessoa do Doutor João Ferra, por me ter dado a oportunidade de realizar a dissertação em ambiente empresarial e onde me foram fornecidos todos os meios e equipamentos necessários para que esta dissertação obtivesse os resultados que consegui atingir. Aos restantes colaboradores da EuroResinas, agradecer a fácil adaptação e por estarem sempre disponíveis e prontos a ajudar.

Ao Professor Jorge Martins pelo conhecimento e pelas sugestões que me foi dando ao longo de todo o projeto.

À Margarida Almeida, agradeço toda a ajuda na realização das análises e ensaios realizados na ESTGV-IPV e à Sonae Indústria, por me deixarem utilizar os equipamentos disponíveis sem exceção.

Não poderia deixar de agradecer ao Tiago e aos meus amigos que me acompanharam ao longo destes anos, e que fizeram desta jornada uma experiência única e que jamais viverei igual. Foram realmente os melhores que poderia ter tido.

Por fim, um agradecimento enorme aos meus pais e aos meus irmãos, por nunca deixarem de acreditar em mim e por terem sido o meu maior suporte, principalmente nestes últimos meses. Sem eles nada disto teria sido possível.

O Professor Doutor Fernão Magalhães, orientador desta dissertação, é membro integrado do LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado pelo POCI-01-0145-FEDER-006939, do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais (PIDDAC) através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P. - FCT/MCTES.

---



## Resumo

O laminado é um material constituído por várias camadas de diferentes folhas de papel impregnado com resinas termoendurecíveis ligadas entre si. Consoante a espessura e pressão aplicadas, caracterizam-se como termolaminados de alta (HPL) e de baixa (CPL) pressão. Os CPL são compostos por papel impregnado com resina melamínica e uma das suas principais limitações prende-se com a reduzida flexibilidade do termolaminado.

Para ultrapassar este desafio, foi estudada a formulação base de uma resina melamínica, bem como diferentes tipos de aditivos e respetivas quantidades, de modo a avaliar quais as principais consequências do desempenho do laminado. Após a formulação, as resinas estudadas foram impregnadas no papel decorativo, e posteriormente foram e sujeitas a testes de resistência e de formabilidade, que permitiram avaliar o desempenho quer da própria resina, quer do produto final onde foram empregues. Este trabalho foi realizado nas instalações da EuroResinas, no UPTEC.

As resinas de impregnação escolhidas foram as Resinas MF, 1, 2, 3 e 4. Os aditivos de formabilidade escolhidos foram os Aditivos 1 (8, 11 e 16 wt. %), Aditivo 2 (8, 11 e 16 wt. %), Aditivo 3 (8 e 11 wt. %), Aditivo 4 (8, 11 e 16 wt. %) e Aditivo 5 (8, 11, 16, 21, 26, 31, 36 e 41 wt. %).

As conclusões indicam que, das resinas analisadas, a que apresentou melhores resultados no teste de pós-formabilidade foi a Resina 1, e na caracterização físico-química foram as Resinas MF, 2 e 3. Entre os aditivos selecionados, os que apresentaram melhores resultados no teste de pós-formabilidade foram os Aditivos 3 (8 wt. %), 4 (11 e 16 wt. %) e 5 (11 wt. %), e na caracterização físico-química foram os Aditivos 4 (8, 11 e 16 wt. %) e 5 (11 wt. %).

Para além disso, a análise de FTIR e de <sup>13</sup>CRMN permitiu ainda conhecer os grupos funcionais que constituem o Aditivo 1, tendo sido detetada a presença de formaldeído, ureia, melamina e etilenoglicol. Já a análise de GCP/SEC permitiu concluir que a presença de caprolactama na formulação é responsável pela presença de polímeros de maior peso molecular.

No entanto, ensaios de otimização das condições de processamento e até da própria formulação, nomeadamente na conjugação de mais do que um aditivo na formulação, poderão ser realizados de forma a melhorar a pós-formabilidade dos termolaminados.

Devido ao elevado número de aditivos disponíveis no mercado com potencial e que não foram analisados, este estudo deverá servir como base para trabalhos futuros sobre o tema, de forma a serem obtidos ainda melhores resultados.

**Palavras Chave:** CPL, resina melamina-formaldeído, aditivos, pós-formabilidade

---



## Abstract

Laminates are an impregnated paper multi-layered compound with thermosetting resins connecting all layers. According with thickness and applied pressure, they can be referring to HPL (high pressure) or CPL (low pressure). CPL are a melamine-based impregnated paper and one of the main limitations of thermosetting laminates is their low flexibility.

In order to overcome the problem previously mentioned, the formulation base of a melamine resin was studied as well as the different additives, type and quantity, that can be added to improve its performance. After resin's formulation, all of them were impregnated on proper paper and then, recurring to characterization techniques and laboratorial testing, its performance was assessed as a resin and as a laminated product. All this work was done in EuroResinas' facilities, located in UPTEC.

The impregnation resins chosen were Resina MF, 1, 2, 3 and 4. The formability additives chosen was the Aditivo 1 (8, 11 and 16 wt. %), the Aditivo 2 (8, 11 and 16 wt. %), the Aditivo 3 (8 and 11 wt. %), the Aditivo 4 (8, 11 and 16 wt%) and the Aditivo 5 (8, 11, 16, 21, 26, 31, 36 and 41 wt. %).

In conclusion, the standouts in performance wise was the Resina 1 in post-formability testing, although some degradation was noticed at the end of the trials, and the Resina MF, 2 e 3 on the physical and chemical characterization. Between all the selected additives, the Aditivo 3 (8 wt. %), the Aditivo 4 (11 e 16 wt. %) and the Aditivo 5 (11 wt. %) standout out on the post-formability testing, meanwhile on the physical and chemical characterization the best additives were the Aditivo 4 (8, 11 e 16 wt. %) and the Aditivo 5 (11 wt. %).

Furthermore, the FTIR analysis and the <sup>13</sup>CRMN analysis allowed a better understanding on the composition in terms of the functional groups present in the Aditivo 1 and it had been detected levels of formaldehyde, urea, melamine e ethylene glycol. The GPC/SEC analysis was responsible for comprehend that the quantity of caprolactam present is the reason behind the development of polymers with a bigger molecular weight.

However, optimization runs of the processing conditions and even of the resin itself, namely in the possible conjugation of more than one additive, should be perform in order to improve the thermosetting's post-formability.

Due to the elevated number of available additives with potential in the market that were not addressed, the present study should serve as a base for future studies on the subject, so that better results can be obtained.

**Keywords:** CPL, melamine-formaldehyde resin, additives, post-formability

---





## 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.

\_\_\_\_\_  
Suse Couto

(Suse Couto)

---



# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução</b> .....	<b>1</b>
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto .....	1
1.2	Contributos do Trabalho .....	4
1.3	Organização da Tese .....	4
<b>2</b>	<b>Contexto e Estado da Arte</b> .....	<b>5</b>
2.1	Termolaminados de Alta e Baixa Pressão .....	5
2.2	Resinas Amino .....	7
2.2.1	Resinas MF .....	9
2.3	Aditivos .....	10
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos</b> .....	<b>13</b>
3.1	Seleção dos aditivos .....	13
3.2	Síntese de Resinas .....	16
3.2.1	Síntese de resinas MF .....	16
3.3	Caracterização de Resinas .....	17
3.3.1	Viscosidade .....	17
3.3.2	<i>pH</i> .....	17
3.3.3	Teor de sólidos .....	17
3.3.4	Densidade .....	17
3.3.5	<i>Cloud time</i> .....	17
3.3.6	Tolerância à água .....	17
3.3.7	Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier (FTIR) .....	18
3.3.8	Gel Permeation Chromatography / Size Exclusion Chromatography (GPC/SEC) .....	18
<b>3.4</b>	<b>Produção de CPL em Laboratório</b> .....	<b>18</b>
3.4.1	Formulação de uma resina de impregnação .....	18
3.4.2	Especificações das formulações de resinas de impregnação .....	19
3.4.3	Impregnação de papel decorativo .....	19
3.4.4	Especificações do papel impregnado .....	20
3.4.5	Prensagem do papel impregnado .....	21

<b>3.5</b>	<b>Caracterização do CPL</b> .....	<b>22</b>
3.5.1	Resistência ao calor seco .....	22
3.5.2	Resistência ao vapor de água .....	23
3.5.3	Resistência da superfície ao risco .....	23
3.5.4	Resistência à mancha .....	24
3.5.5	Teste de Formabilidade .....	25
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b> .....	<b>27</b>
<b>4.1</b>	<b>Resinas de Impregnação Modificadas</b> .....	<b>27</b>
4.1.1	Análise GPC/SEC .....	27
4.1.2	Formulações de impregnação .....	28
<b>4.2</b>	<b>Resinas de Impregnação Aditivadas</b> .....	<b>29</b>
4.2.1	Análise FTIR .....	29
4.2.2	Análise <sup>13</sup> C RMN .....	31
4.2.3	Formulações de Impregnação .....	32
<b>4.3</b>	<b>Produção de CPL em laboratório</b> .....	<b>33</b>
4.3.1	Impregnação dos papéis decorativos .....	33
<b>4.4</b>	<b>Caracterização do papel prensado</b> .....	<b>33</b>
4.4.1	Resistência ao calor seco, vapor de água, risco e mancha .....	33
4.4.2	Teste de formabilidade .....	37
<b>5</b>	<b>Conclusões</b> .....	<b>41</b>
<b>6</b>	<b>Avaliação do trabalho realizado</b> .....	<b>43</b>
<b>6.1</b>	<b>Objetivos Realizados</b> .....	<b>43</b>
<b>6.2</b>	<b>Limitações e Trabalho Futuro</b> .....	<b>43</b>
<b>6.3</b>	<b>Apreciação Final</b> .....	<b>44</b>
	<b>Referências</b> .....	<b>45</b>

## Lista de Figuras

<i>Figura 1 - Painel de aglomerado de partículas (Sonae Arauco, 2018).</i> .....	1
<i>Figura 2 - Aglomerado de fibras de madeira (Sonae Arauco, 2018).</i> .....	2
<i>Figura 3 - Aglomerado de partículas de madeira longas e orientadas (Sonae Arauco, 2018).</i> .....	2
<i>Figura 4 - HPL (Kronospan, 2018).</i> .....	5
<i>Figura 5 - CPL (Kronospan, 2018).</i> .....	6
<i>Figura 6 - Exemplos de ângulos de pós-formabilidade (Soest Ingenieurbureau en Handelonderneming B.V., 2017).</i> .....	6
<i>Figura 7- Reação de metilolação da melamina com o formaldeído originando metilóis (Henriques et al., 2017).</i> .....	9
<i>Figura 8 -Reação de condensação dos metilóis formando pontes de metileno e metileno-éter (Henriques et al., 2017).</i> .....	9
<i>Figura 9 - Estrutura química da caprolactama (SigmaAldrich, 2018).</i> .....	13
<i>Figura 10 - Estrutura química da benzoguanamina (SigmaAldrich, 2018).</i> .....	14
<i>Figura 11 - Equipamento utilizado na síntese de resinas MF: 1) reator laboratorial, 2) medidor de pH, 3) viscosímetro de escoamento, 4) controlador de tolerância à água.</i> .....	16
<i>Figura 12 - Processo de impregnação de papel.</i> .....	20
<i>Figura 13 - Secador.</i> .....	20
<i>Figura 14 - Prensa utilizada na produção de CPL.</i> .....	22
<i>Figura 15 - Equipamento utilizado para os ensaios de formabilidade, bem como os dois moldes testados nos ensaios.</i> .....	25
<i>Figura 16 - Resultados de GPC para as resinas de impregnação modificadas.</i> .....	27
<i>Figura 17 - Espectro FTIR do Aditivo 1.</i> .....	29
<i>Figura 18 - Espectro de <sup>13</sup>C RMN do Aditivo 1.</i> .....	31

## Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Componentes usados e respetiva quantidade.</i>	18
<i>Tabela 2 - Especificações para o teor de resina.</i>	20
<i>Tabela 3 - Especificação para o teor de voláteis.</i>	21
<i>Tabela 4 - Classificação a atribuir ao laminado após os testes.</i>	23
<i>Tabela 5 - Classificação da resistência ao risco.</i>	24
<i>Tabela 6 - Testes de resistência à mancha.</i>	24
<i>Tabela 7 - Formulação de resinas de impregnação modificadas e respetivas características.</i>	28
<i>Tabela 8 - Interpretação do espectro FTIR do Aditivo 1.</i>	30
<i>Tabela 9 - Formulação de resinas de impregnação aditivadas e respetivas características.</i>	32
<i>Tabela 10- Resistência ao calor seco, vapor de água, risco e mancha das resinas de impregnação modificadas.</i>	34
<i>Tabela 11- Resistência ao calor seco, vapor de água, risco e mancha das resinas de impregnação aditivadas.</i>	35
<i>Tabela 12 - Resultados obtidos no teste de formabilidade das resinas modificadas.</i>	37
<i>Tabela 13- Resultados obtidos no teste de formabilidade das resinas aditivadas.</i>	38

## Notação e Glossário

### *Lista de Siglas*

BG	Benzoguanamina
CPL	<i>Continuous Pressure Laminate</i> - Laminados de Baixa Pressão
DEMad	Departamento de Engenharia de Madeiras
ESTGV-IPV	Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Viseu
FTIR	<i>Fourier Transform InfraRed</i> - Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier
GPC	Gel Permeation Chromatography - Cromatografia de permeação em gel
HPL	<i>High Pressure Laminate</i> - Laminados de Alta Pressão
MDF	<i>Medium Density Fiberboard</i> - Aglomerado de Fibras de Madeira Obtido por Via Seca
MF	Melamina-Formaldeído
OSB	<i>Oriented Strand Board</i> - Aglomerado de Partículas de Madeira Longas e Orientadas
PB	<i>Particleboard</i> - Painéis de Aglomerado de Partículas
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SEC	<i>Size Exclusion Chromatography</i> - Cromatografia de exclusão de tamanho
TA	Tolerância à Água
UF	Ureia-Formaldeído
UPTEC	Parque de Ciência e Tecnologia da Universidade do Porto

# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

O presente projeto insere-se na Unidade Curricular de Dissertação do 5º ano do Mestrado Integrado em Engenharia Química e foi desenvolvido nas instalações do UPTEC, para a empresa EuroResinas - Indústrias Químicas, S.A., pertencente ao grupo Sonae Arauco.

A Sonae Arauco, fundada em maio de 2016, é uma empresa que resulta da parceria entre a Sonae Indústria e a Arauco, sediada no Chile, englobando todos os processos de produção de painéis derivados de madeira, químicos e papel impregnado.

Com cerca de 21 unidades industriais e comerciais, distribuídas por 9 países e 2 continentes, e com 2993 colaboradores em todo o mundo, a Sonae Arauco é uma das maiores produtoras mundiais de painéis derivados de madeira e os seus produtos chegam a 75 países. Gerem um volume de negócios de 819 milhões de euros e têm uma capacidade de produção de 4 185 milhões de m<sup>2</sup> (Sonae Arauco, 2018).

Os produtos base da Sonae Arauco abrangem:

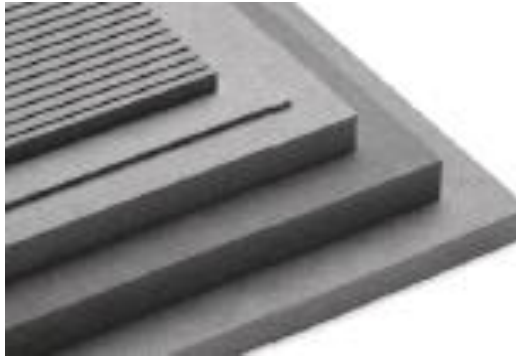
1. **PAINÉIS DE AGLOMERADO DE PARTÍCULAS (PB)**, Figura 1, um produto muito versátil, adequado para as indústrias de mobiliário e construção.



*Figura 1 - Painel de aglomerado de partículas (Sonae Arauco, 2018).*

2. **AGLOMERADO DE FIBRAS DE MADEIRA OBTIDO POR VIA SECA (MDF)**, Figura 2, um excelente substituto da madeira maciça, adequado para o mobiliário, pavimentos e indústria da construção.





*Figura 2 - Aglomerado de fibras de madeira (Sonae Arauco, 2018).*

3. **AGLOMERADO DE PARTÍCULAS DE MADEIRA LONGAS E ORIENTADAS (OSB)**, Figura 3, um produto de elevada resistência, adequado para aplicações estruturais e não-estruturais na indústria da construção.



*Figura 3 - Aglomerado de partículas de madeira longas e orientadas (Sonae Arauco, 2018).*

A maior parte da produção é posteriormente transformada em pavimentos laminados e painéis revestidos a melamina, produtos estes de maior valor acrescentado. Estes produtos são usados em várias aplicações, como mobiliário, pavimentos, embalagens, decoração de interiores, cozinhas, entre outros (Sonae Arauco, 2018).

Por sua vez, a EuroResinas - Indústrias Químicas S.A., constituída em novembro de 1994 e instalada na área industrial de Sines em 2001, é uma empresa dedicada à produção e comercialização de resinas sintéticas e formaldeído.

A empresa produz uma série variada de resinas sintéticas, com o objetivo de criar diversos produtos derivados de madeira e papel. Além de resinas, a EuroResinas produz papel impregnado melamínico, constituído por papel decorativo impregnado com uma resina melamina-formaldeído (MF), e papel impregnado fenólico, constituído por papel kraft impregnado com uma resina fenol-formaldeído (PF).

Posteriormente estes produtos são usados no fabrico de laminados de alta e baixa pressão e em compactos (Barómetro Inovação, 2016).

O produto de interesse deste projeto baseia-se na produção de papel impregnado melamínico, que após prensagem produz um laminado de baixa espessura, mais especificamente um papel de acabamento ou *finish foil*.

O laminado é um material constituído por várias camadas de diferentes folhas de papel impregnado com resinas termoendurecíveis ligadas entre si. Este processo produz um material sólido, cujas propriedades físicas e mecânicas, aliadas à sua versatilidade e diversidade, fazem com que seja um dos produtos mais utilizados no *design* interior e exterior.

De acordo com a espessura do laminados e a forma como são produzidos, estes dividem-se, essencialmente, em laminados de alta pressão (HPL) e de baixa pressão (CPL), mas neste projeto serão produzidos apenas laminados de baixa pressão.

Assim, dentro dos CPL, destaca-se o papel de acabamento ou *finish foil*, que é um papel decorativo com acabamento especial, sendo pintado e impresso. Geralmente é usado para revestir painéis de madeira, e é produzido com tintas resistentes à luz e resina. Este papel destina-se ao fabrico de diferentes tipos de móveis, sendo que o produto final pode ser bastante competitivo, em questões de produtividade e custo.

Devido ao interesse progressivo na produção e aplicação de laminados, torna-se cada mais relevante o desenvolvimento de novos produtos, mais versáteis, e capazes de se distinguirem neste mercado competitivo.

Neste contexto, o desafio lançado é desenvolver uma formulação de impregnação que permita a produção de termolaminados de baixa espessura com elevada pós-formabilidade - formabilidade após cura.

O produto final poderá ser aplicado em curvaturas de pequenos raios, para diferentes soluções de design de portas, tampos, prateleiras de móveis e para instalações corporativas. Esta aplicação terá como vantagens, a segurança e ergonomia dos móveis, devido à utilização de bordas arredondadas por substituição dos cantos vivos.

Assim, serão analisadas diversas estratégias de forma a ser possível aumentar a resiliência - capacidade de absorver energia sem deformação permanente - e elasticidade - deformação no ponto de cedência - de resinas melamina-formaldeído (MF), utilizadas na produção de papel impregnado melamínico, com o intuito de produzir posteriormente um termolaminado com as características desejadas.

Para isso, será necessário o desenvolvimento de uma resina ou de um aditivo que confira formabilidade ao papel impregnado após cura, e que tenha competência para garantir um produto capaz de dobrar cerca de 90° sem quebrar. Existe já uma solução comercial enquanto aditivo de impregnação, mas deste trabalho também é objetivo que a empresa não dependa de um único fornecedor, como acontece atualmente.

## 1.2 Contributos do Trabalho

O principal objetivo deste projeto é o desenvolvimento de uma formulação de impregnação que permita a produção de termolaminados de baixa espessura com elevada pós-formabilidade e flexibilidade, capaz de garantir um laminado que não quebre e que aguente ângulos por volta dos 90°, sendo também relevante garantir que a empresa não dependa apenas de um fornecedor, como se verifica atualmente.

A conceção de um termolaminado de baixa espessura com estas particularidades tem revelado um excelente potencial, tornando-o num produto de valor acrescentado.

Uma vez que a produção de resinas flexíveis é um dos objetivos da empresa, a realização deste trabalho permitiu um conhecimento mais abrangente acerca de resinas melamínicas modificadas e a sua aplicação em novos produtos. Algumas hipóteses foram refutadas, enquanto que outras foram formuladas ou reformuladas, revelando-se assim um importante contributo na investigação.

## 1.3 Organização da Tese

A presente dissertação está dividida em torno de 6 partes fundamentais: Introdução, Estado da Arte, Materiais e Métodos, Resultados e Discussão, Conclusões e Avaliação do Trabalho Realizado.

O primeiro capítulo consiste na apresentação e enquadramento do projeto, assim como da empresa onde se foi realizado o mesmo.

No segundo capítulo, relativo ao Estado de Arte, são abordadas as características e importância dos termolaminados de alta e baixa pressão, apresenta os diferentes tipos de resinas amino, com especial destaque para as resinas MF, e aborda os possíveis aditivos a serem utilizados para se conseguirem alcançar os objetivos pretendidos.

A seleção dos aditivos, a produção de resinas MF e a sua caracterização, assim como a produção de laminados pós-formáveis e sua avaliação, foram abordados no terceiro capítulo, materiais e métodos.

Um dos capítulos mais importantes desta dissertação é o quinto capítulo. Nele estão contemplados todos os resultados obtidos e a respetiva discussão.

No quinto capítulo estão apresentadas as conclusões retiradas ao longo do projeto.

Finalmente, o último Capítulo incide sobre a avaliação do trabalho realizado, analisando se os objetivos propostos foram atingidos. Também foram sugeridos trabalhos futuros e realizada uma apreciação final ao trabalho desenvolvido.

## 2 Contexto e Estado da Arte

### 2.1 Termolaminados de Alta e Baixa Pressão

A produção de termolaminados inicia-se com a formulação da resina de impregnação, seguindo-se a impregnação de papel e finalmente a produção do laminado. Estes distinguem-se em termolaminados de alta e de baixa pressão.

Os termolaminados de alta pressão, do termo inglês *High Pressure Laminate* (HPL), Figura 4, são compostos por camadas de papel kraft, e papel decorativo impregnado com resina melamínica. A sua designação prende-se com o facto de lhe serem aplicadas, em simultâneo, temperatura, superiores a 120 °C, e pressão elevada, sempre superior a 5 MPa (EN 438-2:2005).



Figura 4 - HPL (Kronospan, 2018).

De entre as suas principais características destacam-se a excelente durabilidade (já que nem o aspeto, nem a funcionalidade são afetados, mesmo quando sujeitos a condições de aquecimento, humidade e variações de grande amplitude térmica), a grande resistência ao impacto, à abrasão e ao desgaste geral da superfície. Podem apresentar uma grande variedade de características, tais como propriedades antibacterianas, *antifingerprint* e ignífugas. São ainda caracterizados pela grande variabilidade a nível de aplicações, sendo tanto usados em superfícies horizontais, em bancadas e móveis, como em superfícies verticais, em portas e painéis de interiores ou revestimentos exteriores.

A diversidade não só é demonstrada nas suas aplicações, como também no seu aspeto a nível de cor, padrão ou *designs* representativos de madeira, mármore, pérola ou quartzo (Finixia, 2018, Kronospan, 2018).

Por sua vez, os laminados de baixa pressão, do termo inglês *Continuous Pressure Laminate* (CPL), Figura 5, são produzidos a pressão contínua entre os 30 e 70 bar, a temperatura

constante entre os 150 e 170 °C, e apresentam uma espessura a variar entre 0,2 e 0,9 mm (Finixia, 2018). São prensados diretamente sobre outro substrato como PB ou MDF. O facto de ser um processo contínuo facilita os acabamentos em série, sendo que falhas ou desperdícios têm como destino final o corte ao comprimento do laminado. O CPL está disponível sob a forma de folhas ou rolos.

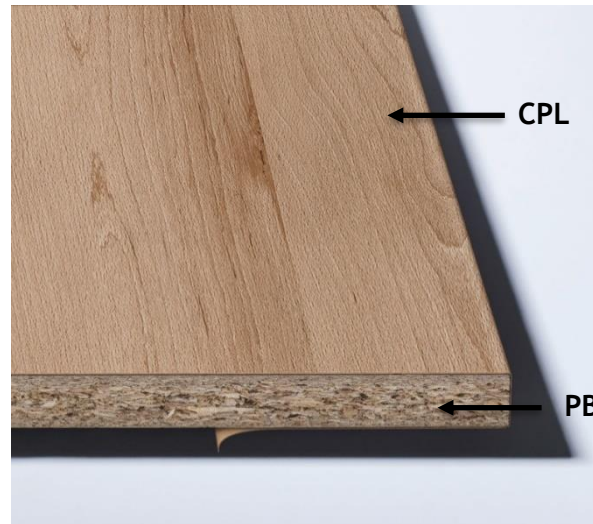


Figura 5 - CPL (Kronospan, 2018).

Comercialmente são bastante semelhantes aos HPL, apesar de conseguirem atingir tonalidades mais claras e texturas mais detalhadas (Finixia, 2018). O CPL oferece ainda uma gama única de laminados decorativos já que a sua pós-formabilidade permite a sua aplicação em superfícies não lisas, como por exemplo ângulos retos, ou aproximados, e curvaturas, Figura 6 (Decorative Surfaces, 2018).

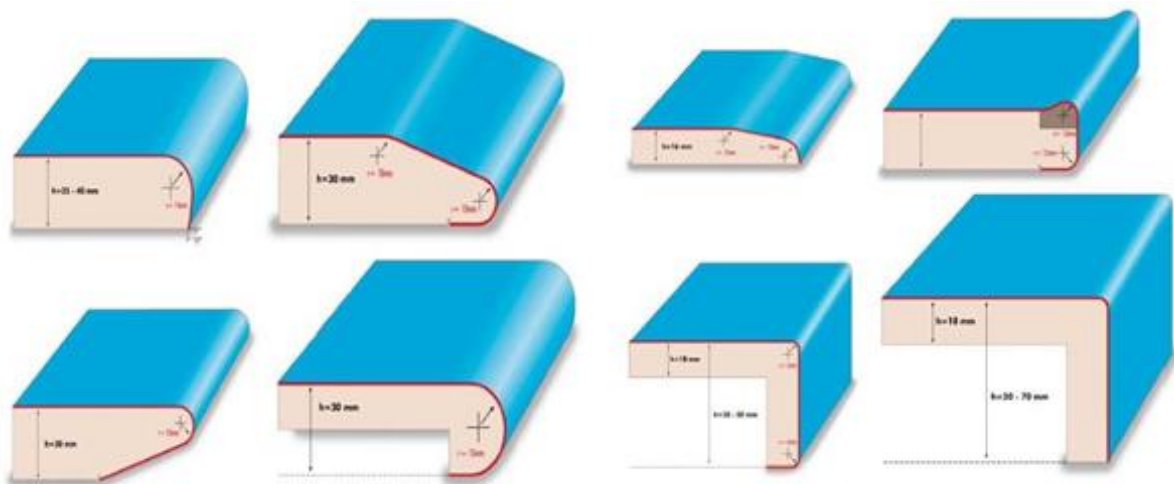


Figura 6 - Exemplos de ângulos de pós-formabilidade (Soest Ingenieurbureau en Handelonderneming B.V., 2018).

A espessura é uma importante característica para a moldagem, visto que laminados mais finos podem ser moldados para raios inferiores, comparativamente com laminados de maior espessura.

Os laminados necessitam de ser aquecidos a uma determinada temperatura (consoante o tipo de laminado) e em equipamento específicos, para poderem ser submetidos ao teste de formabilidade. Assim, expõe-se o provete a temperatura específica consoante a norma EN 438-2:2005, e posteriormente aplicam-se os diferentes ângulos e verifica-se se apresenta algum tipo de falha ou quebra. Quanto mais flexível for o laminado, mais suportará ângulos sucessivamente menores e vice-versa.

## 2.2 Resinas Amino

As resinas amino resultam da reação da condensação de compostos carbonilo, formaldeído (HCHO) ou semelhante, com compostos de grupos amino ( $\text{NH}_2$ ), que por sua vez irão reagir com um álcool (R-OH), havendo libertação de água (Hans Diem et al., 2010, Oil and Colour Chemists Association, 1983). No seu estado de pré-endurecimento, estas são denominadas oligómeros ou pré-polímeros.

De entre os compostos amino mais comuns são de destacar a ureia e a melamina, pelo seu preço relativamente reduzido quando comparado com compostos de propriedades semelhantes (Hans Diem et al., 2010).

As resinas amino mais preponderantes no mercado são as ureia-formaldeído (UF), com cerca de 80 % e as MF, com cerca de 20 %, sendo que estas são produzidas com objetivos diferentes (Oil and Colour Chemists Association, 1983). No caso das UF, estas passam pelo menor custo possível, maior velocidade de cura e adesão, havendo ainda a possibilidade de serem curadas a frio. Relativamente ao caso das MF, a viscosidade é a menor possível, mas apresenta vantagens, como a melhor retenção de cor, melhor brilho e fluidez, podendo ser curada a um nível menor do que as resinas amino tradicionais e apresentando uma melhor resistência química, à água e a meios alcalinos (Oil and Colour Chemists Association, 1983).

As primeiras sínteses de ureia e de formaldeído datam de 1824 por F. Wohler e de 1859 por A. Butlerov, sendo que a primeira resina UF, investigada por volta de 1888, foi reportada na literatura em 1984 por B. Tollens e em 1987 por C. Goldschmidt. A estrutura química das resinas amino foi fixada em 1908. Em 1921, F. Pollack e K. Ripper, sintetizaram um material transparente, batizado de “Pollopas” que, apesar de nunca ter sido comercializado, foi o ponto de partida para muitas das experiências que lhe seguiram. Já em 1924-1925, foi comercializada a primeira resina amino por EC Rossiter, para a British Cyamides Company, a ser utilizada em moldes de materiais (Hans Diem et al., 2010).

Por sua vez, a primeira resina MF foi sintetizada na Alemanha 1935, pela empresa Henkel, sendo bastante semelhante a uma resina UF, mas quimicamente mais estável após o endurecimento e sendo insolúvel em água. A sua patente e descoberta é, no entanto, atribuída a F. Talbott em 1936 (Gibson, 1980).

Diversas misturas de UF e MF têm sido produzidas de forma a reduzir o custo (implementação da resina UF) e aumentar o desempenho dos produtos (implementação de MF) onde estas são aplicadas, o que lhes têm conferido uma popularidade cada vez maior.

A sua produção é essencialmente em batch, com uma gama de temperaturas de aplicação entre os 70 e 100 °C, o que permite a produção de uma grande variedade de produtos.

A produção de resinas amino contempla 2 fases fundamentais: a metilolação e a condensação, sendo que estas poderão ocorrer em simultâneo, caso o catalisador usado seja ácido. A nível industrial tanto é produzido em soluções alcalinas como em soluções ligeiramente ácidas (Oil and Colour Chemists Association, 1983).

São comercializadas em soluções concentradas ou em pó, sendo que no caso das soluções concentradas, o seu solvente é a água ou etanol, no caso de serem aplicadas para o revestimento de superfícies (Oil and Colour Chemists Association, 1983).

Tradicionalmente o seu teor de sólidos situa-se entre os 50 e os 80 % e a sua densidade entre os 1,15 e 1,31 g/cm<sup>3</sup>, parâmetros essenciais na caracterização de uma resina, bem como a sua tolerância à água, ou seja, a quantidade de água que pode ser adicionada à resina sem que ocorra a precipitação de sólidos (Hans Diem et al., 2010).

É ainda importante abordar a reatividade da resina, caracterizada pela sua velocidade de cura. Esta velocidade irá determinar algumas das suas propriedades, visto que quanto mais lenta a velocidade for, mais solúvel será a resina, e assim vai interferir na menor tendência que terá para se auto polimerizar na presença de calor. A seleção de uma resina dependerá, portanto, do compromisso entre velocidade de cura e a estabilidade (Oil and Colour Chemists Association, 1983).

Cerca de 55 % da produção destas resinas é realizada pelos próprios consumidores, ou seja, empresas que produzem para seu uso interno, sendo de destacar a *SonaeArauco*, *Kronospan Group*, *Sadepan Chimica*, *Egger*, *Pfleiderer* (Hans Diem et al., 2010). Os restantes 45 % são consumidos pelos produtores de resinas *Dynea Chemicals*, *BASF*, *Hexion*, *Ercros*, *Ineos* e *PA Resins* (Hans Diem et al., 2010).

Em 2016, o maior consumidor das resinas amino era a China, representando quase 50 % do consumo mundial (IHS Markit, 2018). O crescimento tem sido bastante acentuado neste país, como resultado da maior produção de painéis para móveis e outros produtos utilizados em aplicações interiores. Outras regiões que apresentam altas taxas de crescimento são a Europa Central e Oriental e o Oriente Médio, em resposta a uma maior demanda interna e maiores exportações (IHS Markit, 2018).

### 2.2.1 Resinas MF

As resinas MF, tal como o próprio nome indica, são constituídas por formaldeído e melamina. O formaldeído é um gás incolor com odor penetrante e irritante, e em condições normais é solúvel em água, designado formalina. Está disponível comercialmente em estado sólido, paraformaldeído, ou no estado líquido.

A melamina (2,4,6-triamino-1,3,5-triazina), é um sólido cristalino branco, que sublima ao calor e possui um ponto de fusão de 350 °C. Possui um diâmetro entre os 5 e os 300 µm, o que irá determinar o grau de solubilidade em formaldeído, fundamental na fase de metilolação.

Na Figura 7 e 8 estão representadas as reações químicas envolvidas na formação e condensação de resinas MF.

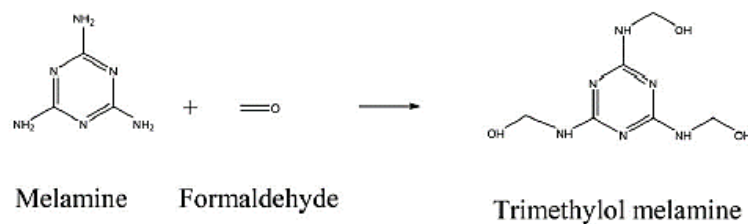


Figura 7- Reação de metilolação da melamina com o formaldeído originando metilóis (Henriques et al., 2017).

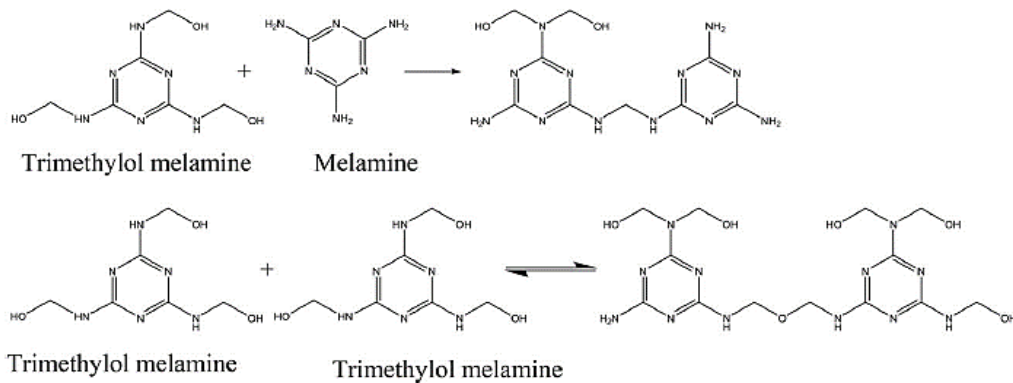


Figura 8 -Reação de condensação dos metilóis formando pontes de metileno e metileno-éter (Henriques et al., 2017).

A primeira etapa, designada metilolação, depende principalmente da relação molar de melamina para formaldeído, sendo que até 6 moléculas de formaldeído podem reagir com melamina para formar metilóis, compostos metilolados de melamina solúveis em água. A segunda etapa desta reação denomina-se condensação. Com a libertação de água, os metilóis irão condensar dando origem aos pré-polímeros MF. Estes pré-polímeros são anéis de melamina que formarão pontes de metileno ou metileno-éter (Henriques et al., 2017).



As resinas MF apresentam uma resistência à humidade muito superior às resinas UF, podendo ser usadas em laminados de papel de alta e baixa pressão, bem como em vários produtos derivados de madeira (Pizzi et al., 2003).

Estas resinas são principalmente usadas na produção de papel impregnado para laminados e *finish foil* (Wiley, 2002).

## 2.3 Aditivos

As resinas MF necessitam de alguns aditivos, com o intuito de possuírem melhores propriedades e a oferecerem melhores condições de impregnação de papel.

Os aditivos são substâncias adicionadas em pouca quantidade, mas que provocam alterações importantes, conferindo características à resina à qual são adicionados. Não seria de esperar em resinas MF, mas a literatura existente referindo aditivos que as modifiquem é escassa e a maior parte baseia-se em artigos bastantes antigos. Segundo a literatura então, são de destacar os álcoois, as aminas e os aminoálcoois, bem como os álcoois alifáticos, glicóis, açúcares, álcoois à base de açúcares, polissacarídeos e caprolactama. Outros aditivos, tais como poliálcoois, açúcares, toluenosulfanamidas, lactamas, cianetos, acrilatos e poliacrilatos, também são utilizados em resinas de impregnação, pois conferem-lhes estabilização contra a turvação e o aumento rápido da viscosidade (Hans Diem et al., 2010).

Também poderão ser usados como aditivos os próprios compostos derivados da melamina, como por exemplo, as benzoguanaminas (Hans Diem et al., 2010).

Dentro dos estudos já realizados, destacam-se os a seguir enunciados. George L. Fraser et al. (1959) patentearam um processo de plastificação interna de resinas MF que podem ser usadas para desenvolver laminados pós-formáveis. Baseia-se na condensação da melamina com formaldeído e um membro de uma classe restrita de guanaminas, ómega cianoalquil guanaminas, obtendo-se um laminado pós-formável.

Hermann Diethelm et al. (1973) apresentaram um processo de plastificação interna de resinas MF com a introdução de caprolactama e açúcares. Os autores reivindicam que o produto final é vantajoso em termos de estabilidade (tempo de armazenamento), de facilidade de impregnação do papel e facilidade de processamento em aplicações que envolvem a utilização de pó para moldação.

DeLapp e Huffman (1978) reivindicam a produção de resinas MF resistentes à fissuração que é resultante de alterações dimensionais. Segundo os autores, a solução passa por incorporar polímeros elastoméricos durante ou após a síntese de resinas, usando-se dispersões aquosas de poliuretano, poliamina, poliois, butadieno e co-polímeros de acrilonitrilo.

Por sua vez, Juergen Weiser et al. (1992) reportaram a produção de espumas ou fibras baseadas em resinas MF, com elasticidade aumentada, em que parte da melamina é substituída

por hidroxi-oxa-alquilmelaminas de comprimento de cadeia variável. É referido, ainda, que os produtos obtidos possuem alongamentos na rutura superiores aos das resinas MF convencionais.

Crew et al. (1993) apresentaram um processo de síntese de melamina, formaldeído e amelina (4,6-diamino-2-hidroxi-1,3,5-triazina). Segundo os autores, estas resinas, AMFR, com 5-10 % de amelina são mais flexíveis e exibem propriedades de adesão diferentes, quando comparadas com resinas MF tradicionais.

Benjamin D. Gapud et al. (1999) patentaram um processo de modificação de resinas MF com dicianodiamida e sorbitol. Segundo os mesmos, as resinas MF com este aditivo apresentaram uma boa estabilidade de armazenamento, para além dos laminados exibirem uma melhor flexibilidade e brilho, obtendo-se um laminado decorativo com melhores resultados do que a resina padrão.

No caso de Natale Conti e Friedl Heger (2000), tentaram descobrir um agente modificador para resinas de melamina que não tivesse as desvantagens dos restantes identificados até à data, e que melhorasse consideravelmente as propriedades pós-formáveis das resinas sem reduzir a sua resistência à água. Assim, patentaram um processo de modificação de resinas MF, compreendendo uma combinação de certos poliálcoois e dicianodiamida.

Wang et al. (2012) apontaram que a flexibilidade de espumas de melamina-formaldeído pode ser aumentada adicionando co-monomeros flexíveis, como alquilaminas, ou reduzindo o grau de reticulação.

Por fim, Henriques et al. (2017) reportaram uma melhoria da estabilidade de armazenamento de resina de MF, utilizando benzoguanamina (BG) em substituição parcial de melamina durante a síntese. Devido à menor funcionalidade da BG, os filmes obtidos a partir de sua reação com o formaldeído tendem a ser mais flexíveis e brilhantes comparativamente às resinas MF. Segundo os autores, quando usadas para impregnação de papel, estas resinas produziram papéis impregnados homogêneos, com boas propriedades, tais como o tempo de cura e fluxo.



## 3 Materiais e Métodos

### 3.1 Seleção dos aditivos

Os aditivos podem ser utilizados de duas formas distintas: para a modificação do polímero ou aplicados na formulação de impregnação. Em qualquer um dos casos, a motivação é desenvolver uma resina ou um aditivo que torne o papel impregnado pós-formável, impedindo este de quebrar quando dobrado a 90°. Também é objetivo que a empresa não dependa de um único fornecedor de aditivos, como se verifica no presente.

Os principais critérios de seleção dos aditivos basearam-se na literatura, no preço e na disponibilidade e conhecimento interno dos membros da empresa.

Assim, os aditivos escolhidos para a modificação do polímero foram a caprolactama, a benzoguanamina e a Resina 1.

#### ▪ Caprolactama:

A caprolactama, Figura 9, é uma amida cíclica do ácido capróico. O ácido capróico, também conhecido como ácido hexanóico, é o ácido carboxílico derivado do hexano, com a fórmula geral  $C_5H_{11}COOH$  (PubChem, 2018).

A caprolactama é um composto orgânico com a fórmula química  $C_6H_{11}NO$ , e com massa molecular de  $113,16 \text{ g.mol}^{-1}$ . É um sólido cristalino branco, higroscópico, muito solúvel em água e possui um odor desagradável (EPA, 2018).

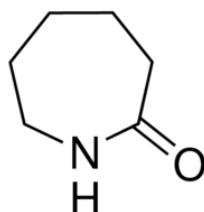


Figura 9 - Estrutura química da caprolactama (SigmaAldrich, 2018).

A resina MF padrão industrial da empresa já possui cerca de 3 % de caprolactama, e depois dos critérios de seleção já enunciados, decidiu-se verificar se, com o aumento da concentração de caprolactama, haveria algum tipo de impacto nas propriedades pós-formáveis do papel impregnado. Assim, realizaram-se as sínteses das resinas com

concentrações de 6, 9 e 12 % de caprolactama, dando origem às Resinas 2, 3 e 4, respetivamente.

▪ Benzoguanamina:

A benzoguanamina, Figura 10, também conhecida por 2,4-diamino-6-fenil-1,3,5-triazina, é um pó branco cristalino à temperatura ambiente, e uma base fraca, praticamente insolúvel em água. Este composto orgânico, cuja fórmula química é  $C_9H_9N_5$ , apresenta uma massa molecular de  $187,2 \text{ g.mol}^{-1}$ , é amplamente usado para a produção de resinas, sendo utilizado como agente de reticulação juntamente com o formaldeído, resinas alquídicas e acrílicas, com o intuito de aumentar as suas propriedades termoendurecíveis. A BG é usada ainda como matéria-prima para resinas de guanamina, como modificador e como agente flexibilizante de resinas de formaldeído (TheChemicalCompany,2018).

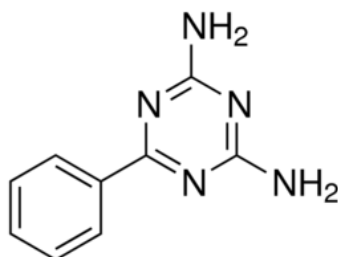


Figura 10 - Estrutura química da benzoguanamina (SigmaAldrich, 2018).

Realizou-se então a síntese da resina MF com a adição de cerca de 17 % benzoguanamina em substituição de cerca de 8 % de melamina, formando a Resina 5. Ao adicionar a benzoguanamina na síntese da resina, as moléculas da mesma serão menos ramificadas e o anel aromático presente no composto afastará os pontos de reticulação.

▪ Resina 1:

A Resina 1 foi sintetizada em laboratório, juntando à resina MF padrão industrial, 30 % do Aditivo 2, descrito mais adiante. É de realçar que esta resina foi utilizada quer como resina de impregnação, quer como aditivo na formulação de impregnação, assumindo assim um papel duplamente relevante para o presente estudo.

Por sua vez, os aditivos aplicados na formulação de impregnação foram os Aditivos 1, 2, 3, 4 e 5.

▪ Aditivo 1:

O Aditivo 1 é um aditivo comercial e foi desenvolvido com o intuito de plastificar resinas melamínicas para laminados convencionais e pós-formáveis. O aditivo reage com a resina formando uma rede única, sem a presença de quaisquer subprodutos. O Aditivo 1 será testado nas concentrações de 8, 11 e 16 wt. %.

▪ Aditivo 2:

O Aditivo 2 é um polímero de óxido de etileno. Possui elevada hidrofiliabilidade, flexibilidade e biocompatibilidade, aumentando assim a resistência deste à quebra/fratura. Através da sua reação com a resina MF prevê-se uma redução da tensão máxima e do módulo elástico do material, o que conferirá ao laminado uma maior flexibilidade. O Aditivo 2 será testado nas concentrações de 8, 11 e 16 wt. %.

▪ Aditivo 3:

O Aditivo 3 é uma amina difuncional. Devido à sua estrutura, o seu uso mais significativo é como agente de cura de resinas epóxi. Atua na redução da temperatura necessária para a sua cura, mas é sobretudo responsável pela sua maior estabilidade, reduzindo assim a sua fragilidade e aumentando as propriedades mecânicas, nomeadamente a pós-formabilidade. O Aditivo 3 será testado nas concentrações de 8 e 11 wt. %.

▪ Aditivo 4:

O Aditivo 4 é uma resina de ureia-formaldeído modificada com o Aditivo 2, oferecendo maior tenacidade ao produto final, além de, tal como explicado anteriormente, possui vantagens como o baixo custo quando comparada às resinas MF. O Aditivo 4 será testado nas concentrações de 8, 11 e 16 wt. %.

▪ Aditivo 5:

O Aditivo 5 corresponde à Resina 1, sendo que neste caso é utilizada como aditivo na formulação de impregnação. O Aditivo 5 será testado nas concentrações de 8, 11, 16, 21, 26, 31, 36 e 41 wt. %.

## 3.2 Síntese de Resinas

### 3.2.1 Síntese de resinas MF

Uma das etapas mais importantes para a produção de CPL é a síntese de resinas MF. Na Figura 11 apresentam-se os equipamentos utilizados na referida síntese.

É de realçar que todas as sínteses se realizaram nas instalações da EuroResinas, no UPTEC.

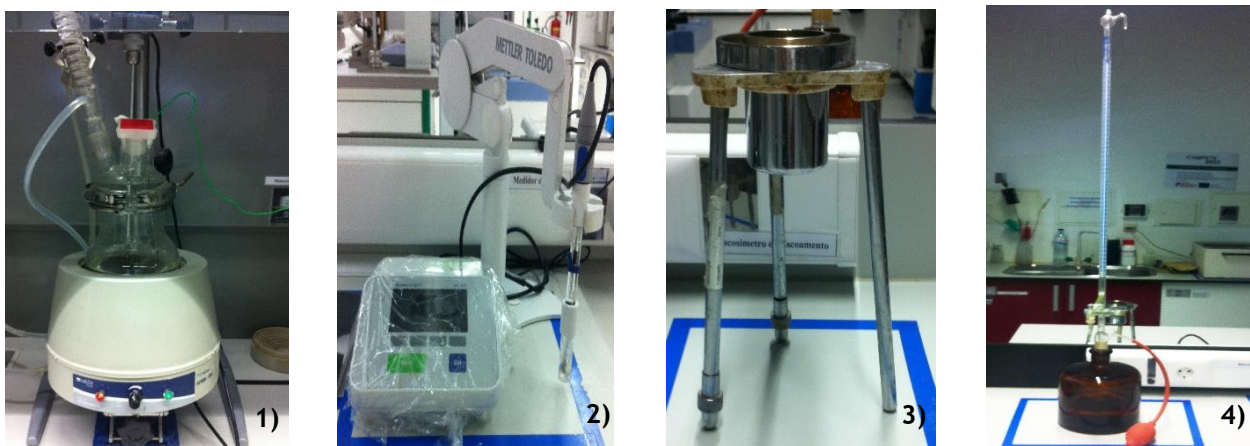


Figura 11 - Equipamento utilizado na síntese de resinas MF: 1) reator laboratorial, 2) medidor de pH, 3) viscosímetro de escoamento, 4) controlador de tolerância à água.

Durante a síntese existem diversos parâmetros que devem ser controlados e estar de acordo com as especificações. A síntese de resinas MF realiza-se com  $pH$  de  $9,5 \pm 0,5$ , e com uma razão molar F/M entre 1,5 e 2.

No início da síntese, a temperatura ronda os 45-50 °C, sendo que posteriormente atinge os 90-95 °C e, em seguida ocorre uma descida da temperatura até os 85-90 °C e desta até à temperatura ambiente.

Ao longo da síntese da resina, para além do  $pH$  e da temperatura, também se procede a um controlo da tolerância à água (TA), que indica o grau de polimerização da resina. A síntese termina quando a tolerância à água se encontra entre  $(200 \pm 40) \%$ .

Finda a síntese, a resina tem de evidenciar um aspeto límpido cristalino, tem de possuir viscosidade de  $(16 \pm 2)$  s, um teor de sólidos de  $(56 \pm 1) \%$ , e uma massa volúmica de  $(1,250 \pm 0,010)$  g.cm<sup>-3</sup>.

### **3.3 Caracterização de Resinas**

Após a síntese de uma resina, é feita a caracterização físico-química da mesma, sendo essencial para garantir que a resina se encontra dentro dos limites de especificações definidos para assegurar a fiabilidade das resinas.

#### **3.3.1 Viscosidade**

A viscosidade de uma resina é determinada à temperatura de 25 °C, com o auxílio de um copo de viscosidade Ford.

#### **3.3.2 pH**

O pH de uma resina é obtido pela medição potenciométrica de pH, recorrendo a um eléctrodo combinado de vidro.

#### **3.3.3 Teor de sólidos**

O teor de sólidos é determinado pela evaporação de compostos voláteis de uma amostra com 1 g de resina, numa estufa a 120 °C, durante 2 h.

#### **3.3.4 Densidade**

A densidade de uma resina é determinada pela medição da pressão exercida pela resina, sobre um corpo imerso nesse mesmo líquido. Para tal, utiliza-se um densímetro com escala de medição apropriada.

#### **3.3.5 Cloud time**

O *cloud time* de uma resina é obtido adicionando 5 g de resina num tubo de ensaio, e colocando-o num banho com água a ferver, até que a amostra turve.

#### **3.3.6 Tolerância à água**

A tolerância à água de uma resina consiste em adicionar, num tubo de ensaio, água em 5 mL de resina até que esta turve, sendo este parâmetro expresso em percentagem de água adicionada à resina.



### 3.3.7 Espectroscopia de Infravermelhos por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia FTIR (*Fourier Transform InfraRed*) é uma técnica analítica usada para identificar componentes moleculares e estruturas. Mede a absorção da radiação infravermelha pelo material da amostra num dado comprimento de onda. As bandas de absorção de infravermelho identificam.

O espectro obtido foi realizado num espectrofotómetro Vertex 70 Bruker, utilizando 64 scans, registados num número de onda entre 4000 e 500  $\text{cm}^{-1}$  e com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.8 Gel Permeation Chromatography / Size Exclusion Chromatography (GPC/SEC)

A cromatografia de permeação em gel (GPC) ou cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) é um tipo de cromatografia líquida usada para retirar diretamente o peso molecular e a sua distribuição, de uma amostra em análise.

O GPC/SEC utilizado no decorrer deste projeto é constituído por um detetor Knauer RI 2300 e um injetor Knauer com 20  $\mu\text{L}$ .

As amostras para análise são preparadas por dissolução de cerca de 100 mg de resina em 3 mL de DMSO (dimetilsufóxido), seguida por agitação vigorosa durante 1 min. Posteriormente a amostra repousa cerca de 10 minutos, e após este período é filtrada através de filtro de 0,45  $\mu\text{m}$ .

## 3.4 Produção de CPL em Laboratório

### 3.4.1 Formulação de uma resina de impregnação

A formulação utilizada na resina de impregnação é constituída por uma resina melamina-formaldeído e alguns aditivos, para lhe conferir propriedades cruciais a uma correta impregnação. Na Tabela 1 apresentam-se os componentes usados na formulação e respetiva quantidade.

Tabela 1 - Componentes usados e respetiva quantidade.

Componentes	Quantidade (%)
Resina MF	75
Aditivos de impregnação	15
Aditivo para formabilidade	Variável

Relativamente aos aditivos de impregnação, estão incluídos água, o catalisador que atua como acelerador da reação, o desmoldante que impede que a resina adira ao material envolvente, o humectante que permite a criação de uma interface entre a água e o papel, o *anti-dust* que tem como principal objetivo garantir que partículas suspensas no meio envolvente não são incorporadas na formulação e finalmente o *anti-blocking* que impede que as folhas de papel impregnado se colem umas às outras.

### 3.4.2 Especificações das formulações de resinas de impregnação

As formulações de resinas de impregnação têm de se encontrar dentro das especificações exigidas: possuir um teor de sólidos de  $(50 \pm 1) \%$  e *cloud time* entre 5 e 7 minutos. Caso o *cloud time* seja inferior ou superior a este intervalo, é necessário retirar ou adicionar catalisador, respetivamente.

### 3.4.3 Impregnação de papel decorativo

Para a produção do laminado é necessária uma segunda etapa, denominada de impregnação de papel decorativo. Como o próprio nome indica, o papel decorativo é impregnado com a formulação que contém a resina e os aditivos selecionados.

Este processo divide-se em duas etapas, o 1º e o 2º banho. Durante o 1º banho, a folha de papel é impregnada dos dois lados com a formulação de impregnação (Figura 12). Posteriormente a folha é colocada num secador (Figura 13) a 900 rpm, 140 °C, e a um tempo definido pelo utilizador, tendo em conta o teor de resina pretendido.

No 2º banho, passo que confere o *coating* ao papel, a folha volta a ser impregnada dos dois lados com a mesma formulação e em seguida coloca-se no secador a operar nas mesmas condições do 1º banho, mas durante um tempo inferior.



Figura 12 - Processo de impregnação de papel.

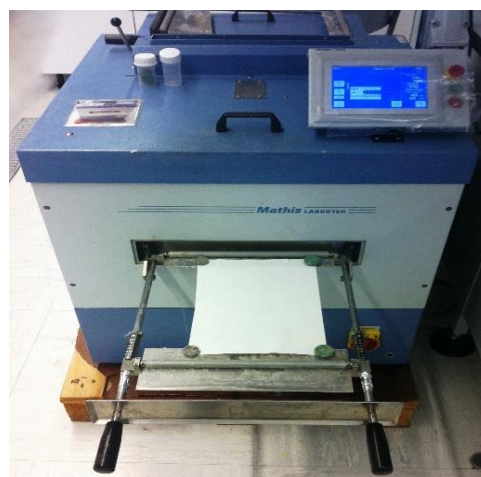


Figura 13 - Secador.

### 3.4.4 Especificações do papel impregnado

O papel impregnado deve obedecer a uma série de especificações, destacando-se o teor de resina (RC), e o teor de voláteis (VC).

#### 3.4.4.1 Teor de Resina:

O teor de resina (RC) indica a percentagem de resina que foi absorvida pelo papel durante a impregnação. A equação (1) permite determinar o valor desta especificação.

$$RC (\%) = \frac{m2 - m1}{m2} \times 100 \% \quad (1)$$

em que m1 (g) e m2 (g) correspondem às massas antes e depois da impregnação, respetivamente.

O teor de resina é determinado tanto no final do 1º banho (RC<sub>1</sub>) como no final do 2º banho (RC<sub>final</sub>) e tem de se encontrar dentro das especificações apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Especificações para o teor de resina.

% RC <sub>1</sub>	38-42
% RC <sub>final</sub>	54-58

### 3.4.4.2 Teor de Voláteis:

O teor de voláteis (VC) indica o conteúdo de compostos voláteis existentes no papel decorativo, após impregnação. A equação (2) permite determinar o valor desta especificação.

$$VC (\%) = \frac{m_2 - m_3}{m_2} \times 100 \% \quad (2)$$

em que  $m_2$  (g) corresponde à massa de uma amostra circular, com 11,3 cm de diâmetro, do papel impregnado e  $m_3$  (g) corresponde à amostra levada à estufa durante 5 min, a 160 °C, e posteriormente pesada.

O teor de voláteis tem de se encontrar dentro da especificação apresentada na Tabela 3.

*Tabela 3 - Especificação para o teor de voláteis.*

<b>% VC</b>	5-8
-------------	-----

Quando os valores de % RC e % VC não se encontram dentro das especificações, otimizam-se as condições de secagem após a impregnação, alterando o tempo de secagem ou aplicando mais ou menos resina no papel.

### 3.4.5 Prensagem do papel impregnado

Após a impregnação do papel decorativo, este é prensado, com um papel de pergaminho seco, num processo de cura térmica.

A prensagem efetua-se numa prensa à escala laboratorial, a uma temperatura constante de 170 °C, a uma pressão de 50 bar e durante um intervalo de tempo de 50 s. Após esta etapa, a prensa é aberta e retira-se o laminado.

A prensa utilizada neste processo encontra-se na Figura 14.



*Figura 14 - Prensa utilizada na produção de CPL.*

## **3.5 Caracterização do CPL**

Após a produção de CPL, é necessária uma caracterização físico-química do mesmo, e para isso efetuam-se diversos testes. Os primeiros 4 testes que serão apresentados foram realizados nas instalações do Departamento de Engenharia de Madeiras (DEMad), da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Viseu (ESTGV-IPV). O ensaio de formabilidade realizou-se nas instalações da Sonae Indústria, na Maia.

### **3.5.1 Resistência ao calor seco**

O teste de resistência ao calor seco é realizado de acordo com a norma EN 438-2: 2005, e consiste em colocar o provete em contacto com um bloco de aço. Assim, coloca-se uma liga de alumínio a uma temperatura de 160 °C e posteriormente deixa-se arrefecer durante 20 min sobre o provete. A sua classificação do dano efetuado à superfície do laminado é realizada com base na Tabela 4.

Tabela 4 - Classificação a atribuir ao laminado após os testes.

Grau	Superfície do termolaminado
5	Sem mudança visível
4	Ligeira mudança de brilho e/ou cor, apenas visível em certos ângulos
3	Moderada mudança no brilho e/ou cor
2	Acentuada mudança no brilho e/ou cor
1	Formação de bolhas e/ou delaminação

### 3.5.2 Resistência ao vapor de água

O teste de resistência ao vapor de água é realizado de acordo com a norma EN 438-2: 2005, e consiste em expor um provete de 100x100 mm a vapor de água durante 1 h. Findo esse tempo, o provete repousa à temperatura ambiente durante 24 h, e posteriormente avalia-se o aspeto superficial do mesmo. A sua classificação é realizada de acordo com a Tabela 4.

### 3.5.3 Resistência da superfície ao risco

O teste de resistência ao risco é realizado de acordo com a norma EN 438-2: 2005, e consiste em perfurar um provete de 100x100 mm no centro. Posteriormente, o provete é encaixado no parafuso do prato giratório, usando-se um disco de aperto para que este fique fixo e assim permaneça durante todo o ensaio. A ponta riscante entra em contacto direto com o provete e quando se liga o equipamento, o prato gira com uma frequência de 5 rpm, o que vai riscando, de forma circular, a amostra.

Para cada uma das cargas aplicar, isto é, 1, 2, 4 e 6 N, são realizados dois riscos espaçados de 1 a 2 mm, sendo que entre cargas os espaçamentos são de 3 a 5 mm. Como agente contrastante, ou seja, um elemento adicionado nos riscos e que ajude a realçar a superfície do laminado, usa-se pó de talco.

A resistência da superfície ao risco é expressa através de uma classificação numérica (de 1 a 5), que define a força máxima que não produz um risco contínuo na superfície. O

resultado é verificado por inspeção visual da amostra numa câmara de observação construída de acordo com a norma EN 438-2: 2005, tal como demonstrado na Tabela 5.

*Tabela 5 - Classificação da resistência ao risco.*

<b>Grau</b>	<b>Riscos descontínuos, marcas superficiais fracas, ou nenhuma marca visível</b>	<b>Dois círculos contínuos (<math>\geq 90\%</math> do perímetro)</b>
<b>5</b>	6 N	> 6 N
<b>4</b>	4 N	6 N
<b>3</b>	2 N	4 N
<b>2</b>	1 N	2 N
<b>1</b>	-	1 N

#### 3.5.4 Resistência à mancha

O teste de resistência à mancha é realizado de acordo com a norma EN 438-2: 2005, e consiste em colocar os provetes em contato com uma série de substâncias que provavelmente irão manchar/danificar a superfície. As substâncias poderão ser graxa, café, acetona, hidróxido de sódio, peróxido de hidrogénio, entre outros.

No final do período de contato determinado, os provetes são examinados para avaliar o aspeto superficial do mesmo, e a sua classificação é realizada de acordo com a Tabela 4. Os tempos de contacto para cada substância e respetiva temperatura estão apresentados na Tabela 6.

*Tabela 6 - Testes de resistência à mancha.*

<b>Agente</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Tempo de contacto</b>
Graxa	Ambiente	10 min
Hidróxido de Sódio (25 % de solução)	Ambiente	10 min
Peróxido de hidrogénio	Ambiente	10 min
Acetona	Ambiente	16 h
Café	~ 80 °C	16 h

### 3.5.5 Teste de Formabilidade

O teste de formabilidade aos provetes do CPL é feito de acordo com a norma EN 438-2:2005, e consiste em adicionar um pigmento indicador de temperatura aos provetes, expô-los a uma potência de 650 W e a uma tensão elétrica de 220-230 V, e quando se verificar alteração da cor do pigmento, aplica-se o molde da norma durante alguns segundos e verifica-se se a amostra apresenta falhas ou quebras. Realizaram-se testes com pigmentos indicadores de temperaturas a 121 °C e 163 °C, assim como se realizou o teste à temperatura ambiente de  $(23\pm 2)$  °C, e aplicou-se quer o molde da norma, quer um molde com um ângulo de 90°.

O equipamento utilizado para a realização do teste de formabilidade, bem como os dois moldes testados, encontram-se na Figura 15.



Figura 15 - Equipamento utilizado para os ensaios de formabilidade, bem como os dois moldes testados nos ensaios.





## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Resinas de Impregnação Modificadas

#### 4.1.1 Análise GPC/SEC

Após a sua síntese, as resinas de impregnação modificadas foram caracterizadas por GPC/SEC. Na Figura 16 encontram-se representados os resultados da análise de GPC. Qualitativamente, espécies de maior peso molecular apresentarão um volume de retenção menor.

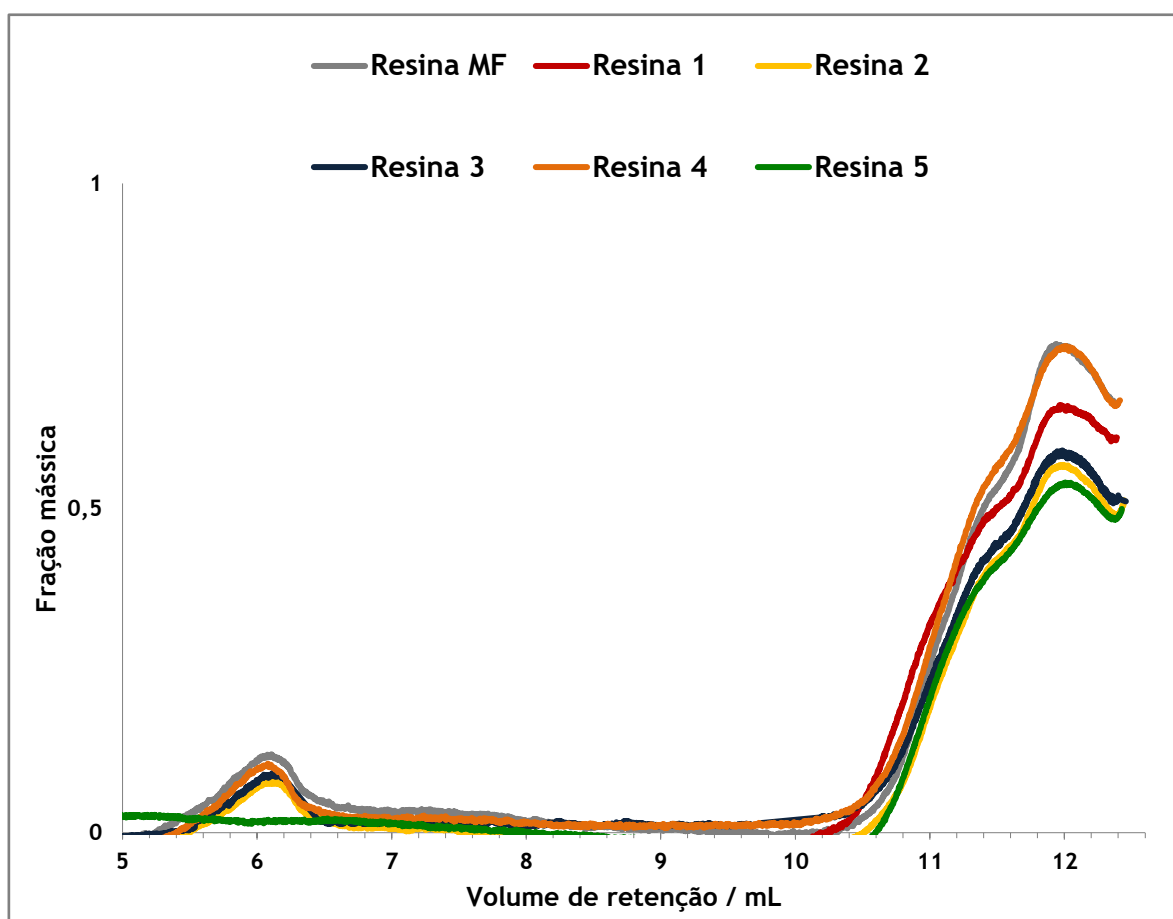


Figura 16 - Resultados de GPC para as resinas de impregnação modificadas.

Através da análise da Figura 16, é possível verificar que as Resinas padrão industrial (MF), 2, 3 e 4 apresentam uma distribuição bimodal. Estas Resinas possuem tanto polímeros de elevado peso molecular (zonas de menor volume de retenção), como polímeros de baixo peso molecular (zonas de elevado volume de retenção). Isto vai de encontro ao que se previa, já que a sua constituição é semelhante, variando apenas as quantidades de caprolactama. Por outro lado, as Resinas 1 e 5, são de distribuição unimodal, pois apresentam apenas espécies de pesos moleculares baixos.

#### 4.1.2 Formulações de impregnação

Depois de sintetizadas as resinas, procedeu-se ao desenvolvimento da formulação de impregnação. Neste caso, além das resinas, só se utilizaram os aditivos de impregnação, para avaliar que impacto teria no papel impregnado a inexistência de qualquer aditivo para a formabilidade.

Na Tabela 7 estão representadas as formulações das resinas de impregnação modificadas e respetivas características.

Tabela 7 - Formulação de resinas de impregnação modificadas e respetivas características.

Formulações	Cloud time (min)	pH	Viscosidade (s)	Teor de sólidos (%)
Resina MF	5,30	7,93	13,09	49,38
Resina 1	5,20	7,57	12,75	51,32
Resina 2	5,17	7,81	14,15	49,89
Resina 3	5,28	7,82	14,16	51,14
Resina 4	6,45	7,80	13,85	50,49

Em todas as formulações, o *cloud time* encontra-se dentro dos valores especificados (5-7 min), assim como o teor de sólidos ( $50 \pm 1$  %).

## 4.2 Resinas de Impregnação Aditivadas

### 4.2.1 Análise FTIR

A análise FTIR foi realizada com o intuito de identificar que compostos poderão existir no aditivo comercial utilizado pela empresa, o Aditivo 1.

Na Figura 17 encontra-se o espectro FTIR do Aditivo 1 e na Tabela 8 a sua análise, identificando as principais bandas de absorção e os respetivos grupos funcionais.

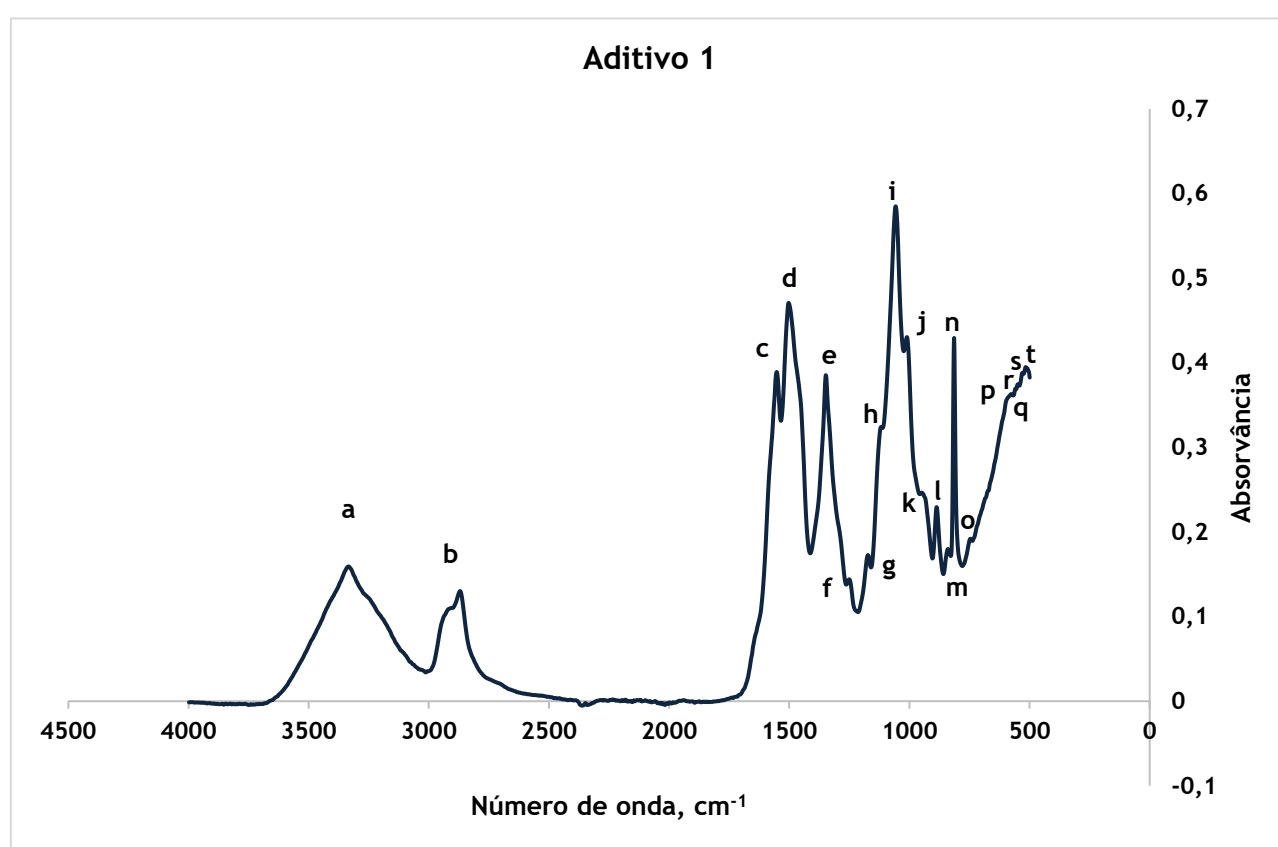


Figura 17 - Espectro FTIR do Aditivo 1.

Tabela 8 - Interpretação do espectro FTIR do Aditivo 1.

Designação	Bandas de absorção (cm <sup>-1</sup> )	Interpretação
a	3334	Estiramento NH em amidas Estiramento OH em álcoois
b	2869	Estiramento CH em compostos alifáticos
c	1552	Deformação NH em amidas
d	1502	Deformação NH em amidas
e	1347	Estiramento C-N em amidas
f	1250	Estiramento C-O em álcoois
g	1172	Estiramento C-O em álcoois
h	1117	Estiramento C-O em álcoois
i	1057	Estiramento C-O em álcoois
j	1010	Estiramento C-O em álcoois
k	948	Estiramento C-O em álcoois
l	886	Deformação fora do plano C-H
m	839	Flexão C-N do anel triazina
n	814	Flexão C-N do anel triazina
o	746	Flexão C-N do anel triazina
p	575	Flexão fora do plano C=O em amidas
q	548	Flexão C-C=O em aldeídos Flexão fora do plano C=O em amidas
r	529	Flexão C-C=O em aldeídos
s	516	Flexão C-C=O em aldeídos
t	509	Deformação da cadeia C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> em grupos alquilo

Pela interpretação do espectro FTIR do Aditivo 1, pode concluir-se que este plasticizante pode ter na sua composição formaldeído, melamina, ureia e etilenoglicol.

#### 4.2.2 Análise $^{13}\text{C}$ RMN

Similarmente, também foi efetuada a análise  $^{13}\text{C}$  RMN. Esta análise é bastante útil, uma vez que permite confirmar os resultados de outro tipo de análises, como por exemplo o FTIR, usado anteriormente.

A Figura 18 apresenta o espectro de ressonância magnética nuclear do Aditivo 1.

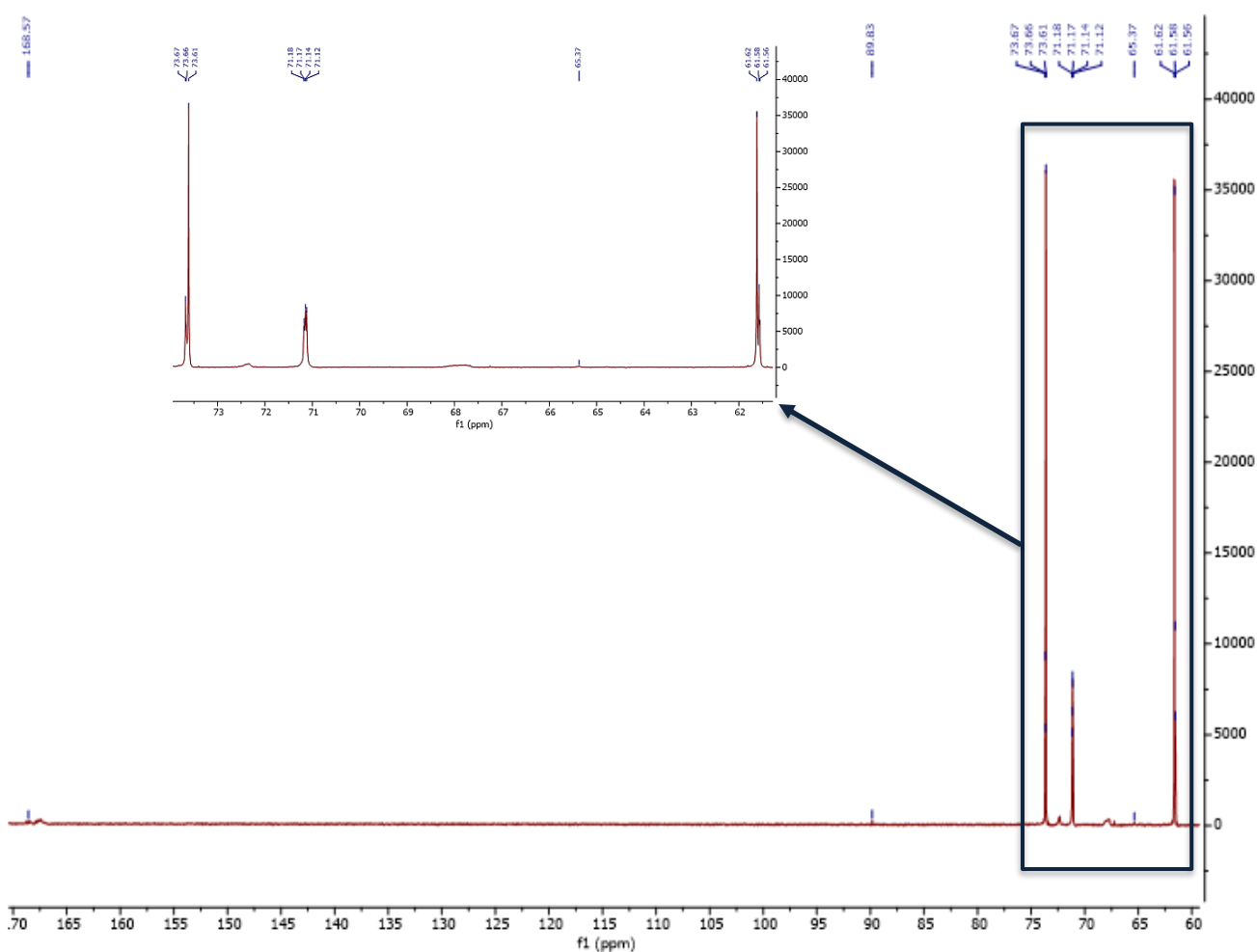


Figura 18 - Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN do Aditivo 1.

A análise do espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN, apresenta os diferentes tipos de carbonos que constituem o Aditivo 1. Através da literatura, é possível constatar que os principais grupos presentes são grupos amida, amina e álcool, denunciando a presença de ureia, melamina e etilenoglicol, indo de encontro ao que já se tinha concluído com a análise FTIR do aditivo.

#### 4.2.3 Formulações de Impregnação

Além do desenvolvimento das formulações de impregnação das resinas modificadas, também se desenvolveram formulações para as resinas aditivadas. Assim, para além das resinas, utilizaram-se os aditivos de impregnação e os aditivos para a formabilidade.

Na Tabela 9 estão representadas as formulações de impregnação aditivadas e respetivas características.

*Tabela 9 - Formulação de resinas de impregnação aditivadas e respetivas características.*

Formulações	Composição (wt. %)	Cloud time (min)	pH	Viscosidade (s)	Teor de sólidos (%)
Aditivo 1	8	5,35	7,72	14,08	51,87
	11	5,24	7,79	13,61	50,72
	16	5,40	7,74	13,3	53,02
Aditivo 2	8	5,05	7,73	13,75	51,43
	11	5,50	7,76	13,52	51,94
	16	6,30	7,72	14,37	54,38
Aditivo 3	8	5,12	11,5	13,84	51,43
	11	*	*	*	*
Aditivo 4	8	5,25	7,86	13,44	49,02
	11	5,16	7,69	13,26	49,03
	16	6,45	7,77	15,33	49,32
Aditivo 5	8	6,10	7,91	13,63	49,73
	11	5,09	7,79	13,61	49,30
	16	5,10	7,88	14,58	50,18
	21	6,30	7,9	15,80	51,04
	26	6,39	7,87	14,29	51,23
	31	6,20	7,89	14,37	50,79
	36	6,35	7,94	14,04	51,11
	41	6,43	7,98	14,15	51,03

Na formulação com 11 wt. % do Aditivo 3, não foi possível avaliar os parâmetros, uma vez que o *cloud time* da formulação se situou nos 2 minutos, e, portanto, fora do limite aceitável. Os restantes, estão dentro dos parâmetros desejados.

## **4.3 Produção de CPL em laboratório**

### **4.3.1 Impregnação dos papéis decorativos**

Após a impregnação do papel decorativo, foi efetuada uma análise sensorial com o intuito de avaliar o estado do mesmo. A maior parte dos aditivos comportou-se de uma forma satisfatória, com a exceção da Resina 1 que não apresentou bons resultados, visto que as folhas ficaram pegajosas e coladas umas às outras, e o mesmo se verificou com as formulações com 16 wt. % dos Aditivos 1 e 2.

## **4.4 Caracterização do papel prensado**

Após a impregnação do papel decorativo e posterior prensagem, procedeu-se à caracterização físico-química do papel, avaliando a sua resistência a vários fatores como o calor seco, vapor de água, risco e mancha.

### **4.4.1 Resistência ao calor seco, vapor de água, risco e mancha**

#### **4.4.1.1 Resinas de Impregnação Modificadas**

Na Tabela 10 apresentam-se os resultados relativos aos ensaios de resistência ao calor seco, vapor de água, risco e mancha correspondentes às resinas de impregnação modificadas.



Tabela 10- Resistência ao calor seco, vapor de água, risco e mancha das resinas de impregnação modificadas.

Formulação	Calor Seco	Vapor de Água	Risco	Mancha				
				Café	Graxa	NaOH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Acetona
Resina MF	4	5	3	5	5	5	5	5
Resina 1	4	3	3	5	5	5	5	5
Resina 2	4	5	3	5	5	5	5	5
Resina 3	4	5	3	5	5	5	5	5
Resina 4	4	4	3	5	5	5	5	5

Todos estes parâmetros foram então caracterizados numa escala de 1 (nada resistente) a 5 (bastante resistente). Após análise da tabela, é possível perceber que a maioria das resinas se comporta de forma bastante satisfatória, com especial destaque para as Resinas MF, 2 e 3. Pressupõe-se que os compostos das Resinas 1 e 4, são responsáveis pela menor resistência ao vapor de água.

#### 4.4.1.2 Resinas de Impregnação Aditivadas

Na Tabela 11 apresentam-se os resultados relativos aos ensaios de resistência ao calor seco, vapor de água, risco e mancha correspondentes às resinas de impregnação aditivadas.

Tabela 11- Resistência ao calor seco, vapor de água, risco e mancha das resinas de impregnação aditivadas.

Formulação	Composição (wt. %)	Calor Seco	Vapor de Água	Risco	Mancha				
					Café	Graxa	NaOH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Acetona
Aditivo 1	8	4	3	3	5	5	5	5	5
	11	4	3	3	5	5	5	5	5
Aditivo 2	8	4	3	3	5	5	5	5	3,5
	11	4	3	3	5	4	5	5	5
Aditivo 3	8	2	1	3	4	4	5	5	5
Aditivo 4	8	4	4,5	3	4,5	5	5	5	5
	11	4	4	3	5	5	5	5	5
	16	4	4,5	3	5	5	5	5	5
Aditivo 5	8	4	3	3	4,5	5	5	5	5
	11	4	5	3	5	5	5	5	5
	16	4	4	3	5	5	5	5	5
	21	4	4	3	5	5	5	5	5
	26	4	4	3	5	5	5	5	5
	31	4	4	3	5	5	5	5	5
	36	4	3	3	5	5	5	5	5
41	4	4	3	5	4	5	5	5	
Aditivo Comercial 1		4	4,5	3	5	5	5	5	5
Aditivo Comercial 2		4	4	3	5	5	5	5	5



Todos estes parâmetros foram caracterizados numa escala de 1 (nada resistente) a 5 (bastante resistente). Alguns valores não estão expressos em número inteiro, uma vez que como para cada análise se utilizaram 2 provetes, a avaliação final é a média dos 2 resultados.

As impregnações dos papéis com o Aditivo Comercial 1 e 2 não foram realizadas no laboratório, sendo apenas referentes a duas amostras comerciais que serviram para comparação com as restantes.

Atentando à Tabela 11, podemos constatar que a formulação com o Aditivo 3 (8 wt. %) foi a que revelou piores resultados nos diversos testes realizados, motivo pelo qual já não foi testado com outras composições. Por outro lado, as formulações com o Aditivo 4 (8, 11 e 16 wt. %) e o Aditivo 5 (11 wt. %) revelaram excelentes resultados.

#### 4.4.2 Teste de formabilidade

Como já foi referido, o teste de formabilidade aos provetes do CPL é feito de acordo com a norma EN 438-2:2005. Realizaram-se testes com pigmentos indicadores de temperaturas a 121 °C e 163 °C, assim como se realizou o teste à temperatura ambiente de (23±2) °C, e aplicou-se quer o molde da norma, quer um molde com um ângulo de 90°.

##### 4.4.2.1 Resinas de Impregnação Modificadas

Na Tabela 12 apresentam-se os resultados relativos aos testes de formabilidade para as formulações de resinas de impregnação modificadas.

Tabela 12 - Resultados obtidos no teste de formabilidade das resinas modificadas.

Formulações	Ensaio a Quente			Ensaio a Frio
	163 °C		121 °C	
	Molde da Norma EN 438-2	Molde com Ângulo Reto	Molde com Ângulo Reto	Molde da Norma EN 438-2
Resina MF	X	X	X	X
Resina 1	✓	✓	✓	X
Resina 2	X	X	X	X
Resina 3	✓	X	X	X
Resina 4	X	X	X	X

Analisando a Tabela 12 é possível constatar que a resina que apresentou melhores resultados de pós-formabilidade foi a Resina 1, já que apenas quebrou no ensaio a frio, enquanto que as restantes quebraram tanto no ensaio a frio, como em pelo menos um dos ensaios a quente. No entanto, e como já foi referido anteriormente, o papel impregnado com esta resina apresentou bastante oleosidade, tendo como resultado amostras bastante pegajosas.

#### 4.4.2.2 Resinas de Impregnação Aditivadas

Na Tabela 13 apresentam-se os resultados relativos aos testes de formabilidade para as formulações de resinas de impregnação aditivadas.

Tabela 13- Resultados obtidos no teste de formabilidade das resinas aditivadas.

Formulações	Composição (wt. %)	Ensaio a Quente			Ensaio a Frio
		163°C		121°C	
		Molde da Norma EN 438-2	Molde com Ângulo Reto	Molde com Ângulo Reto	Molde da Norma EN 438-2
Aditivo 1	8	✓	X	X	X
	11	✓	X	X	X
Aditivo 2	8	✓	X	X	X
	11	✓	X	X	X
Aditivo 3	8	✓	✓	✓	X
Aditivo 4	8	X	X	X	X
	11	✓	X	✓	X
	16	✓	X	✓	X
Aditivo 5	8	X	X	X	X
	11	✓	X	✓	X
	16	✓	X	X	X
	21	✓	X	X	X
	26	✓	X	X	X
	31	✓	X	X	X
	36	✓	X	X	X
	41	✓	X	X	X
Aditivo Comercial 1		X	X	X	X
Aditivo Comercial 2		X	X	X	X

Analisando a Tabela 13 é possível constatar que a resina que apresentou melhores resultados de pós-formabilidade foi com o Aditivo 3 na sua formulação, apesar de a amostra ter adquirido um tom amarelo durante a prensagem do papel e deste ter apresentado bolhas após o teste de formabilidade, provavelmente devido à sua sensibilidade a elevadas temperaturas. Destacam-se também as resinas com o Aditivo 4 (11 e 16 wt. %) e o Aditivo 5 (11 wt. %) na sua formulação, já que ambas obtiveram um bom resultado em dois dos testes de pós-formabilidade realizados.



## 5 Conclusões

O principal objetivo deste projeto foi o desenvolvimento de uma formulação de impregnação que permita a produção de termolaminados de baixa espessura com elevada pós-formalidade. Este objetivo passava quer pela modificação, quer pela aditivação da resina MF padrão da empresa.

Para além disso foi também testado e caracterizado um aditivo comercial disponível no mercado, de forma a identificar os seus principais grupos funcionais e assim proceder a uma seleção de aditivos onde esses mesmos grupos estivessem presentes. Esta caracterização foi realizada recorrendo à análise de FTIR e de  $^{13}\text{CRMN}$ , o que permitiu identificar na sua constituição formaldeído, ureia, melamina e etilenoglicol. Assim, aditivos com os grupos funcionais presentes nos compostos acima enunciado seriam, em teoria, os que obteriam melhores resultados nos ensaios efetuados, nomeadamente o glicol pois os restantes fazem parte integrante da estrutura da resina.

Através da análise de GPC/SEC às resinas de impregnação modificadas, é possível concluir que a presença de caprolactama na sua formulação é responsável pela presença de polímeros de maior peso molecular, já que apenas nas Resinas MF, 2, 3 e 4 apresentaram menores volumes de retenção (entre os 5,5 e os 6,5 mL). As curvas referentes aos maiores volumes de retenção também podem ser encontradas nas resinas com caprolactama, assumindo, portanto, que estas possuem uma distribuição bimodal. As restantes resinas possuem uma distribuição unimodal, pois são apenas constituídas por polímeros de menor peso molecular, já que estes polímeros apresentam volumes de retenção maiores, a partir de 10,5 mL.

Logo à partida, e pela análise sensorial realizada após a impregnação do papel decorativo, é possível constatar que tanto a Resina 1, como os Aditivos 1 e 2 (16 wt. %), não apresentaram bons resultados, já que a superfície das folhas impregnadas se revelou pegajosa, havendo mesmo a colagem involuntária entre folhas.

Na caracterização físico-química do papel, as resinas modificadas que apresentaram melhores resultados foram as Resinas MF, 2 e 3, ainda que só se tenha verificado uma menor resistência ao vapor de água por parte das Resinas 1 e 4. Já entre os aditivos selecionados, os aditivos que revelaram melhores resultados foram os Aditivos 4 (8, 11 e 16 wt. %) e 5 (11 wt. %).

Para uma melhor compreensão dos valores-tipo para esta classe de aditivos, foram ainda analisadas duas amostras comerciais.

Nos ensaios de pós-formalidade, a resina modificada que apresentou melhores resultados foi a Resina 1, já que apenas quebrou no ensaio a frio, enquanto que as restantes



quebraram em, pelo menos, um dos ensaios realizados a quente. É de realçar que apesar dos resultados obtidos, ficou patente alguma degradação da amostra, nomeadamente pela oleosidade da mesma, logo após a prensagem. No que diz respeito aos aditivos, os que obtiveram melhores resultados foram os Aditivos 3 (8 wt. %), apesar da amostra ter adquirido um tom amarelado e terem surgido algumas bolhas, Aditivo 4 (11 e 16 wt. %) e Aditivo 5 (11 wt. %).

## 6 Avaliação do trabalho realizado

### 6.1 Objetivos Realizados

Ao longo do projeto foram desenvolvidos diversos estudos com os seguintes objetivos:

- Síntese de resinas MF: Este objetivo foi cumprido, tendo-se sintetizado com sucesso várias resinas ao longo do projeto, com os diversos aditivos selecionados;
- Caracterização de resinas MF: Este objetivo foi cumprido, tendo-se determinado as propriedades físico-químicas das resinas sintetizadas através de análises de viscosidade, *pH*, teor de sólidos, densidade, *cloud time* e tolerância à água. Estas resinas foram também caracterizadas tendo em conta a sua distribuição dos pesos moleculares, ou seja, por GPC.
- Produção e caracterização de laminados pós-formáveis: Este objetivo foi cumprido, tendo-se produzido laminados com as resinas sintetizadas. Os produtos finais foram posteriormente sujeitos a uma série de testes que permitiam a avaliação do desempenho final da resina.

### 6.2 Limitações e Trabalho Futuro

Uma das limitações deste trabalho prendeu-se no facto de o teste de formabilidade se realizar na Maia, estando sempre dependente da disponibilidade de terceiros, assim como das instalações e do próprio equipamento.

Outra limitação passou pela reduzida quantidade de bibliografia atual disponível para a modificação de resinas MF.

É também de realçar que por ter tido um problema de saúde, que incidiu sobre o período de trabalho experimental, o tempo de execução do mesmo foi encurtado, já que pela expiração do seguro não pude aceder às instalações laboratoriais da empresa.

Como perspetiva de trabalho futuro, considera-se importante testar formulações de impregnação com a benzoguanamina e dicianodiamida, pois segundo a informação disponível foram as que apresentaram maior potencial, excluindo as já testadas neste trabalho.

Poderá ainda ser testada a conjugação de mais do que um aditivo na formulação, para avaliar que impacto que poderá ter na pós-formabilidade.

### **6.3 Apreciação Final**

Uma vez que a produção de resinas flexíveis é um dos objetivos da empresa, a realização deste trabalho permitiu adquirir conhecimento na modificação de resinas melamínicas e a sua aplicação em novos produtos. Ao longo do trabalho algumas hipóteses foram refutadas, enquanto outras foram validadas, revelando-se assim um importante contributo para futuras investigações.

## Referências

- Barometro Inovação - *EuroResinas*. (2018). [Em linha]. Disponível: <http://barometro.cotecportugal.pt/pt/praticas/experienciaspartilhadas/euroresinas.html> [Acedido em 13-Abr-2018].
- Benzoguanamine. (2018). [Em linha]. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/d23408?lang=pt&region=PT>. [Acedido em 27-Mai-2018].
- Caprolactam. (2018). [Em linha]. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/c2204?lang=pt&region=PT>. [Acedido em 27-Mai-2018].
- Conti, N. et al., 2000. Modified melamine resins and their use for producing postformable laminates. Patente N° US6077614
- Crew, G.M. et al., 1993. Ameline-melamine-formaldehyde resins (AMFR) and method of preparation. Patente N° US5254665
- Decorative Surfaces. (2018). [Em linha]. Disponível em: <http://www.decorativesurfaces.org/userfiles/filemanager/1400> [Acedido em 3-Mar-2018].
- DeLapp, D.F. et al., 1978. Low pressure melamine resins containing an ethylene glycol and an elastomer. Patente N° US4093579
- Diem, H., Matthias, G., & Wagner, R. A. (2010). Amino Resins. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.
- Diethelm, H. et al., 1973. Process for the manufacture of new plasticised melamine-formaldehyde condensates. Patente N° US3753934
- EN 438-2 (2005). *High-pressure decorative laminates (HPL) - Sheets based on thermosetting resins (usually called Laminates) - Part 2: Determination of properties*.
- Epa.gov. (2018). [Em linha]. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/caprolactam.pdf> [Acedido em 28-Ago-2018].
- Finixia - *Continuous Pressure Laminate* (2018). [Em linha]. Disponível em: <http://www.finixia.com/en/products/laminate/continuous-pressure-laminate-cpl> [Acedido em 5-Jan-2018].
- Finixia - *High Pressure Laminate*. (2018). [Em linha]. Disponível em: <http://www.finixia.com/en/products/laminate/high-pressure-laminate-hpl> [Acedido em 5-Jan-2018].
- Fraser, G. et al., 1959. Internally plasticized melamine resins. Patente N° US2916410

- Gapud, B.D. et al., 1999. Melamine-formaldehyde resins modified with dicyandiamide and sorbitol for impregnation of substrates for post-formable decorative laminates. Patente N° US6001925
- Henriques, A., Paiva, N., Bastos, M., Martins, J., Carvalho, L. and Magalhães, F. (2017). Improvement of storage stability and physicochemical properties by addition of benzoguanamine in melamine-formaldehyde resin synthesis. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(32), p.45185.
- IHS Markit - *Amino Resins*. (2018). [Em linha]. Disponível em: <https://ihsmarkit.com/products/amino-resins-chemical-economics-handbook.html> [Acedido em 16-Fev- 2018].
- John Wiley. (2002). *Encyclopedia of polymer science and technology*.
- Kronospan - *Finish Foil*. (2018). [Em linha]. Disponível em: <https://pt.kronospan-express.com/pt/products/view/kronodesign/filmes/finish-foil/finish-foil-215#c=1198> [Acedido em 10-Fev-2018].
- Kronospan - *HPL Standard*. (2018). [Em linha]. Disponível em: <https://pt.kronospan-express.com/pt/products/view/kronodesign/hpl/hpl-standard/hpl-standard-8#c=1180> [Acedido em 10-Fev-2018].
- Oil and Colour Chemists' Association. (1983). *Nature*, 175(4449), pp.240-240.
- Pizzi, A., Mittal, K. L. (2003). *Handbook of Adhesive Technology* (2nd ed.). New York: Marcel Dekker.
- Portal da Madeira - *Post-forming*. (2018). [Em linha]. Disponível em: <http://portaldamadeira.blogspot.com/2010/01/o-que-e-o-post-forming-opostforming-e.html>. [Acedido em 15-Jun-2017].
- PubChem - *Caprolactam*. (2018). [Em linha]. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/azepan-2-one#section=Top>. [Acedido em 03-Set-2018].
- Sdbs.db.aist.go.jp. (2018). *AIST: Spectral Database for Organic Compounds, SDBS*. [Em linha] Disponível em: [https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi). [Acedido em 9-Set-2018].
- Soest Ingenieursbureau en Handelonderneming B.V. (2018). [Em linha]. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/azepan-2-one#section=Top>. [Acedido em 03-Jun-2018].
- Sonae Arauco. (2018). [Em linha]. Disponível em: <https://www.sonaearauco.com/pt/>. [Acedido em 29-Jan-2018].
- The Chemical Company - *Benzoguanamine*. (2018). [Em linha]. Disponível em: <https://thechemco.com/chemical/benzoguanamine/>. [Acedido em 10-Mai-2018].

- Wang, D. et al., 2012. Preparation and Property Analysis of Melamine Formaldehyde Foam. *Advances in Materials Physics and Chemistry*, 02, 63-67
- Weiser, J. et al., 1992. Melamine resin moldings having increased elasticity. Patente N° US5084488A