Mestrado Integrado em Engenharia Química

Antecipação de problemas de qualidade em HPL

Dissertação de Mestrado

de

Ana Rita Gonçalves da Costa

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Sonae Indústria de Revestimentos, S.A.



Orientador na FEUP: **Prof.ª Doutora Luísa Hora de Carvalho**

Coorientador na FEUP: **Prof. Doutor Fernão Magalhães**

Coordenador na Sonae Indústria de Revestimentos: **Doutora Cláudia Costa**



Departamento de Engenharia Química

fevereiro de 2020

DOCUMENTO CONFIDENCIAL. USAR APENAS PARA FINS DE AVALIAÇÃO.

Agradecimentos

Gostaria de começar por agradecer aos meus orientadores: à Doutora Cláudia Costa por toda a confiança, motivação e autonomia que me concedeu durante todo o período de dissertação, à Prof.ª Luísa Carvalho e ao Prof. Fernão Magalhães por todo o apoio, conhecimento, disponibilidade, dedicação e confiança depositada no meu trabalho.

Da mesma forma, ao Prof. Jorge Martins pelo acompanhamento incansável e toda a disponibilidade, sendo a sua opinião decisiva para o encaminhamento do projeto. Por toda a ajuda, paciência e tempo depositado em mim, o meu muito obrigada.

Agradecer à Ana Vinhas por todo o companheirismo, passagem de conhecimento, por todo o tempo despendido a ajudar-me e a ouvir-me e por tornar os dias de trabalho numa alegria (mesmo quando parecia que tudo ia explodir). Ao Jorge Teixeira por toda a informação e formação que me facultou e por toda a disponibilidade ao longo desta dissertação.

Agradecer à Margarida Almeida, da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Viseu, por toda a paciência e tempo despendido na realização dos ensaios que decorreram nos equipamentos da instituição.

Não menos importante, gostaria de agradecer às pessoas mais importantes da minha vida, que me acompanharam ao longo destes últimos anos e que sempre me apoiaram nas decisões que tomei ao longo deste percurso académico. Aos meus pais, Maria Inês e Joaquim, e irmã, Inês, o meu muito obrigada por terem acredito sempre em mim, por nunca me deixarem desistir dos meus objetivos (por muitos obstáculos que este percurso tenha tido) e por estarem sempre presentes nos bons e nos maus momentos. Ao meu namorado, Nuno, por sempre me ter acompanhado neste percurso, por sempre me ter motivado a fazer mais e melhor e por estar comigo nos momentos mais desafiantes deste percurso académico. Obrigada por sempre estarem presentes!

A todos os meus amigos e colegas de faculdade, o meu muito obrigada por fazerem parte destes anos incríveis de vida académica e por terem ouvido todas as minhas vitórias e frustrações ao longo deste último 5 anos.

Por último, e não menos importante, a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para o sucesso deste trabalho, seja no UPTEC ou na SIR, o meu muito obrigada.

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

LEPABE – Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: Financiamento Base - UIDB/00511/2020 da Unidade de Investigação - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia – LEPABE - financiada por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).





Resumo

A Sonae Indústria de Revestimentos, S.A. é um dos maiores produtores de termolaminados decorativos de alta pressão e compactos do mundo. A Sonae Indústria de Revestimentos promove a constante melhoria e otimização dos seus produtos, incentivado a constante inovação em diferentes abordagens aos desafios que surgem. Os laminados, ao serem prensados a pressão e temperatura elevada, formam estruturas resistentes e com uma vasta gama de aplicações. Estas características fazem dos laminados produtos de valor acrescentado, com um grande potencial económico. A identificação de não-conformidades à superfície poderá levar à desvalorização do seu valor comercial. Uma das não-conformidades detetadas pela Sonae Indústria de Revestimentos é a migração de compostos fenólicos e/ou derivados de fenol para a superfície, que causa manchas amareladas. Este defeito pode ser detetado não só após a prensagem, mas também quando os laminados já se encontram no cliente e/ou aplicados no produto final. De forma a combater este impacto comercial, a Sonae Indústria de Revestimentos decidiu aprofundar o estudo da migração de fenol para a superfície.

Para se tentar compreender em que condições apareciam as manchas amarelas e se realmente se deviam à migração de fenol, foram realizados ensaios em que se variaram as condições operatórias, quer de impregnação (teor de resina, gramagem do papel), quer de prensagem (tempo de prensagem). Posteriormente, para forçar o aparecimento das manchas amarelas, as amostras foram sujeitas a envelhecimento por exposição à radiação ultravioleta.

Para a caracterização da superfície foram utilizadas diferentes técnicas como a análise de cor usando um colorímetro e mapeamento da cor da superfície por análise de imagem. Foi também realizado um estudo da cura das resinas utilizadas no fabrico dos laminados (fenol-formaldeído e melamina-formaldeído), através da determinação da entalpia de reação de cura e evolução da cura, por calorimetria diferencial de varrimento e análise dielétrica, respetivamente, assim como a análise da opacidade da mistura das resinas à medida que estas vão reagindo.

De uma forma geral, conclui-se que o aparecimento de manchas amareladas é causado pelas propriedades da matéria-prima utilizada na produção dos laminados como a quantidade de resina impregnada e/ou o teor de voláteis presentes neste.

Palavras Chave (Tema): laminados, migração de fenol, não-conformidade

Abstract

Sonae Indústria de Revestimentos, S.A. is one of the largest producers of high-pressure laminates and compact thermal laminates in the world. Sonae Indústria de Revestimentos promotes a constant improvement and optimization of its products, encouraging constant innovation in different approaches to the challenges that arise. The laminates, when subjected to high pressure and temperature, form resistant structures with a wide range of applications. These characteristics make laminates products of added value, with great economic potential. The identification of non-conformities on the surface may lead to the devaluation of its commercial value. One of the non-conformities detected by Sonae Indústria de Revestimentos is the migration of phenolic compounds and/or phenol derivatives to the surface, which causes yellowish spots. This defect can be detected not only after pressing, but also when the laminates is at the customer and/or applied to the final product. To combat this commercial impact, Sonae Indústria de Revestimentos decided to further study the migration of phenol to the surface.

In order to try to understand in which conditions the yellow spots appear and if they are due to the migration of phenol or another cause, tests in which the operating conditions varied were carried out, as impregnation (resin content, paperweight) or pressing (pressing time). Subsequently, to force the appearance of yellow spots, the samples were subjected to aging by exposure to ultraviolet radiation.

For the characterization of the surface, different techniques were used, such as color analysis using a colorimeter and mapping the surface color by image analysis. A study was also carried out on the curing of the resins used in the manufacture of laminates (phenol-formaldehyde and melamine-formaldehyde), by determining the enthalpy of the curing reaction and curing evolution, by differential scanning calorimetry and dielectric analysis, respectively, as well as the analysis of opacity of the resin mixture as they react.

In general, it is concluded that the appearance of yellowish stains is caused by the property of the raw material used in the production of the laminates, such as the amount of impregnated resin and/or the volatile content present in it.

Keywords: laminates, phenol migration, non-conformities

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.

Ana Rita Gonçalves da Costa

segunda-feira, 10 de fevereiro de 2020

Índice

1 Introdução 1

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto 1

1.2 Contributos da autora para o Trabalho 3

1.3 Organização da Tese 4

2 Contexto e Estado da Arte 5

2.1 Termolaminados decorativos de alta pressão 5

2.2 Processo de produção de um termolaminado 6

2.3 Matéria-prima 8

2.3.1 Papel 8

2.3.2 Resina 9

2.4 Fenol 13

3 Materiais e Métodos 15

3.1 Impregnação do papel 15

3.2 Caracterização dos papéis impregnados 16

3.2.1 Determinação do teor de resina 16

3.2.2 Determinação do teor de voláteis 16

3.2.3 Determinação do teor de resina em excesso 17

3.2.4 Determinação do tempo de cura 17

3.3 Prensagem de HPL em laboratório 18

3.4 Análise da cor da superfície do HPL 18

3.4.1 Colorímetro 19

3.4.2 Digitalização de imagens 19

3.5 Envelhecimento dos HPL 20

3.6 Calorimetria diferencial de varrimento 20

3.7 Análise dielétrica 21

3.8 Estudo da cor das resinas após a cura 22

4 Resultados e Discussão 23

4.1 Estudo da influência das condições operatórias de impregnação e de prensagem no aparecimento da não-conformidade 23

4.1.1 HPL com papel impregnado laboratorialmente 23

4.1.2 HPL com papel impregnado industrialmente 25

4.2 Envelhecimento acelerado da superfície do HPL 32

4.3 Estudo da evolução da reação de cura das resinas impregnadas nos papéis comerciais, através da análise dielétrica 37

4.4 Estudo da opacidade da mistura da resina PF com a resina MF 40

5 Conclusões 43

6 Avaliação do trabalho realizado 45

6.1 Objetivos Realizados 45

6.2 Limitações e Trabalho Futuro 45

6.3 Apreciação Final 46

7 Referências 47

Apêndice A - Código Octave 51

Apêndice B - Determinação do tempo de secagem, em estufa, do papel kraft 53

Apêndice C - Coordenadas L*a*b* dos HPL envelhecidos no QUV 55

Apêndice D - Variação de massa dos provetes envelhecidos 61

Apêndice E - Espectro de absorbância das amostras ao longo do teste 63

Apêndice F - Cálculo da opacidade e transparência da mistura da resina MF e PF 65

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Exemplos de produtos comercializados na SIR. *1*

Figura 1.2 - Estrutura típica de um build up de um termolaminado decorativo de alta pressão (Gonçalves 2016). *2*

Figura 2.1 - Esquematização do processo de impregnação do papel decorativo (Figueiredo et al. 2011). *7*

Figura 2.2 - Build up de um andar da prensa. *7*

Figura 2.3 – Esquema de classificação dos papéis decorativos dos termolaminados. *9*

Figura 2.4 – 1) Estrutura da resina resol e 2) estrutura da resina novolac (Paiva 2015). *10*

Figura 2.5 – Formação do metilolfenol (mono-, di- e tri-) pela adição do formaldeído ao fenol (adaptado de (Paiva 2015)). *11*

Figura 2.6 - Representação esquemática de algumas reações elementares ocorrentes na síntese da resina MF. *12*

Figura 2.7 – Fenol. *13*

Figura 2.8 – 1) Reação de oxidação do cumeno e 2) reação de decomposição do HPC (Silva, 2007). *14*

Figura 3.1 – Impregnação laboratorial. *15*

Figura 3.2 – Equipamento Werzalit. *17*

Figura 3.3 – Gráfico obtido após o teste. *17*

Figura 3.4 – Prensa laboratorial. *18*

Figura 3.5 – Esquema da formação de carga utilizado durante o projeto. *18*

Figura 3.6 – Diagrama de cores do sistema de coordenadas CIELab. *19*

Figura 3.7 – Equipamento QUV. *20*

Figura 3.8 – Exemplificação do processo de obtenção das amostras: 1) rodelas da amostra, 2) cadinho e 3) posições cadinhos dentro da furna. *21*

Figura 3.9 – 1) Set-up do DEA,), 2) adapter box (ligação dos cabos e termopar) e 3) disposição do sensor elétrodo no papel. *22*

Figura 4.1 – Superfície dos laminados utilizando papel decorativo e papel kraft impregnados laboratorialmente. *24*

Figura 4.2 – Superfície dos laminados, utilizando papel decorativo impregnado laboratorialmente. .. *24*

Figura 4.3 – Coordenadas RBG da superfície dos laminados das prensagens com papel kraft comercial core. *26*

Figura 4.4 – Superfície dos laminados dos provetes 213_B para os três tempos de prensagem. *27*

Figura 4.5 – Coordenadas RBG para os provetes dos ensaios com kraft humidificado no core. 28

Figura 4.6 – Superfície dos laminados 155OLD_B e 155OLD(H.)_B. 29

Figura 4.7 - Coordenadas RBG para os provetes dos ensaios com kraft seco em estufa. 30

Figura 4.8 – Coordenadas RGB para os provetes em que se pretendeu estudara influencia do teor de resina no papel barreira. 31

*Figura 4.9 - Variação de cor expresso pelos desvios das coordenadas L*a*b* do 1.º ponto. 32*

*Figura 4.10 - Variação de cor expresso pelos desvios das coordenadas L*a*b* do 1.º ponto (continuação). 32*

*Figura 4.11 - Variação de cor expressa pelos desvios das coordenadas L*a*b* do 2.º ponto. 33*

*Figura 4.12 - Variação de cor expressa pelos desvios das coordenadas L*a*b* do 2.º ponto (continuação). 34*

*Figura 4.13 - Variação de cor expressa pelos desvios das coordenadas L*a*b* do 3.º ponto. 34*

*Figura 4.14 - Variação de cor expressa pelos desvios das coordenadas L*a*b* do 3.º ponto (continuação). 35*

Figura 4.15 – Superfície do provete 155OL(H.)_D(S.): 1) antes e 2) após o teste de envelhecimento. . 35

Figura 4.16 – Diferença de cor (ΔE) nos 3 pontos de medição de cor. 36

Figura 4.17 – Diferença de cor (ΔE) nos 3 pontos de medição de cor (continuação). 36

Figura 4.18 – Curva obtida do DEA (à frequência de 1 kHz) do papel impregnado. 38

Figura 4.19 – Curva obtida do DEA (à frequência de 1 kHz) do papel impregnado na interface do laminado. 39

Figura 4.20 – Opacidade das resinas PF e MF, ao longo do ensaio. 40

Figura 4.21 – Opacidade das amostras (resina MF sem aditivos). 41

Figura 4.22 - Opacidade das amostras (resina MF formulado com aditivos). 41

Figura D.1 – Variação de massa dos provetes envelhecidos por exposição à radiação UV. 61

Figura D.2 – Variação de massa dos provetes envelhecidos por exposição à radiação UV (continuação). 61

Figura D.3 – Variação de massa dos provetes, que contêm papel kraft humidificado, envelhecidos por exposição à radiação UV para o tempo de prensagem de 15 minutos. 62

Figura E.1 – Espectro de absorbância de cada amostra, após a mistura destas. 63

Figura E.2 – Espectro de absorbância das amostras, após 20 minutos em estufa a 140 ºC. 63

Figura E.3 - Espectro de absorbância das amostras, após 35 minutos em estufa a 140 ºC. 64

Figura E.4 - Espectro de absorbância das amostras, após 50 minutos em estufa a 140 ºC. 64

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Classificação dos HPL segundo a espessura (EN 2016b; EN 2016c). 6

Tabela 2.2 – Propriedades físicas do fenol. 13

Tabela 3.1 – Teores de resina aplicada consoante o tipo de papel. 16

Tabela 3.2 – Amostra preparadas para avaliação ao espectrofotómetro. 22

Tabela 4.1 - Valores obtidos para a $\%RC$, $\%VC$ e $\%FC$ de papéis impregnados. 23

Tabela 4.2 - Valores da $\%RC$, $\%VC$ e $\%FC$ dos papéis impregnados industrialmente. 25

Tabela 4.3 – Parâmetros de caracterização do papel kraft seco. 30

Tabela 4.4 – Comparação entre os valores do pico exotérmico da reação de cura com a variação do logaritmo da viscosidade iónica. 40

Tabela 4.5 – Transparências das amostras a cada tempo de teste do ensaio. 42

Tabela B.1 – Caracterização dos papéis dos papéis. 53

*Tabela C.1 – Coordenadas L*a*b* dos provetes. 55*

*Tabela C.2 – Coordenadas L*a*b* dos provetes (continuação). 56*

*Tabela C.3 – Coordenadas L*a*b* dos provetes (continuação). 57*

*Tabela C.4 – Coordenadas L*a*b* dos provetes (continuação). 58*

*Tabela C.5 – Coordenadas L*a*b* dos provetes (continuação). 59*

Notação e Glossário

%FC	Excesso de resina	%
%RC	Teor de resina	%
$\%RC_1$	Teor de resina após a impregnação do 1.º banho	%
$\%RC_2$	Teor de resina após a impregnação do *coating*	%
%VC	Teor de voláteis	%
A	Área	cm^2
grm	Gramagem	g
m_1	Massa do papel seco	g
m_2	Massa do papel após a impregnação do 1.º banho	g
m_3	Massa do papel após a impregnação do coating	g
$m_{f,final}$	Massa da amostra após o teste	g
$m_{f,inicial}$	Massa da amostra antes do teste	g
m_{final}	Massa da amostra após retirada de estufa	g
m_{incial}	Massa da amostra	g
R	Resistência	Ω

Letras gregas

σ	Condutividade iónica
ε''	Fator de perda
ε_0	Permissividade do vácuo
ω	Frequência angular

Lista de Siglas

DEA	Análise dielétrica
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
CIELab	Sistema de coordenadas L*a*b*
FC	Excesso de resina
HPC	Hidroperóxido de cumeno
HPL	High-pressure laminates
HTMA	Hexametilenotetramina
I&D	Departamento de Investigação e Desenvolvimento
IPV	Instituto Politécnico de Viseu
MDF	Medium Density Fiberboard – aglomerado de fibras obtido por via seca
MF	Melamina-formaldeído
PF	Fenol-formaldeído
Pirólise GC/MS	Pirólise com cromatografia de gás e espectroscopia de massa
RC	Teor de resina
rpm	Rotações por minuto
SIR	Sonae Indústria de Revestimentos, S.A.
SONAE	Sociedade Nacional de Estratificados, SARL
TC	Tempo de cura
UV	Radiação Ultravioleta
VC	Teor de voláteis

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Desenvolvido no âmbito da dissertação de mestrado e realizado em ambiente empresarial, o presente trabalho procura colmatar um problema associado a não-conformidades na produção de termolaminados decorativos de alta pressão (HPL, do inglês *high-pressure laminates*) detetadas pela Sonae Indústria de Revestimento, S.A (SIR). Assim, o objetivo desta dissertação é o estudo do fenómeno de migração de fenol, que causa manchas amareladas na superfície dos HPL. Esta não-conformidade aparece após a prensagem dos HPL, assim como quando este já se encontra no cliente e/ou aplicado no produto final, passado um determinado tempo.

A SONAE - Sociedade Nacional de Estratificados, SARL - foi fundada em 1959, na Maia, com o intuito de produzir termolaminados decorativos. Em 1971, iniciou o seu processo de diversificação, ao adquirir controlo de uma unidade de produção de aglomerado de madeira, em Paredes (NOVOPAN). Após a instalação da primeira linha de revestimento melamínico em Portugal, inicia a produção de aglomerados revestidos com papel melamínico e de componentes de mobiliário e decoração. Em 1975, a SONAE inicia atividade no setor da química industrial abrindo uma unidade de produção de resinas fenólicas e melamínicas. No final de 1988 é constituída a holding do Grupo, onde o património industrial da unidade da Maia passa a estar integrado e sendo criada a SIR (Sonae Indústria s.d.a).



Figura 1.1 – Exemplos de produtos comercializados na SIR.

Em 1990, a SONAE era já o maior grupo não financeiro de capitais maioritariamente portugueses e no ano seguinte dá-se uma importante reorganização com a criação de distintas sub-holdings, surgindo a SONAE INDÚSTRIA, SGPS. A Sonae Indústria, SGPS detém o capital social, na sua totalidade, da Sonae Indústria de Revestimentos, S.A (Sonae Indústria s.d.b).

O ano de 1993 marca o início de uma nova fase de expansão e internacionalização dos negócios do Grupo Sonae Indústria, tornando-se um dos maiores produtores europeus, líder do setor de painéis de madeira na Península Ibérica. O processo de crescimento continua com a aquisição da TAFISA, expandindo a sua atividade para o Canadá, Brasil e África. Ao longo dos anos seguintes, a empresa atravessou um processo de expansão através da combinação de crescimento orgânico e aquisição, tendo-se afirmando, cada vez mais, como líder nos sectores a que se dedica (Sonae Indústria s.d.a).

Atualmente, e com o intuito de criar uma identidade própria e ditar o ritmo na produção e distribuição de laminados e compactos, a SIR lançou a SURFORMA®, uma marca global para as indústrias de mobiliário, construção e decoração de interiores. A SURFORMA® oferece soluções que utilizam materiais de grande qualidade e design exclusivo. A marca combina funcionalidade com flexibilidade, tradição com inovação (Sonae Indústria s.d.c).

Os termolaminados decorativos de alta pressão são produzidos para situações de utilização de impacto exigente, sendo considerados produtos de valor acrescentado. Estes são indicados para aplicações horizontais e verticais, mobiliário decorativo e/ou de elevado desgaste e outras aplicações que requeiram elevados desempenhos físicos, mecânicos e químicos (Brooker e Jarell 1985). Assim, tornam-se uma excelente alternativa aos produtos de madeira maciça e às aplicações em pedra, devido ao seu baixo custo, durabilidade, resistência ao impacto e abrasão, resistência ao calor e produtos químicos fracos (Vinhas 2017).

Os laminados consistem numa fina placa constituída por folhas de papel *kraft* impregnadas, que constituem o *core*, e por folhas de papel decorativo. Ambos os papéis encontram-se impregnados com resinas termoendurecíveis. Estes ligam-se entre si após serem submetidos a elevadas pressões e temperaturas, resultando num produto de elevada versatilidade e grande resistência. De forma a melhorar a opacidade do HPL adiciona-se uma folha de papel decorativo (impregnado com menor teor de resina (RC, do inglês *resin content*)) designada por papel barreira ou *underlay*, e para melhorar as propriedades mecânicas adiciona-se uma folha de papel de revestimento – *overlay* – sobre a folha de papel decorativo (Gonçalves 2016; Magina et al. 2016). Na Figura 1.2 ilustra-se de que forma são dispostas as camadas de folhas mencionadas acima.

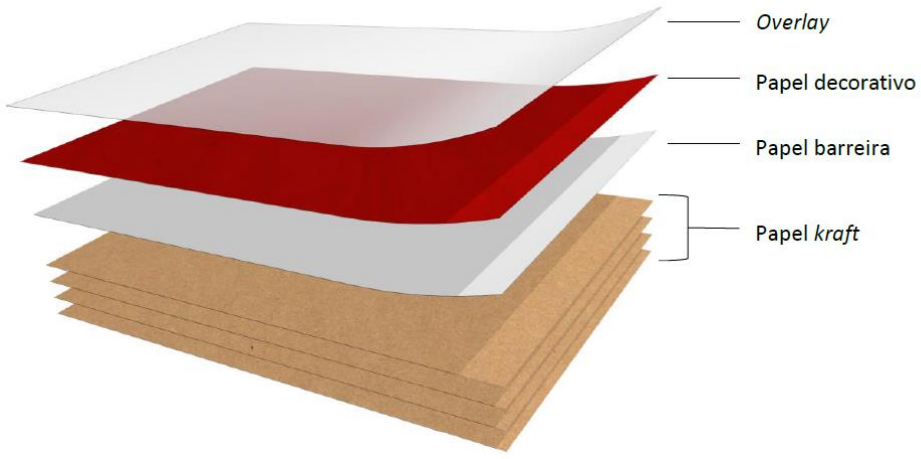


Figura 1.2 - Estrutura típica de um build up de um termolaminado decorativo de alta pressão (Gonçalves 2016).

Este projeto pretende estudar as causas do aparecimento de compostos fenólicos à superfície dos termolaminados decorativos e, se possível, eliminar a não-conformidade. Desta forma,

iniciou-se o estudo com a impregnação de folhas de papel decorativo e papel *kraft* seco. Após a prensagem de laminados com este tipo de papel, verificou-se que estes apresentavam demasiadas zonas amareladas devido à distribuição não uniforme da resina no papel. Assim, decidiu-se que se utilizaria apenas papel decorativo e papel *kraft* comercial, ou seja, papel impregnado industrialmente.

Como não existe em armazém papel decorativo e papel *kraft* com teor de resina igual ao impregnado laboratorialmente, decidiu-se estudar a influência da gramagem do papel *kraft*, no *core*, e a influência do teor de resina do papel decorativo à superfície e do *underlay*. Após a prensagem destes laminados, e para forçar o aparecimento das manchas amareladas, envelheceu-se a superfície das amostras por exposição à radiação ultravioleta (UV).

Por último, realizou-se um estudo da cura das resinas utilizadas no fabrico dos laminados (resina melamina-formaldeído (MF, do inglês *melamine-formaldehyde*) para o papel decorativo e *underlay*, e resina fenol-formaldeído (PF, do inglês *phenol-formaldehyde*) para o papel *kraft* e entalpia de reação de cura dos diferentes papéis. Analisou-se a opacidade da mistura das resinas à medida que estas vão reticulando.

1.2 Contributos da autora para o Trabalho

Em 2018, a SIR coordenou outra dissertação com o tema "Termolaminados de alto brilho com superfície não uniforme", em que foram estudadas algumas não-conformidades detetadas por esta. O presente trabalho é uma continuação e aprofundamento do tema sobre uma das não-conformidades abordadas – a migração de fenol e/ou compostos fenólicos. Na dissertação mencionada anteriormente, identificaram-se os principais compostos das manchas amarelas, através de pirólise com cromatografia de gás e espectroscopia de massa (pirólise GC/MS), verificando-se um aumento do pico na zona dos compostos e/ou derivados fenólicos.

Assim, este projeto tem como objetivo identificar qual o mecanismo de aparecimento da não-conformidade na superfície, assim como, identificar a causa do mesmo. O aparecimento desta não-conformidade causa a desvalorização substancial do valor acrescentado por parte do consumidor. Pretende-se monitorizar detalhadamente o papel utilizado no fabrico dos HPL, fazendo um rigoroso controlo de qualidade destes.

Para o Departamento de Investigação e Desenvolvimento (I&D), este trabalho apresentou os seguintes estudos para determinação das causas desta não-conformidade:

- Estudo da migração de fenol com papéis decorativos brancos e papel *kraft*, impregnados laboratorialmente e industrialmente;
- Caracterização dos papéis impregnados laboratorialmente e industrialmente;

- Estudo da reação entre a resina melamina-formaldeído e resina fenol-formaldeído, com análise ao espectrofotómetro UV-Vis;
- Estudo da cura da resina utilizando a calorimetria diferencial de varrimento (DSC, do inglês *differential scanning calorimetry*), e análise dielétrica (DEA, do inglês *dielectric analysis*).

1.3 Organização da Tese

A tese apresentada está dividida em 5 capítulos principais. No primeiro capítulo é descrito o enquadramento do projeto desenvolvido e feita uma apresentação da empresa e dos trabalhos realizados por esta. No segundo capítulo é realizada a revisão da literatura referente aos HPL, assim como, às matérias-primas utilizadas na sua produção. No seguinte capítulo (capítulo 3) é descrito todo o trabalho experimental, tendo por base a pesquisa realizada no capítulo anterior. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo do projeto. No último capítulo apresentam-se todas as conclusões obtidas.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Termolaminados decorativos de alta pressão

No século XIX, Herbet A. Faber e Daniel J. O'Conos iniciaram a produção de termolaminados de alta pressão, devido à necessidade de criar um material rígido isolante. Estes começaram por ser utilizados como isolantes industriais e navais, devido aos papéis impregnados com resina PF apresentarem uma coloração amarela. Nos anos 40, houve uma expansão da indústria dos laminados, como consequência da introdução no mercado da resina MF, que é incolor. A utilização deste tipo de resina para impregnação de papel decorativo possibilitou a criação de produtos com aspeto diversificado, que conseguiam substituir materiais mais dispendiosos, como a madeira e a pedra (Araújo 2018).

Segundo a norma Europeia EN 438-2:2016, o termolaminado decorativo de alta pressão é definido como: folhas de papel ordenadas por camadas e impregnadas com uma resina termoendurecível em que se aplica calor (temperatura superior a 120 ºC) e alta pressão (pressão superior a 50 bar), promovendo o fluxo e cura da resina de forma a obter um material homogéneo, não poroso e com uma massa volúmica superior (igual ou superior a 1,35 g cm^{-3}) (EN 2016a). A norma Europeia EN 438-3 classifica os HPL consoante a sua utilização em superfícies verticais ou horizontais, sendo designados como VG e HG, respetivamente (EN 2016b). Durante o processo de prensagem, as resinas termoendurecíveis sofrem uma série de reações de reticulação, criando uma ligação forte e irreversível entre a matriz da resina e as folhas de papel impregnado (Magina et al. 2016; Figueiredo et al. 2011). As características do produto vão depender de três variáveis: a temperatura, a pressão e o tempo de prensagem.

O número de folhas de papel kraft que constitui o core define a espessura do HPL após a prensagem, sendo estes classificados segundo a Tabela 2.1 (Lepedar, Wagner, e Lang 2010). Já o papel decorativo confere ao laminado o design e aspeto desejado. Para melhorar a opacidade do HPL adiciona-se uma folha de papel da mesma referência que o papel decorativo, mas com um de teor de resina inferior à do papel decorativo, entre a primeira folha de papel *kraft* e a folha de papel decorativo que se designa por papel barreira (ou *underlay*). Para promover melhores propriedades, como resistência à abrasão e ao risco, coloca-se, sobre a folha de papel decorativo, uma folha de *overlay*. O papel *kraft* é impregnado com resina PF e o papel decorativo, *underlay* e *overlay* com resina MF.

Tabela 2.1 – Classificação dos HPL segundo a espessura (EN 2016b; EN 2016c).

Classificação	Espessura
HPL	0,2-2 mm
Compactos	2,0-25 mm

Devido às propriedades mecânicas, físicas e químicas que os laminados adquirem após a prensagem, estes conferem uma ampla utilização e versatilidade, podendo ser aplicados em superfícies verticais e horizontais (interiores ou exteriores), mobiliário, pavimentos e bancadas de trabalho. Assim, tornam-se uma alternativa aos acabamentos de madeira e revestimentos minerais, devido a serem capazes de apresentar variadíssimos padrões a um custo mais baixo, sem descurar na durabilidade, fácil manutenção, alta resistência à abrasão, ao desgaste e às manchas (Figueiredo et al. 2011).

Os laminados pós-formados (*post-forming*) são utilizados, maioritariamente, para a produção de superfície com curvas, como as bancadas de cozinha. Estes são classificados segundo a formalidade (a maior ou menor resistência à deformação) levando à distinção entre laminados pós-formados (HGP ou VGP) e *standard* (HGS ou VGS). Já os compactos não necessitam de ser colados a painéis de madeira, uma vez que têm espessura suficientemente para se autossustentarem (Lepedar, Wagner, e Lang 2010). Dependendo da aplicação final, os laminados podem ter propriedades e características diferentes, como superfície antibacteriana e antiestática. Por exemplo, se a aplicação do HPL for exterior, este deve ser resistente à radiação ultravioleta, enquanto que se a aplicação for para pavimentos, este deverá ter uma maior resistência à abrasão.

2.2 Processo de produção de um termolaminado

O processo de produção de laminados, na SIR, funciona simultaneamente em duas linhas: a linha 1 e a linha 2. O processo de produção nas duas linhas é idêntico, mas estas diferem em características como: a capacidade de produção (diferente número de pratos de prensa), nas metodologias e na dimensão de produção dos laminados.

O processo de impregnação do papel utilizado não é realizado na SIR. Este processo é em linha e consiste na imersão do papel bruto na resina correspondente, promovendo uma impregnação uniforme desta no papel. O papel *kraft* é imerso num banho de resina PF, em que esta é doseada através de rolos espremedores e, em linha, seco em secadores industriais. Antes de ser transportado, são medidos, nas condições apropriadas de temperatura e velocidade da linha, o teor de voláteis (VC, do inglês *volatile content*), o teor de resina e o grau de condensação. No final do processo, o papel pode ser cortado nas dimensões pretendidas pelo cliente ou ser novamente enrolado (Lepedar, Wagner, e Lang 2010; Figueiredo et al. 2011). A impregnação

do papel decorativo é semelhante, sendo que, dependendo do tipo de papel, este pode ser imerso em dois banhos: o primeiro, onde a face e contra face da folha são impregnados, e o *coating*, onde apenas a face da folha é impregnada. Os dois banhos têm como base a resina MF, mas as suas formulações são diferentes, sendo a formulação do *coating* estabelecida para promover melhores propriedades mecânicas. Na Figura 2.1 esquematiza-se o processo de impregnação do papel utilizado para a produção de HPL.

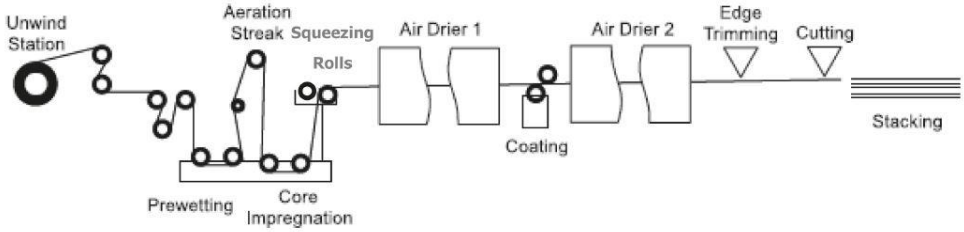


Figura 2.1 - Esquematização do processo de impregnação do papel decorativo (Figueiredo et al. 2011).

Assim que o papel impregnado é rececionado no armazém, este é armazenado na respetiva linha de produção. Determinadas referências de papéis decorativos são necessárias analisar para que sejam detetadas não-conformidades provenientes do fornecedor e/ou do transporte, prevenindo defeitos associados às matérias-primas aquando da produção.

O processo de prensagem nas duas linhas difere na formação de cargas: na linha 1 a formação de cargas é realizada à medida que os andares de prensa são carregados; enquanto na linha 2 a formação de cargas é realizada *a priori*. A formação de cargas é a disposição do papel impregnado por camadas, conforme o HPL a produzir. Para separar as costas dos diferentes laminados é utilizado um papel separativo, normalmente à base de polipropileno, que no final da prensagem é retirado. Na Figura 2.2 é possível observar o *build up* de um andar de prensa carregado.

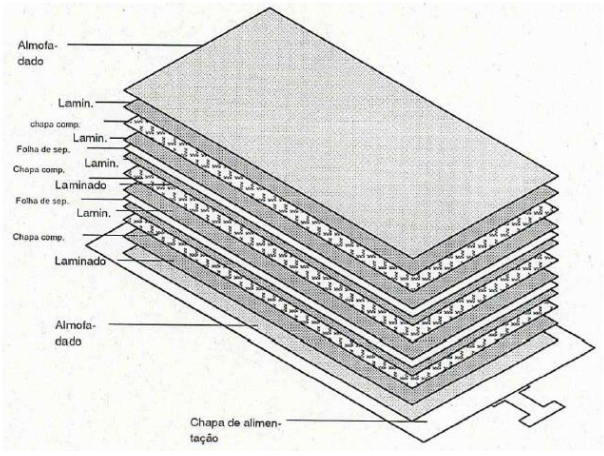


Figura 2.2 - Build up de um andar da prensa.

A prensagem dos laminados é realizada a temperaturas superiores a 120 ºC e a pressões superiores a 50 bar, adquirindo o acabamento conferido pela chapa de acabamento ou matriz utilizada. O último prato superior da prensa é fixo e os restantes vão subindo até atingir uma pressão ligeiramente superior à pressão de serviço. Assim que a pressão de serviço é atingida, esta é mantida com um determinado amortecimento, em que a bomba se desliga quando atinge uma pressão superior à pressão de serviço, ligando-se novamente assim que a pressão for inferior (Melo 2012). Ao mesmo tempo que a pressão é exercida, é aplicado um ciclo térmico, dividido em duas etapas: o aquecimento (onde ocorre a reticulação da resina com o papel) e o arrefecimento. O ciclo de prensagem de um termolaminado na SIR varia entre 20 minutos e 1 hora e 50 minutos.

Os pratos de prensa têm no seu interior circuitos de água, onde esta circula a temperatura elevada na etapa de aquecimento da prensa (após arrefecimento, sem ser exercida pressão) e prensagem dos HPL, e água fria na etapa de arrefecimento. A água circula em circuito fechado. Na etapa de arrefecimento, o calor dos laminados é transferido para os pratos e, posteriormente, transferido para a água, provocando o arrefecimento dos pratos de prensa e dos laminados. A água quente é aquecida num permutador de calor, cuja fonte de calor é a cogeração (Melo 2012).

Por último, os laminados passam para a zona de acabamento, onde as costas destes são lixadas e são cortados nas dimensões pretendidas. Poderá haver a necessidade de examinar a superfície dos laminados para confirmação de nenhuma não-conformidade antes de estes serem embalados e enviados para o cliente.

2.3 Matéria-prima

2.3.1 Papel

Papel *kraft*

A espessura de um laminado de alta pressão depende do número de folhas de papel *kraft* utilizados e da sua gramagem. A gramagem deste tipo de papel é, normalmente, entre 130 a 300 g m^{-2}. Este papel é constituído por fibras de madeira e é saturado com resina fenólica. Após a impregnação, o papel é enviado para um conjunto de secadores para evaporar os componentes voláteis presentes. O teor de voláteis deste tipo de papel deve estar contido entre os 6-8 % e o teor de resina deve rondar os 30-32 % (Glomb e Tramount 1982).

Underlay

O *underlay* tem a função de garantir a uniformidade da cor da superfície decorativa do laminado, aumentando a opacidade do laminado, funcionando como uma barreira ótica. Normalmente, o papel utilizado é da mesma referência que o papel decorativo à superfície.

Este papel é impregnado com resina melamina-formaldeído, contendo um teor de resina inferior à do papel decorativo, normalmente esta diferença corresponde a 10 % (Sedlak e Noland 1994).

Papel Decorativo

O papel decorativo é utilizado para conferir ao laminado o aspeto visual desejado. Este pode ser divido em três categorias: unicolores, metálicos e impressos (Figura 2.3). No esquema da figura abaixo é possível verificar as subcategorias de cada categoria mencionada anteriormente. Os papéis decorativos, tal como o *underlay*, são impregnados com resina melamina-formaldeído (Glomb e Tramount 1982).

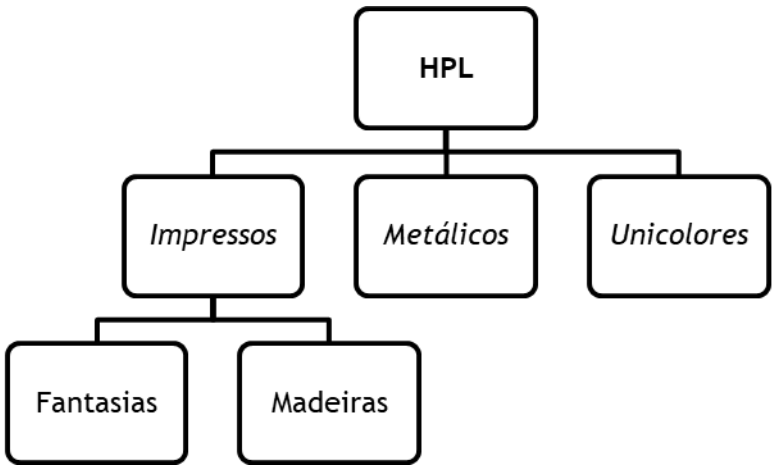


Figura 2.3 – Esquema de classificação dos papéis decorativos dos termolaminados.

Overlay

O *overlay* é uma película de papel impregnado com resina melamina-formaldeído, utilizado para cobrir a folha de papel decorativo. Esta torna-se clara e/ou transparente durante a prensagem e, como contêm maior teor de resina do que as folhas de papel decorativo, confere aos laminados uma melhor resistência à abrasão, à queima do cigarro, à água quente e aos solventes domésticos comuns (Michl 1994).

2.3.2 Resina

2.3.2.1 Resina fenol-formaldeído

Em 1907, Leo Baekeland desenvolveu a primeira síntese de resina fenólica, da reação de fenol com formaldeído, levando à primeira patente sobre este tema (Pilato 2013). A resina PF é amplamente utilizada como adesivos de madeira em componentes de moldagem, isolamento e fabrico de laminados (correspondendo a 28 % do total de consumo global) (Paiva 2015).

As propriedades finais da resina PF são determinadas maioritariamente pela razão molar entre o formaldeído/fenol, a concentração dos reagentes na resina, o grau de condensação, o tipo e quantidade de catalisador e as condições do meio reacional. Os catalisadores utilizados na

síntese deste tipo de resina são do tipo ácido/básico, sais ou metálicos (Rubio 2002). Dependendo destas variáveis, os produtos de condensação do fenol com o formaldeído podem ser considerados termoendurecíveis, designados como resol, ou termoplásticos, denominados por novolac.

A resina resol (Figura 2.4 – 1) é um polímero altamente ramificado de baixo peso molecular (150-1500) com uma razão molar formaldeído/fenol entre 1,2 e 3, formadas em pH alcalino e bastante ramificada. Este tipo de resina PF tem dois grupos reativos: o grupo metilol e a ponte de éter di-metileno. A estrutura da resina resol depende não só da escolha da matéria-prima e das suas proporções molares, mas também da temperatura de síntese, da presença ou ausência de solventes, do tipo e concentração do catalisador (Fink 2013; Pizzi 2017a). A reação de policondensação, na resina resol, termina com o arrefecimento do meio reacional. Porém, se o meio reacional for novamente aquecido, as moléculas resol são reativadas e reagem entre si, formando moléculas maiores sem a adição de endurecedor. Devido ao baixo rendimento da condensação de fenol e formaldeído nas condições normais de reação, uma resina resol típica contém uma alta percentagem de monómeros livres, sendo estes considerados como voláteis e altamente tóxicos (Paiva 2015).

A resina novolac é sintetizada em meio ácido, com uma razão molar formaldeído/fenol entre 0,5 e 0,8, sendo a sua estrutura muito menos ramificado do que a estrutura da resina resol (Figura 2.4 – 2). Assim como a resina resol, a resina novolac é polímeros de baixo peso molecular, entre os 500 e os 5000 (Fink 2013; Meyer e Keurentjes 2005). Este tipo de resina é composta por fenol ligado por pontes de alquilideno, sem grupos funcionais, e não consegue curar sem a adição de um agente de cura. Durante a sua síntese os grupos hidroximetil formados são instáveis, devido ao ambiente ácido, e são rapidamente convertidos em compostos ligados por pontes de metileno. Os agentes de cura, como o formaldeído ou hexametilenotetramina (HMTA, do inglês *hexamethylenetetramine*), são adicionados para que haja a reticulação da resina, formando um produto final semelhante ao das resinas resol. Um dos aspetos importantes para as resinas novolacs é a quantidade final de água, que influencia a plasticidade desta. Por exemplo, a variação de 1 % da quantidade de água na resina pode reduzir a temperatura de fusão desta em 3-4 ºC (Rubio 2002).

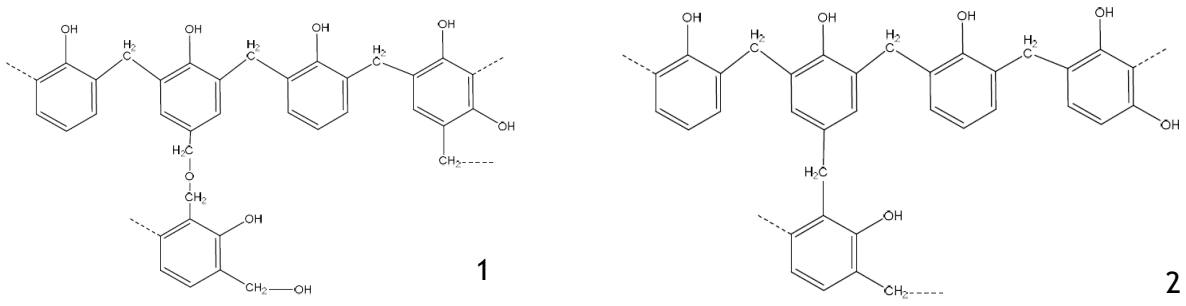


Figura 2.4 – 1) Estrutura da resina resol e 2) estrutura da resina novolac (Paiva 2015).

A classificação da resina fenólica em novolac ou resol é apenas válida quando é utilizado, como reagente, fenol trifuncional em relação ao formaldeído, uma vez que nas resinas resol o fenol bifuncional não pode reticular entre si. No entanto, os policondensados a partir de fenol substituído são diferenciados de acordo com as características dos grupos alquil fenol novolac (pontes de alquilideno) ou os grupos alquil fenol resol (grupos hidroximetil e pontes de éter dimetileno) (Paiva 2015).

A síntese de uma resina PF convencional envolve, essencialmente, duas etapas. A primeira etapa envolve o ataque eletrofílico do componente carbonilo (normalmente, formaldeído) nas posições *orto-* ou *para-* da molécula de fenol, podendo ser o produto desta reação o *orto-* ou *para*-metilolfenol. Este composto pode reagir com o formaldeído e formar o mono-, di- e trimetilolfenol (Figura 2.5). Esta reação é altamente exotérmica e poderá ocorrer um descontrolo da reação, no caso de uma concentração inicial alta de formaldeído, por exemplo.

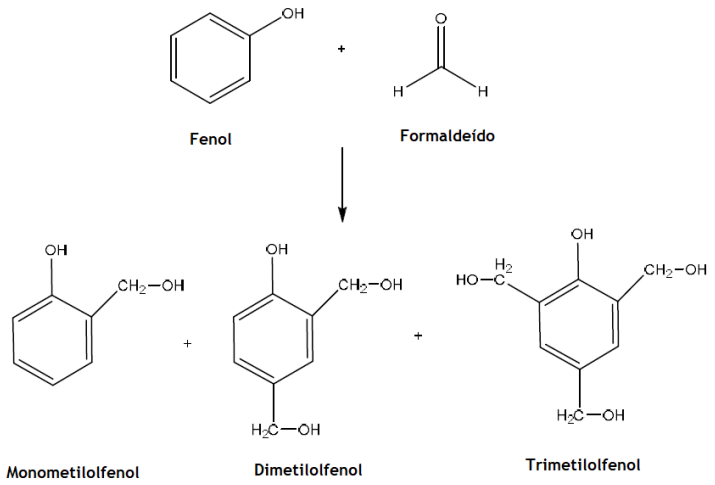


Figura 2.5 – Formação do metilolfenol (mono-, di- e tri-) pela adição do formaldeído ao fenol (adaptado de (Paiva 2015)*).*

A segunda etapa da síntese envolve grupos metilol com fenol ou metilolfenol disponível, dando origem à formação de um polímero linear e, posteriormente, à formação de estruturas curadas, altamente ramificadas. Por último, a reação de cura da resina PF pode ser definida como a transformação das moléculas de diferentes tamanhos numa molécula tridimensional ramificada e reticulada, com uma elevada massa molecular. A velocidade de reação deste tipo de reação depende da massa molecular da resina, da sua estrutura molecular, da razão molar entre o formaldeído/fenol e da adição do catalisador e aditivos.

2.3.2.2 Resina melamina-formaldeído

A resina melamina-formaldeído é uma das mais importantes da classe das aminoresinas. As aminoresinas são produtos poliméricos de condensação da reação dos aldeídos com compostos que contenham grupos amino ou amido. Este polímero é utilizado em painéis de derivados de

madeira para utilização semiexterior e/ou exterior como aglomerados de partículas de madeira e aglomerados de fibras de madeira obtido por via seca (MDF, do inglês m*edium density fiberboard*) e na preparação e ligação de papel, para o fabrico de laminados de baixa e alta pressão (Pizzi 2017b; Carvalho, Magalhães, e Ferra 2012).

A utilização deste tipo de resina na impregnação de papel para a produção de laminados deve-se às suas boas propriedades e desempenho, tendo imensas vantagens como a transparência, boa dureza e estabilidade térmica, excelente resistência à abrasão e risco, água em ebulição e humidade, o que faz com que tenha uma vasta aplicação industrial, apesar do seu custo elevado, comparativamente à resina PF. Em 2006, o maior consumidor de resina MF era a indústria de laminados, para a impregnação dos papéis utilizados na produção (Merline, Vukusic, e Abdala 2013).

A síntese da resina MF procede-se em dois passos. O primeiro passo é a reação de adição, onde se formam grupos metilolmelamina pela reação do formaldeído com a melamina. Dependendo da estequiometria molar e das condições em que ocorre a reação (que pode ocorrer em condições ácidas, neutras e pouco alcalinas), o grau de metilolação varia entre um e seis (Figura 2.6 – (6)). No segundo passo ocorre a reação de condensação dos grupos metilol onde são formadas dois tipos de ligações: a ponte metileno-éter (Figura 2.6 – (2)), formada pela autocondensação de dois grupos metilol; e a ponte de metileno (Figura 2.6 – (3)), que resulta da condensação de compostos metilol com um grupo amino livre presente no anel. A proporção das duas pontes formadas durante esta etapa depende, maioritariamente, do pH. Quando o pH varia entre 7 e 8 predominam as pontes de metileno, enquanto a pH superiores a 9 predominam as pontes de éter. A reação de condensação depende fortemente de parâmetros como a proporção molar, o pH e o perfil de temperaturas durante a preparação da resina (Kandelbauer et al. 2009).

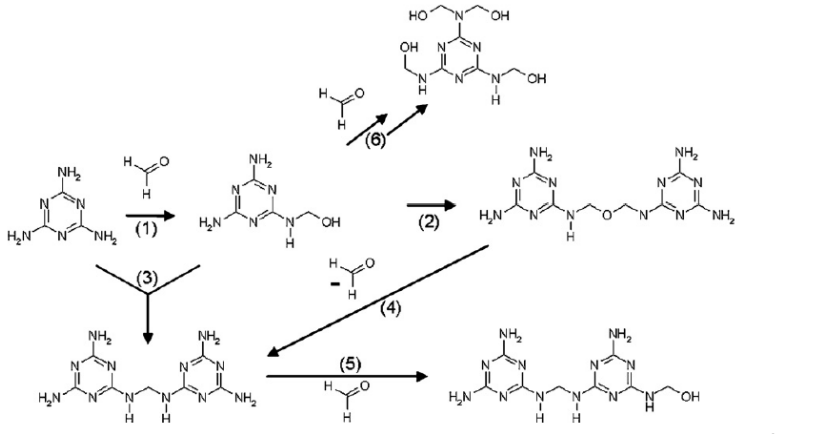


Figura 2.6 - Representação esquemática de algumas reações elementares ocorrentes na síntese da resina MF.

A cura da resina pode ocorrer em condições ácidas, neutras ou significativamente alcalinas, tal como a reação de condensação. A cura da resina MF, devido à sua insolubilidade em água, é mais difícil de caracterizar quimicamente. A síntese da resina e o grau de reticulação que esta adquire depois de curada customiza as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas do produto (Merline, Vukusic, e Abdala 2013). No caso de esta não se encontrar suficientemente curada, a superfície do laminado não terá a dureza, durabilidade, brilho e resistência a agentes químicos esperada (Kandelbauer et al. 2009).

2.4 Fenol

O fenol (Figura 2.7) é um composto aromático com um grupo hidroxilo unido diretamente ao anel aromático. Estes diferem dos álcoois, uma vez que têm comportamento de ácido fraco e se dissolvem em hidróxido de sódio com facilidade (Weber e Weber 2010).

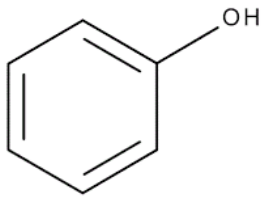


Figura 2.7 – Fenol.

À temperatura ambiente, o fenol é sólido e aparece na forma de material amorfo branco. Quando se encontra no seu estado líquido, o fenol é transparente e incolor. Durante a sua produção e armazenamento, o fenol não deve entrar em contacto com o ambiente, uma vez que se torna rapidamente cor-de-rosa, devido a conter impurezas vestigiais de cobre e ferro (Weber e Weber 2010). Este composto é solúvel em hidrocarbonetos aromáticos, álcoois, cetonas, éteres e ácidos, mas pouco solúveis em hidrocarbonetos halogenados e insolúvel em soluções de carbonato de sódio. A temperaturas inferiores a 68,4 ºC, o fenol é parcialmente miscível em água. Quando adicionado a água, cumeno e alfa-metilestireno é possível a formação de misturas azeotrópicas (Rubio 2002). Na Tabela 2.2 apresenta-se algumas propriedades físicas do fenol.

Tabela 2.2 – Propriedades físicas do fenol.

Massa molar	94,1
Ponto de fusão	40,9 ºC
Ponto de ebulição	181,8 ºC
Densidade relativa (a 20 ºC)	1,071

A produção de fenol iniciou-se no século XIX, sendo recuperado, principalmente, do alcatrão de carvão. Este era utilizado em múltiplas aplicações, sendo um dos compostos para a síntese de ácido acetilsalicílico (Aspirina®), inventado por Feliz Hoffman. O processo de síntese envolvia a sulfonação e, posteriormente, cloração do benzeno (Weber e Weber 2010). Atualmente, o processo de produção de fenol mais utilizado industrialmente é a oxidação de cumeno (Figura 2.8) obtido através da reação de alquilação do benzeno com propileno, na presença de ácido fosfórico como catalisador (Rubio 2002; Chazin 2012). Resumidamente, o cumeno, em fase líquida, é oxidado por uma corrente de ar dando origem ao hidroperóxido de cumeno (HPC). Posteriormente, o HPC, em condições ácidas e de elevada temperatura, decompõe-se rapidamente, dando origem ao fenol (como produto principal) e acetona (como coproduto).

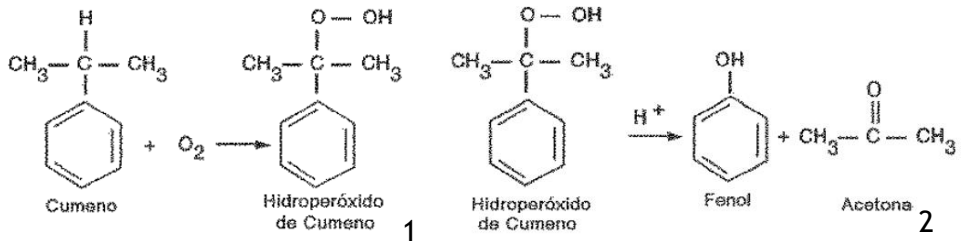


Figura 2.8 – 1) Reação de oxidação do cumeno e 2) reação de decomposição do HPC (Silva, 2007).

Aproximadamente 95 % da produção industrial de fenol é realizada a partir da oxidação de cumeno, 4 % a partir da oxidação de tolueno e a restante percentagem através de origem carboquímica (Rubio 2002).

Por fim, não existe nenhuma informação documentada sobre a migração de fenol ou compostos fenólicos para a superfície dos HPL, o que torna difícil entende qual a melhor maneira de abordar o problema.

3 Materiais e Métodos

3.1 Impregnação do papel

Para uma análise mais fácil e rápida do aparecimento de manchas amareladas à superfície (correspondentes à migração de compostos e/ou derivados de fenol) apenas se impregnou papel decorativo branco das referências B111 e B091, com gramagem 82 g m^{-2} e 152 g m^{-2}, respetivamente. No caso do papel *kraft* foi impregnado papel de gramagem 155 g m^{-2}.

O processo de impregnação do papel decorativo divide-se na aplicação sequencial de dois banhos de resina MF, contendo aditivos, intercalados com a secagem do papel no secador. O processo de impregnação (Figura 3.1) consiste em:

- 1.º banho:
  - A folha de papel é impregnada na face e contra face com a respetiva formulação;
  - A folha é colocada num secador a 140 ºC, a 900 rotações por minuto (rpm).
- *Coating*:
  - A folha de papel é impregnada na face com a respetiva formulação;
  - A folha é colocada num secador nas mesmas condições do 1.º banho.



Figura 3.1 – Impregnação laboratorial.

O tempo de colocação do papel no secador laboratorial, para que o teor de voláteis esteja dentro dos parâmetros considerados aceitáveis, depende do tipo de papel a impregnar.

Durante a impregnação do papel, é calculado o teor de resina ($\%RC$) impregnada. Este método consiste na pesagem da folha de papel seco, com dimensões (40x30) cm, e pesagem da folha após a impregnação. O valor de RC após a impregnação do 1.º banho ($\%RC_1$) deve estar contido entre 40 e 45 %, já o valor de RC após a impregnação do *coating* ($\%RC_2$)) deve estar contido entre os 50 e 53 %, para as referências de papel decorativo impregnadas. O valor de $\%RC_1$ é um valor indicativo para quem se encontra a realizar a impregnação, sabendo que se $\%RC_1$ for inferior a 40 % é necessário impregnar uma maior quantidade de formulação do *coating* e/ou exercer mais força no rolo de impregnação para que a resina penetre no papel. No caso de $\%RC$ ser superior a 45 % a conclusão a retirar é contrária à mencionada anteriormente.

A $\%RC_1$ (equação (3.1)) é calculada a partir da massa de papel após ser impregnado com o 1.º banho (m_2, em g) e a massa do papel seco (m_1, em g), enquanto que $\%RC_2$ (equação (3.2)) é

calculada a partir dos valores massa do papel após ser impregnado com o *coating* (m_3, em g) e a massa do papel seco.

$$\%RC_1 = \frac{m_2 - m_1}{m_2} \times 100 \qquad (3.1) \qquad \%RC_2 = \frac{m_3 - m_1}{m_3} \times 100 \qquad (3.2)$$

No papel *kraft* a impregnação é realizada com resina PF que é aplicada apenas num banho, nas duas faces do papel. A folha após ser impregnada é colocada num secador a 160 ºC, a 1300 rpm. A $\%RC$, que deve estar contida entre os 30 e os 32 %, é calculada a partir da equação (3.1).

Para esta abordagem foram impregnados papéis decorativos com $\%RC$ superiores, iguais e inferiores às estipuladas. Para o papel *kraft* foram impregnados papéis secos com $\%RC$ de referência e superiores. Na Tabela 3.1 observa-se a percentagem considerada para cada papel.

Tabela 3.1 – Teores de resina aplicada consoante o tipo de papel.

Tipo de Papel	**%RC**		
	Inferior	**Referência**	**Superior**
Decorativo	< 47 %	(50–53) %	> 55 %
Kraft	-	(31–32) %	> 35 %

3.2 Caracterização dos papéis impregnados

Após a impregnação do papel decorativo e do papel *kraft* é necessário garantir que o papel impregnado respeita os valores estipulados pelo Laboratório de Controlo de Qualidade. Consoante os resultados destes testes, o papel pode ser rejeitado ou aprovado, dependendo da sua finalidade.

3.2.1 Determinação do teor de resina

Quando se pretende calcular a $\%RC$ de papel comercial, é necessário cortar e pesar uma amostra circular, com diâmetro igual a 11,3 cm e área igual a 0,01 m^2. À gramagem do papel a analisar, que é fornecida em g m^{-2}, deve-se multiplicar a área da amostra. A $\%RC$ é calculada da seguinte equação:

$$\%RC = \frac{m_{inicial} - grm}{m_{amostra}} \times 100 \qquad (3.3)$$

na qual $m_{inicial}$ é a massa da amostra e a grm a gramagem do papel, ambas em g.

3.2.2 Determinação do teor de voláteis

A determinação do teor de voláteis é realizada com a mesma amostra utilizada para a determinação do teor de resina. Neste caso, a amostra, depois de pesada, é colocada na estufa

a (160±1) ºC durante cinco minutos. Após este tempo, a amostra é pesada. A percentagem do teor de voláteis *(*$\%VC$) é calculada a partir da equação (3.4):

$$\%VC = \frac{m_{inicial} - m_{final}}{m_{inicial}} \times 100 \qquad (3.4)$$

na qual $m_{inicial}$ é a massa da amostra antes da secagem, em g, e m_{final} corresponde à massa da amostra após ser retirada da estufa, em g.

3.2.3 Determinação do teor de resina em excesso

Na análise do teor de resina em excesso (FC, do inglês *flow*) é reproduzido o escoamento da resina durante o processo de prensagem. É necessário cortar várias amostras de 4 cm de diâmetro. Após o corte, as amostras são empilhadas, pesadas e prensadas a (150±1) ºC a uma pressão de (3,8±0,5) bar, durante cinco minutos. Após o tempo do teste, a resina em excesso que flui para fora das amostras é raspada e a amostra final é novamente pesada. A percentagem de resina em excesso ($\%FC$), que deve estar contida entre 1 e 8 %, é calculada a partir da equação (3.5):

$$\%FC = \frac{m_{f,inicial} - m_{f,final}}{m_{f,inicial}} \times 100 \qquad (3.5)$$

na qual $m_{f,inicial}$ corresponde à massa antes do teste e $m_{f,inicial}$ à massa após a prensagem, em g.

3.2.4 Determinação do tempo de cura

A determinação do tempo de cura (TC) consiste na determinação do tempo que a resina de impregnação leva até que seja obtido 95 % da sua máxima rigidez. Este endurecimento é provocado através da reticulação das cadeias poliméricas.

A análise do tempo de cura é realizada no aparelho *Werzalit* (Figura 3.2), na qual as amostras são mergulhas num banho de óleo de silicone (140±0,5) ºC. As amostras são cortas, em (9,5x6) cm, no sentido da impregnação. O tempo de imersão no óleo depende do tipo de papel a avaliar.



Figura 3.2 – Equipamento Werzalit.

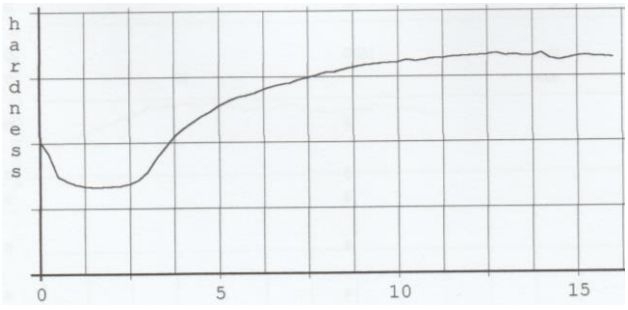


Figura 3.3 – Gráfico obtido após o teste.

3.3 Prensagem de HPL em laboratório

Para a produção dos HPL utilizou-se a prensa da SIR, da C.M.R. *Construzioni Meccaniche* (Figura 3.4), em conjunto com um painel de controlo integrado, disponível no UPTEC, por promover um melhor acabamento do laminado e controlo das diversas variáveis.



Figura 3.4 – Prensa laboratorial.

Para além da prensagem dos papéis impregnados laboratorialmente, foram prensados papéis comerciais. A prensa atua em modo automático e funciona do seguinte modo:

1. Definição das características: dimensões, pressão específica (90 bar), temperatura do prato inferior e superior (140 ºC), tempo de prensagem (10, 15 e 20 minutos) e definir ciclo de calor-arrefecimento;
2. Esperar até que a temperatura dos pratos da prensa atinga a temperatura de prensagem estipulada;
3. Fazer a formação de cargas *a priori*. O esquema da formação de carga formado, para todos os ensaios, pode ser observado na Figura 3.5;

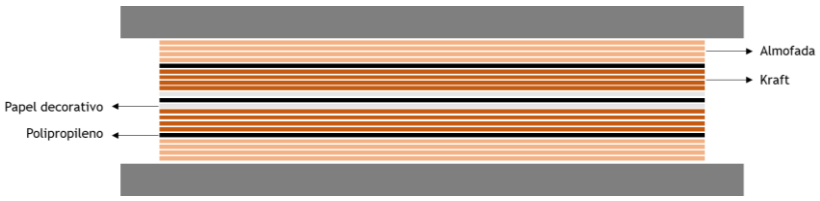


Figura 3.5 – Esquema da formação de carga utilizado durante o projeto.

4. Após atingir a temperatura de prensagem nos dois pratos da prensa, introduzir a formação de carga e iniciar a prensagem;
5. Quando o tempo de prensagem for atingido, a prensa liga automaticamente o circuito de água fria dando-se o arrefecimento dos laminados até à temperatura de 25 ºC, no interior da prensa, sob pressão;
6. Após a etapa de arrefecimento (com duração de aproximadamente de 5 minutos), o laminado é despressurizado, terminando o ciclo de prensagem.

3.4 Análise da cor da superfície do HPL

Após a prensagem do HPL é necessário analisar a sua superfície de forma a se perceber se houve ou não migração de fenol. Para isso, utilizou-se dois tipos de analise: o colorímetro e a digitalização de imagens (juntamente com um código, escrito em Octave, que analisa a superfície do laminado).

3.4.1 Colorímetro

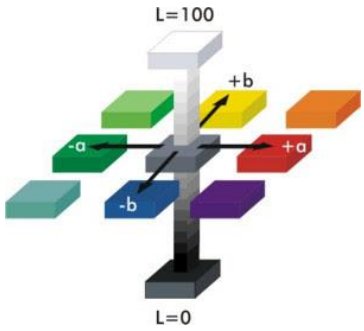


Figura 3.6 – Diagrama de cores do sistema de coordenadas CIELab.

O colorímetro consiste numa fonte de luz que é emitida para a superfície a analisar e a sua reflexão é captada por três filtros diferentes. A quantificação da cor é avaliada de acordo com o sistema de coordenadas L*a*b* (CIELab) (Figura 3.6). Este sistema é composto por três parâmetros: L_i^* representa a luminosidade, que varia entre zero e cem, correspondendo o zero ao preto total e o cem ao branco; a_i^* representa a coordenada verde-vermelho, correspondendo os valores positivo à cor vermelha e valores negativos à cor verde; b_i^* representa a coordenada amarelo-azul, correspondendo os valores de positivos ao amarelo (Vicent 1993; Korifi et al. 2013)

As diferenças ΔL^*, Δa^* e Δb^* representam fisicamente as diferenças entre os parâmetros de cor de uma amostra relativamente ao padrão, tal como representado nas equações (3.6), (3.7) e (3.8) (Lopes 1913). Estabeleceu-se um parâmetro de tolerância de 1 unidade de colorímetro (UC) para os valores dos módulos ΔL^*, Δa^* e Δb^* para se considerar as amostras com a mesma cor. A diferença de cor (ΔE^*) é calculada pela equação (3.9) (Clydesdale and Ahmed 1978).

$$\Delta L^* = L^*_{amostra} - L^*_{padrão} \qquad (3.6)$$

$$\Delta a^* = a^*_{amostra} - a^*_{padrão} \qquad (3.7)$$

$$\Delta b^* = b^*_{amostra} - b^*_{padrão} \qquad (3.8)$$

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \qquad (3.9)$$

Assim, para valores de ΔE^* superiores ao número de Neper ($e = 2{,}72$) é possível observar mudanças de cor à superfície sem qualquer dificuldade, enquanto valores contidos no intervalo entre 1 e 2,72 apenas em diferentes ângulos de visão e incidência de luz, é possível observar se existe, à vista desarmada, variação de cor à superfície.

3.4.2 Digitalização de imagens

Para caracterização da superfície dos laminados foi realizada a aquisição de imagens utilizando um digitalizador de uso utilitário (*scanner*), onde foram digitalizadas as superfícies de todos os provetes após a sua prensagem, para posterior obtenção das coordenadas RGB. Após a digitalização, foi executado um código escrito em Octave, pelo Prof. Jorge Martins, que se encontra no Apêndice A. Este código tem como princípio analisar a superfície do HPL, dividindo imagem em quadrados de pequenos tamanhos. Posteriormente, é calculada a média da cor dos pontos centrais (a média das cores de todos os quadrados é ordenada e só são considerados os valores numa zona central). Para este caso considerou-se a zona central com dimensão 25, 50,

100, 250 e 500 valores, para entender de que forma às irregularidades e defeitos da superfície influenciam os resultados.

Após a execução do teste, as coordenadas RGB, de cada um dos tamanhos, são devolvidas em ficheiro texto. O branco corresponde, em coordenadas RGB, a (255,255,255) e o preto a (0,0,0). O amarelecimento do provete, em relação ao branco, corresponde a uma diminuição do valor da coordenada do azul (B) e a um ligeiro decréscimo do valor da coordenada verde (G), em relação ao valor obtido para a coordenada vermelha (R).

3.5 Envelhecimento dos HPL



Figura 3.7 – Equipamento QUV.

Este ensaio tem como objetivo o estudo da influência do aparecimento da não-conformidade quando exposto à luz ultravioleta e a condições húmidas. Assim, testou-se a resistência a estas condições, segundo o método de ensaio descrito na norma EN 438-2:2016. O provete de HPL é exposto à luz UV (lâmpadas UVB de 40 W com pico de emissão de 313 nm) e à humidade, tendo como finalidade simular a degradação da matriz polimérica da folha à superfície pela exposição a vários níveis de radiação UV. Para a execução deste teste utilizou-se o equipamento QUV da marca QLab existente no Instituto Politécnico de Viseu (IPV), (Figura 3.7). Foram preparadas amostras com dimensões (15x7,5) cm, onde o provete foi pesado e a cor da superfície do laminado analisada em coordenadas L*a*b* (utilizando um colorímetro Minolta CM2500C) antes de se iniciar o teste. Mediu-se as coordenadas L*a*b* em 3 pontos diferentes do provete: um ponto onde o teste incide, um ponto intermédio e um ponto onde o teste não incidiu.

O teste decorreu durante 150 horas, sendo executados ciclos de quatro horas de exposição UV a seco, à temperatura de (60±3) ºC, seguido de um ciclo de quatro horas de condensação, sem radiação, à temperatura de (50±3) ºC. Após o término do teste, são novamente medidas as coordenadas nos respetivos pontos e o provete é pesado.

3.6 Calorimetria diferencial de varrimento

Através da calorimetria diferencial de varrimento, foi estudada a entalpia de reação de cura dos papéis comerciais, num intervalo de temperatura entre os 25 e 230 ºC, à pressão de 90 bar e fluxo de calor 10 K min^{-1}. O equipamento utilizado é o DSC 204 HP/TASC 414/4 da marca Netzsch.

Para isso, foi necessário cortar 8-9 rodelas (Figura 3.8 - 1) do papel a analisar, com 5 mm de diâmetro. As rodelas devem ser colocadas no cadinho (Figura 3.8 - 2) e pesados, subtraindo o peso do cadinho vazio. A amostra deve pesar, preferencialmente, 30 mg. De seguida, o cadinho

deve ser colocado do lado direito do forno, correspondendo o cadinho vazio, do lado esquerdo, à referência.

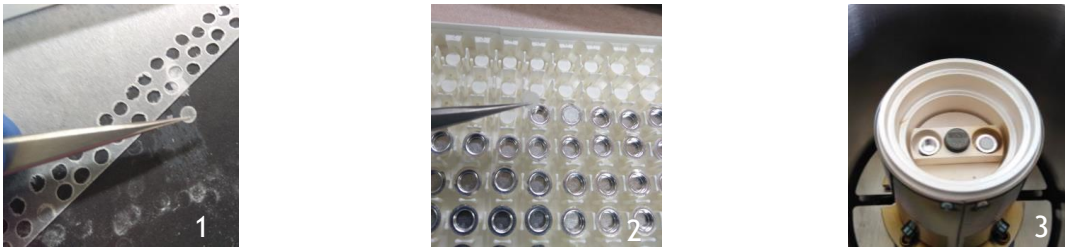


Figura 3.8 – Exemplificação do processo de obtenção das amostras: 1) rodelas da amostra, 2) cadinho e 3) posições cadinhos dentro da furna.

No controlador de pressão, deve-se escolher no *setpoint* a opção "setp.nbar(g)" e colocar a pressão de 90 bar e na opção "actuador", após a válvula do azoto (N_2) ser aberta, e após a pressão de 90 bar ser atingida, apresentar um valor a rondar os 20 %. Deixar o equipamento estabilizar alguns minutos e depois iniciar o teste. Após a aquisição de dados é calculado a área pico exotérmico para relacionar com os resultados obtidos da monitorização da reticulação entre as resinas impregnadas e o papel, através da análise dielétrica (DEA).

3.7 Análise dielétrica

À medida que a resina do papel impregnado cura, as suas propriedades dielétricas variam. A análise dielétrica é uma técnica de análise térmica que permite monitorizar a cura de resinas termoendurecíveis através da medição da variação das propriedades dielétricas, usando um analisador de impedância. O princípio deste método é a aplicação de uma corrente elétrica de potencial sinusoidal variável na amostra e da medição da resposta quer em potencial elétrico, quer em intensidade de corrente e da análise do desfasamento e do amortecimento do sinal (Pretschuh et al. 2015). Esta técnica é sensível à mobilidade de iões e à mobilidade rotacional de dípolos da molécula de polímero na presença de um campo elétrico. A mobilidade de iões pode estar relacionada com a perda ou ganho de água da resina ou do papel. Assim, permite estudar a evolução da cura de um papel impregnado, através da medição da viscosidade iónica, condutividade iónica, fator de perdas, permissividade, tanδ em função do tempo /temperatura. Pode ser estudado o efeito da formulação da resina, assim como o efeito do tempo, temperatura e outros parâmetros do processo de prensagem dos laminados (Lee 2014). A viscosidade iónica é calculada de acordo com a equação 3.10 (Pretschuh et al. 2015):

$$IonVisc = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\varepsilon'' \varepsilon_0 \omega} = \frac{RA}{d} \qquad (3.10)$$

na qual σ corresponde à condutividade iónica, em Ω^{-1} cm^{-1}, ε'' ao fator de perda, ε_0 à permissividade do vácuo, ω à frequência angular, R à resistência, em Ω, A à área do elétrodo, em cm^2 e d à distância entre os elétrodos, em cm.

Assim sendo, analisou-se a prensagem de laminados (à temperatura de 140 ºC e 90 bar) durante 15 minutos, com arrefecimento durante 12 minutos. O equipamento utilizado para este teste é o NETZSCH DEA, que atua em modo multifrequência a 1 Hz, 10 Hz, 100 Hz, 1 kHz e 10 kHz, usando um sensor elétrodo (NETZCH IDEX) com uma distância entre elétrodos de 115 µm (Figura 3.9) e um sensor de temperatura tipo J.

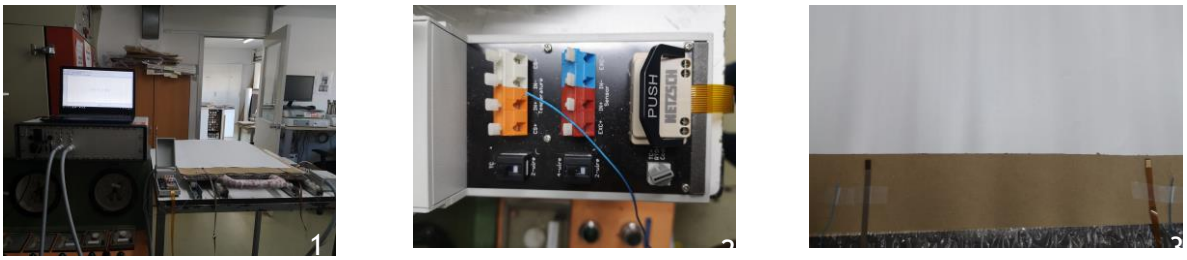


Figura 3.9 – 1) Set-up do DEA,), 2) adapter box (ligação dos cabos e termopar) e 3) disposição do sensor elétrodo no papel.

3.8 Estudo da cor das resinas após a cura

De forma a avaliar a cor após a cura da mistura das duas resinas (MF e PF) preparou-se três tubos de ensaio, para cada ensaio apresentado na Tabela 3.2. As amostras A, B e C correspondem à mistura da resina PF e MF (sem aditivos) e as amostras D, E e F à mistura de resina PF e MF (com aditivos). Para os ensaios em que, à resina MF, foram adicionados aditivos, 75 % do total de resina MF necessária para amostra foi formulado com os aditivos correspondentes aos do 1.º banho e a restante com os aditivos correspondentes ao *coating*. A utilização do uso de tubos de ensaio, ao invés de cuvetes, deve-se ao fato de as cuvetes derretem aquando a cura das resinas.

Tabela 3.2 – Amostra preparadas para avaliação ao espectrofotómetro.

Amostra A e D		**Amostra B e E**		**Amostra C e F**	
m_{MF}/g	m_{PF}/g	m_{MF}/g	m_{PF}/g	m_{MF} /g	m_{PF}/g
10	15	15	15	15	10

As amostras são colocadas em estufa, pré-aquecida a 140 ºC, e é retirada uma amostra aos 20, 35 e 50 minutos. Após colocadas em estufa, deixa-se arrefecer, à temperatura ambiente, durante 2 horas. Após o arrefecimento da amostra, esta é analisada ao espectrofotómetro, que se encontra a trabalhar em transmitância, ou seja, estudar-se-á o feixe de luz que atravessa a amostra em estudo. Utilizou-se um UV/vis espectrofotómetro, da marca Perkin Elmer, existente na ARCP.

4 Resultados e Discussão

4.1 Estudo da influência das condições operatórias de impregnação e de prensagem no aparecimento da não-conformidade

Este estudo foi realizado com o intuito de entender se a causa do aparecimento das manchas amareladas à superfície provinha da matéria-prima utilizada e/ou do processo de prensagem dos laminados, mais precisamente, do tempo de prensagem. Para isso, estudou-se a influência da variação das percentagens de teor de resina no papel decorativo e no papel *kraft*, para papel impregnado laboratorialmente e papel comercial, a diferentes tempos de prensagem (10, 15 e 20 minutos).

4.1.1 HPL com papel impregnado laboratorialmente

De forma a verificar como é que o teor de resina (RC) influencia a migração de compostos fenólicos e/ou derivados de fenol à superfície, impregnou-se papel decorativo das referências B111 e B091, de gramagem 82 g m^{-2} e 152 g m^{-2}, respetivamente. Para o *core*, apenas se impregnou papel *kraft* de gramagem 155 g m^{-2}. Após a impregnação dos papéis, para as percentagens de teor de resina apresentadas na Tabela 3.1, caracterizou-se os papéis impregnados. Estes valores são apenas de referência, uma vez que, a impregnação é laboratorial e não existe uma uniformidade da impregnação da resina. Por esta razão, papéis com a mesma $\%RC$, possivelmente, não terão percentagens de teores de voláteis (VC) e escoamento da resina no papel (FC) semelhantes. Os valores obtidos para a $\%RC$, $\%VC$ e $\%FC$ apresentam-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Valores obtidos para a $\%RC$, $\%VC$ e $\%FC$ de papéis impregnados.

Tipo de Papel	RC/ %	VC/ %	FC/ %
B111 (82 g m^{-2})	46,32	6,47	1,27
	51,79	5,11	0,81
	55,84	11,08	4,77
B091 (150 g m^{-2})	49,94	10,95	1,94
	52,93	11,40	4,26
	53,91	11,98	3,65
Kraft (155 g m^{-2})	30,98	8,06	2,66
	39,06	9,60	25,05

O passo seguinte foi a prensagem dos papéis impregnados com o *build up* esquematizado na Figura 3.5, à temperatura de 140 ºC e pressão de 90 bar, a 10, 15 e 20 minutos de tempo de prensagem. Analisando a superfície destes termolaminados, observou-se que devido à impregnação dos dois papéis ser realizada laboratorialmente existem demasiadas não-conformidades, sobretudo nas zonas de sobreposição do rolo de impregnação. Na Figura 4.1 ilustra-se a superfície de alguns dos laminados prensados nas condições mencionadas anteriormente.



Figura 4.1 – Superfície dos laminados utilizando papel decorativo e papel kraft impregnados laboratorialmente.

Como não é possível retirar qualquer conclusão sobre os laminados prensados com folhas de papel *kraft* e decorativo impregnados laboratorialmente, prensou-se laminados apenas com papel decorativo impregnado em laboratório. Tal como para as prensagens anteriores, conseguiu-se provocar o aparecimento da não-conformidade. No entanto, as zonas amareladas correspondem às zonas onde houve um excesso de resina (Figura 4.2), devido à sobreposição do rolo de impregnação.



Figura 4.2 – Superfície dos laminados, utilizando papel decorativo impregnado laboratorialmente.

Através da prensagem de laminados utilizando papel impregnado laboratorialmente não é possível determinar se a migração de fenol provém do excesso ou falta teor de resina impregnado no papel *kraft* e/ou papel decorativo. Conclui-se que esta abordagem não é a melhor para a resolução do problema, uma vez que, laboratorialmente, é muito difícil de reproduzir uma impregnação da resina no papel. Assim, decidiu-se apenas utilizar papel comercial (que corresponde ao papel impregnado industrialmente) até ao final deste projeto.

4.1.2 HPL com papel impregnado industrialmente

Uma das maiores dificuldades sentidas nesta nova abordagem foi encontrar, em armazém, papel com $\%RC$ igual à percentagem superior considerada na Tabela 3.1 para os dois tipos de papéis, uma vez que papel com características distintas às utilizadas para produção de HPL apenas são encomendadas em casos extremamente necessários. Assim sendo, decidiu-se estudar a influência da gramagem do papel no aparecimento da não-conformidade. Escolheu-se, como matéria-prima, papel *kraft* de gramagem 155 e 213 g m^{-2}, com teores de resina idênticos. Para uma melhor análise e compreensão designa-se o papel *kraft* de gramagem 155 g m^{-2} por *kraft* 155 e o papel *kraft* de gramagem igual a 213 por *kraft* 213. Para o papel *kraft* de gramagem 155 g m^{-2} comparou-se um papel que tinha acabado de ser rececionado com um armazenado há mais de três meses, que se designará por *kraft old* 155. Quanto ao papel decorativo, utilizou-se o papel com referência B111 (82 g m^{-2}), mas impregnado com diferente teor de resina, correspondendo o papel com menor percentagem de RC ao B111 barreira (B111 B) e o com maior percentagem ao B111 decor (B111 D).

Repetiu-se as prensagens realizadas em Araújo *et al.* (2018), para se confirmar o que foi observado por esta. Para isso, foram colocadas folhas de papel *kraft* na câmara climática a 40 ºC e 94 % de humidade relativa, durante 72 horas, e o papel decorativo foi seco durante cinco minutos, em estufa, a 140 ºC. O papel *kraft* humidificado designa-se por "H." e o papel decorativo seco em estufa por "E.". Na Tabela 4.2 apresentam-se os valores obtidos para os três parâmetros de caracterização de papel impregnado.

Tabela 4.2 - Valores da $\%RC$, $\%VC$ e $\%FC$ dos papéis impregnados industrialmente.

Tipo de Papel	RC/ %	VC/ %	FC/ %
B111 B	41,17	5,07	1,31
B111 B (E.)	40,66	2,89	1,02
B111 D	52,15	4,77	2,28
B111 D (E.)	49,56	3,19	0,38
Kraft 155	35,24	9,66	5,35
Kraft 155 (H.)	34,41	8,76	0,78
Kraft old 155	34,88	11,38	5,45
Kraft old 155 (H.)	38,00	12,51	0,85
Kraft 213	34,76	9,08	8,41
Kraft 213 (H.)	36,57	13,56	1,95

Verifica-se que quando é humidificado, o papel *kraft* apresenta uma maior percentagem de RC e VC, comparativamente ao papel *kraft* armazenado. Isto deve-se à atmosfera da câmara climática se encontrar saturada de água e o papel absorver essa água, havendo uma maior percentagem de substâncias voláteis no papel. Por outro lado, quando o papel decorativo é seco em estufa verifica-se que existe uma diminuição de VC) e de FC.

Após a prensagem observou-se a superfície dos HPL. Como é difícil quantificar a migração de compostos fenólicos e/ou derivados de fenol para a superfície mediu-se a cor da superfície em coordenadas RGB. Os provetes de cada prensagem foram identificados da seguinte forma: (gramagem do papel *kraft*)(Condição)_(referência do papel decorativo)(Condição)-(tempo de prensagem).

4.1.2.1 Influência da alteração das propriedades do papel decorativo no aparecimento da não-conformidade

Na Figura 4.3 ilustra-se os valores das coordenadas RGB, das prensagens em que foi utilizado, no *core*, papel *kraft* comercial, sem alteração das suas propriedades. Comparou-se laminados através da prensados com papel decorativo normal, ou seja, papel com as propriedades iguais às propriedades da impregnação industrial com laminados prensados com papel decorativo impregnado industrialmente, mas que foi seco em estufa durante 5 minutos a 140 ºC.

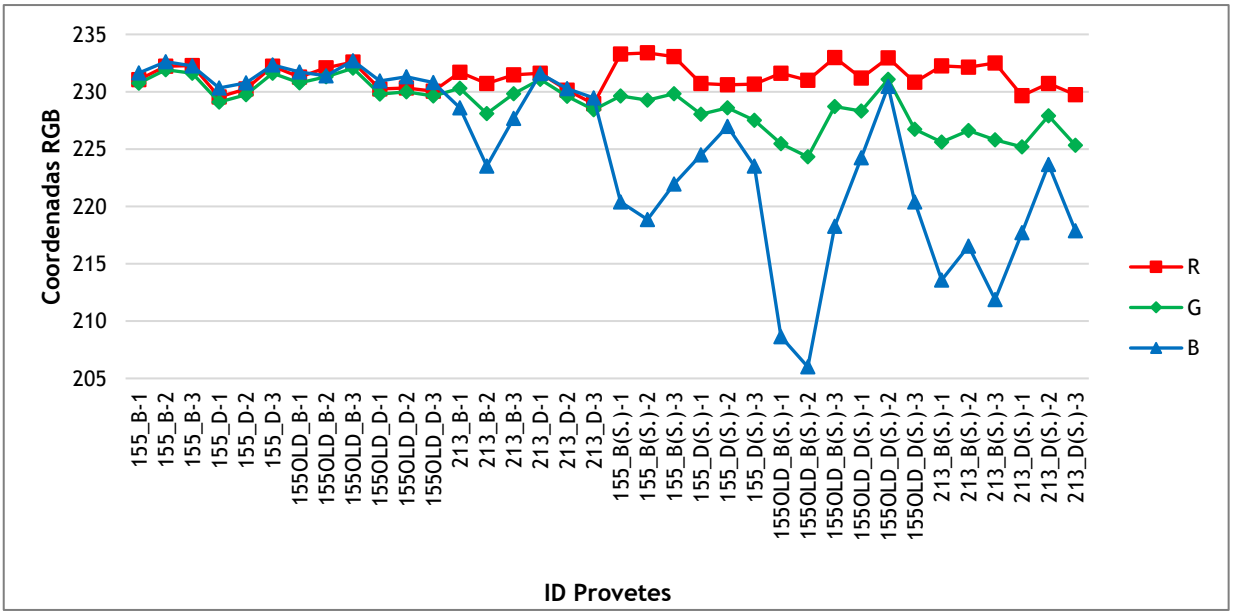
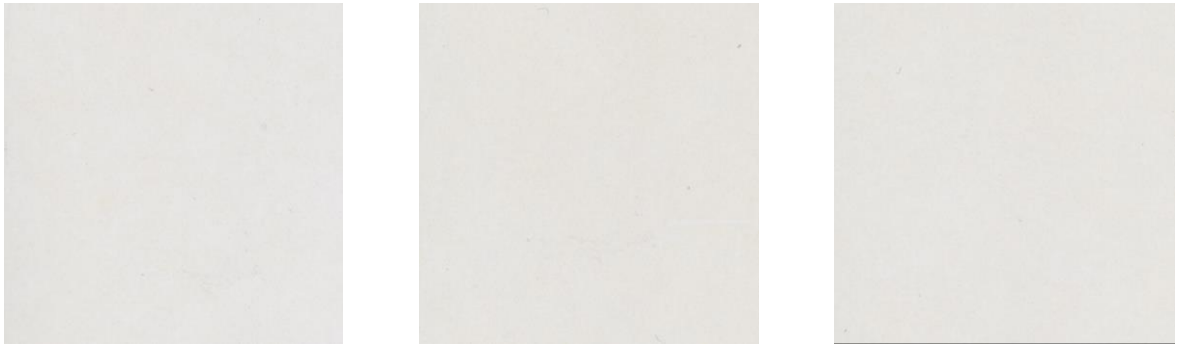


Figura 4.3 – Coordenadas RBG da superfície dos laminados das prensagens com papel kraft comercial core.

Verifica-se que para o papel *kraft* 155, independentemente do papel decorativo, não existe diferenças de coordenadas RGB significativas. Comparando as prensagens com papel kraft 155 e papel *kraft old* 155 (correspondente ao papel *kraft* que se encontrava em armazém há mais de 3 meses) observa-se que a variação de coordenas RGB não é significativa, sendo possível

concluir que o tempo de armazenagem do papel *kraft* não influência a cor da superfície do laminado. Para os provetes que continham papel *kraft* 155 e papel *kraft old* 155 não se verificou o aparecimento da não-conformidade para nenhum dos provetes.

No caso dos provetes que são constituídos por papel *kraft* de gramagem 213 g m^{-2} no *core*, existe uma diferença notável na coordenada correspondente ao azul quando se analisa o *build up* da prensagem 213_B (que utiliza como papel decorativo a referência B111 barreira) dos 10 minutos (213_B-1) para os 15 minutos (213_B-2) de prensagem. Verifica-se um aumento da coordenada referente à cor azul, do provete 213_B-2 para o 213_B-3 (20 minutos de prensagem) e uma diminuição das zonas amareladas em toda a área do laminado. Quando se observa a superfície dos HPL correspondentes a este *build up* verifica-se que todos os provetes apresentam a não-conformidade à superfície, sendo o provete 213_B-2 o que apresenta uma cor mais amarelada (Figura 4.4).



213_B-1 213_B-2 213_B-3

Figura 4.4 – Superfície dos laminados dos provetes 213_B para os três tempos de prensagem.

Os provetes da prensagem 213_D, que corresponde ao papel decorativo B111 decor, não apresentam, a diferentes ângulos de observação e incidência de luz, a não-conformidade à superfície.

Analisando os resultados das coordenadas RGB para os provetes em que foi utilizado papel decorativo seco em estufa, verifica-se que independentemente do papel *kraft* que constitui o *core*, à exceção do provete 155OLD_D(S.)-2, todos os provetes apresentam a não-conformidade à superfície. Observa-se que os provetes que contêm papel decorativo, seco em estufa, da referência B111 barreira (provetes 155_B(S.), 155OLD_B(S.) e 213_B(S.)) apresentam um menor valor na coordenada azul e, por isso, uma maior quantidade de zonas amareladas na superfície em relação aos provetes que contêm papel decorativo da referência B111 decor (provetes 155_D(S.), 155OLD_D(S.) e 213_D(S.)).

O aparecimento da não-conformidade para estes provetes deve-se ao facto de haver migração de compostos fenólico e/ou derivados de fenol para a superfície e à degradação da resina melamina-formaldeído quando o papel é prensado. Uma vez que o papel é seco em estufa, a

uma temperatura elevada (140 ºC), durante 5 min, poderá haver locais no papel onde a resina MF tenha curado, sem que tenha havido *flow* da resina pelo papel, e, aquando da prensagem dos laminados, se dê a degradação da resina nos locais onde esta já se encontrava cura.

Quanto ao tempo de prensagem, verifica-se que, tal como para os provetes 213_B, quanto maior é o tempo de prensagem, menor é quantidade de manchas amareladas. Assim, conclui-se que quanto mais tempo os papéis são prensados, existe uma diminuição das manchas amareladas à superfície. Não foi possível entender o porquê de acontecer este fenómeno.

Por último, conclui-se que quando o papel *kraft* se encontra nas condições normais, um dos fatores que poderá levar à migração de fenol para a superfície será o excesso de resina PF no papel *kraft* e/ou falta de resina MF à superfície. A falta de resina MF no papel decorativo faz com que não haja uma matriz capaz de tornar a superfície não porosa, na qual o fenol não reagido (devido a haver excesso de fenol e/ou o catalisador utilizado para que a reação de cura não ser o mais indicado) penetre para a superfície. A reticulação da resina MF, após secagem em estufa do papel decorativo, é justificada devido à diminuição da percentagem de excesso de resina.

4.1.2.2 Influência da alteração das propriedades do papel *kraft*, através da humificação em câmara climática, no aparecimento da não-conformidade

Na Figura 4.5 representam-se as coordenadas RGB das prensagens em que foi utilizado papel *kraft* humificado, como constituinte do *core*. Por uma questão de logística, apenas foram prensados laminados para o tempo de prensagem igual a 15 minutos.

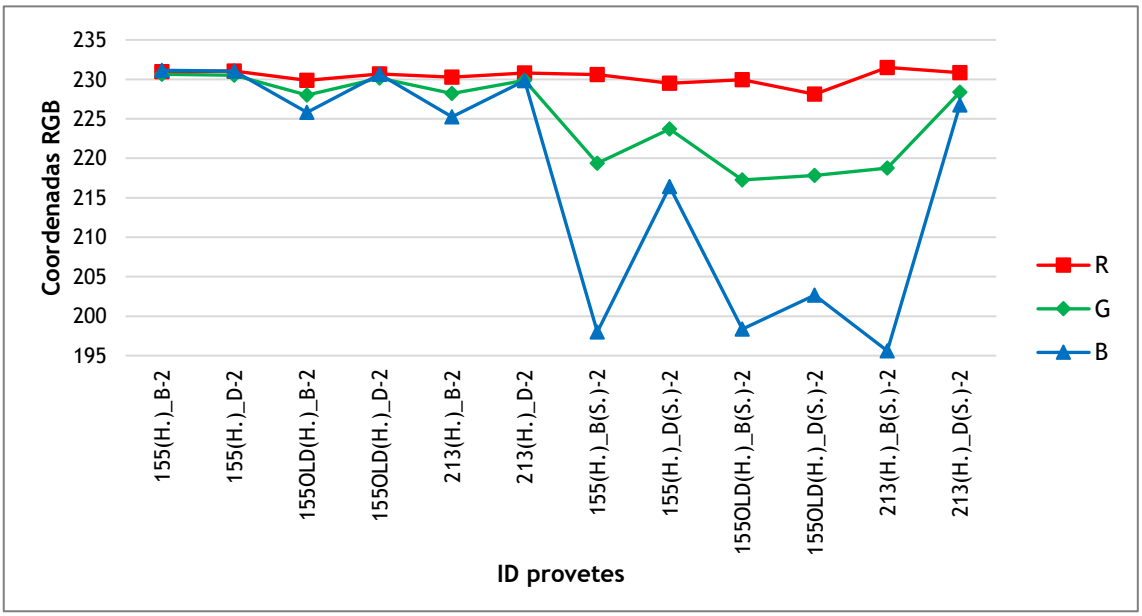


Figura 4.5 – Coordenadas RBG para os provetes dos ensaios com kraft humidificado no core.

Os provetes 155(H.)_B-2 a 213(H.)_D-2 correspondem ao *build up* em que o *core* é constituído por *kraft* humidificado e, a superfície, por papel decorativo armazenada em condições normais.

Verifica-se para os provetes 155(H.)_B-2 e 155(H.)_D-2 que os valores das coordenadas RGB são aproximadamente iguais aos dos provetes 155_B-2 e 155_D-2, respetivamente, não havendo influência na superfície do laminado. Comparando os provetes 155OLD(H.)_B-2 e 155OLD(H.)_D-2 com os 155OLD_B-2 e 155OLD_D-2, observa-se que o provete 155OLD(H.)_B-2 (que é constituído por papel decorativo B111 barreira) apresenta uma diminuição na coordenada correspondem ao azul, significando o aparecimento de manchas amareladas à superfície. Para os provetes 155OLD(H.)_D-2 e 155OLD_D-2 os valores obtidos para as coordenadas são aproximadamente idênticos. Na Figura 4.6 compara-se a superfície dos laminados correspondentes aos provetes 155OLD_B-2 e 155OLD(H.)_B-2.

155OLD_B-2 155OLD(H.)_B-2

Figura 4.6 – Superfície dos laminados 155OLD_B e 155OLD(H.)_B.

Para os provetes dos ensaios 155(H.)_B(S.)-2 a 213(H.)_D(S.)-2, que continham papel decorativo seco em estufa durante 5 minutos à superfície, é possível observar que, para todos os provetes, o valor da coordenada azul é igual ou inferior a 227. Além disso, os provetes que contêm à superfície papel decorativo B111 barreira apresentam valores inferiores a 200, sendo inferiores aos valores obtidos para o B111 decor.

Resumindo, os resultados obtidos para o papel *kraft* humidificado devem-se a dois fatores: o teor de voláteis presentes no papel *kraft* influencia o aparecimento da não-conformidade à superfície e, tal como para o papel *kraft* normal, ou seja, em que as suas propriedades não foram alteradas, alguma da resina MF presente no papel decorativo seco em estufa reticulou e degradou-se ao longo da prensagem dos laminados.

4.1.2.3 Influência da alteração das propriedades do papel *kraft*, através da secagem, no aparecimento da não-conformidade

Para verificar se a migração de compostos fenólicos e/ou derivados de fenol para a superfície é influenciada pelo teor de voláteis contido no papel *kraft*, sentiu-se a necessidade de estudar o caso do papel *kraft* ser seco durante um determinado tempo em estufa, à temperatura de 40 ºC. A temperatura escolhida deve-se ao facto de a 40 ºC ser possível evaporar alguns dos compostos voláteis presentes no papel, sem influenciar o teor de resina impregnada e o *flow* da resina no papel. A determinação do tempo ótimo de secagem do papel *kraft* encontra-se

explicado no Apêndice B. Assim, colocou-se o papel *kraft* em estufa durante 15 minutos. Na Tabela 4.3 apresentam-se os valores obtidos após a caracterização do papel *kraft* depois de seco em estufa.

Tabela 4.3 – Parâmetros de caracterização do papel kraft seco.

Tipo de papel	RC/ %	VC/ %	FC/ %	TC/ min
Kraft 155 (S.)	32,02	5,20	3,50	2,8
Kraft 213 (S.)	33,48	7,20	6,80	3,8

Tal como para as outras prensagens, mediu-se o valor das coordenadas RGB da superfície dos laminados, apresentando-se os valores obtidos na Figura 4.7. Apenas foram prensados laminados para tempo de prensagem igual a 15 minutos.

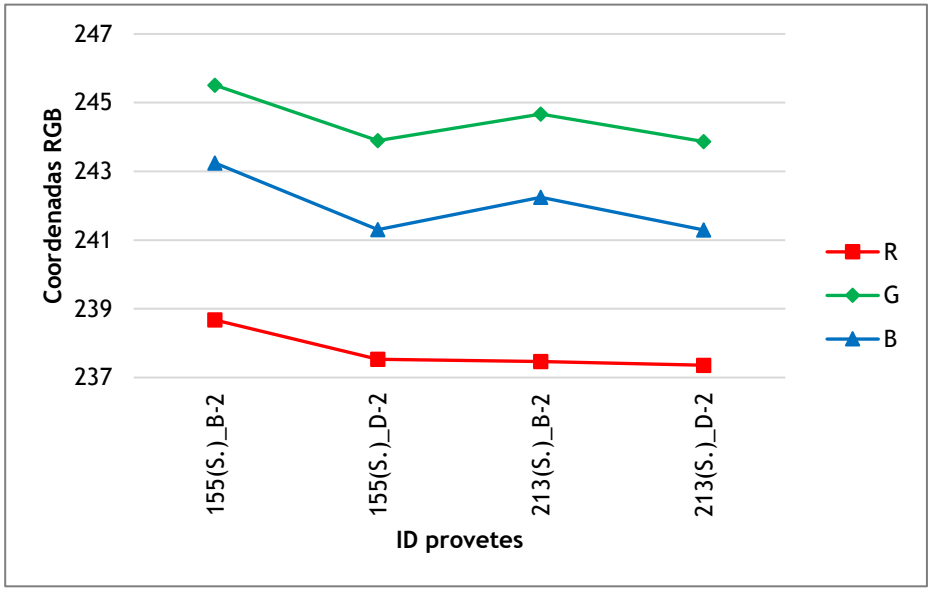


Figura 4.7 - Coordenadas RBG para os provetes dos ensaios com kraft seco em estufa.

Todos os provetes apresentam valores superiores a 237 para qualquer coordenada, o que indica uma melhoria significativa da cor à superfície, uma vez que, para os *build up* anteriormente analisados nenhum apresentou coordenadas acima deste valor. A grande diferença é notada ao se comparar as coordenadas do provete 213_B-2 (coordenadas RGB (231,228,224)) com o provete 213(S.)_B-2 (coordenadas RGB (237,245,242)). Para estes provetes, apenas o papel utilizado no *core* do laminado foi alterado.

Assim, com os resultados obtidos durante este ensaio, conclui-se que o teor de voláteis contidos no papel *kraft* influencia o aparecimento da não-conformidade na superfície do HPL.

4.1.2.4 Influência do teor de resina impregnado no papel barreira no aparecimento da não-conformidade à superfície

As coordenadas RGB obtidas para estes provetes em que o *build up* foi alterado para verificar se o teor de resina no *underlay* influencia o aparecimento da não-conformidade, foram ilustradas na Figura 4.8.

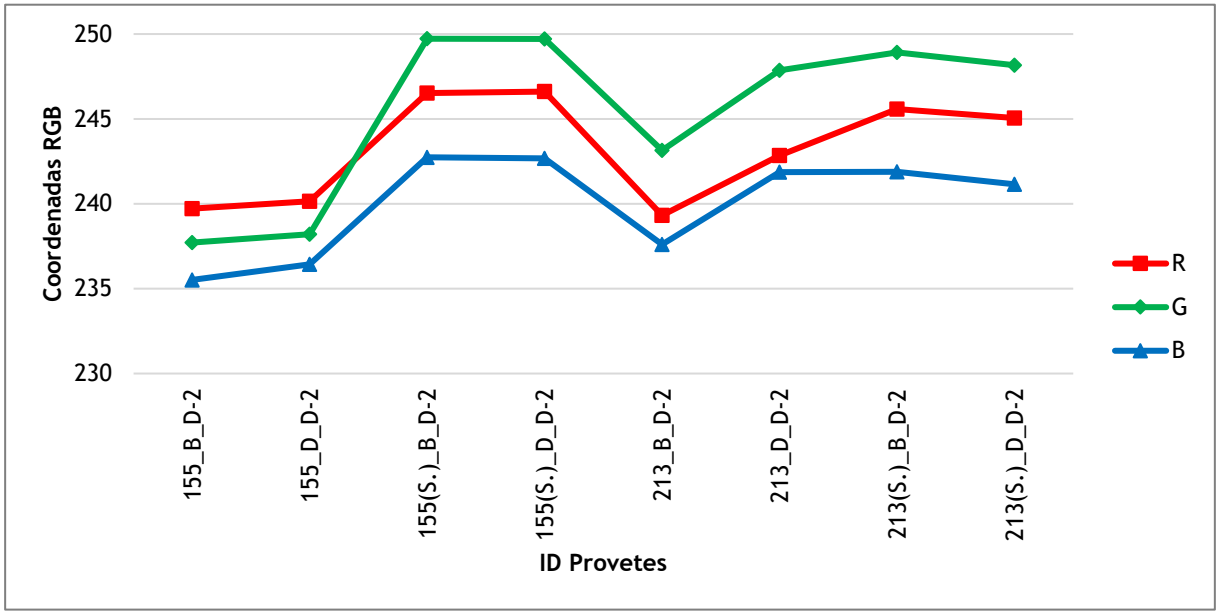


Figura 4.8 - Coordenadas RGB para os provetes em que se pretendeu estudara influencia do teor de resina no papel barreira.

Verifica-se que para os provetes 155_B_D-2 e 155_D_D-2, em que se utiliza papel *kraft* 155 g m^{-2}, o aumento da percentagem do teor de resina no *underlay* não influencia a cor da superfície e, em nenhum destes provetes, se verificou o aparecimento de manchas amareladas. Para os provetes com papel *kraft* de gramagem 213 g m^{-2}, observa-se que o provete 213_B_D-2 apresenta manchas, não se conseguindo distinguir entre a baixa opacidade da superfície ou o aparecimento da não conformidade verificando-se que, com o aumento do teor de resina no *underlay*, existe uma melhoria significativa da cor da superfície dos HPL e não se verificando o aparecimento das manchas.

Por último, verifica-se que quando se prensa os provetes com papel *kraft* seco em estufa, estes apresentam os melhores valores de coordenadas RGB para todos os provetes prensados para todos os estudos. Não foi verificado o aparecimento da não-conformidade e, conclui-se, novamente, que a diminuição do teor de voláteis presentes no papel *kraft* melhora a cor da superfície do laminado.

4.2 Envelhecimento acelerado da superfície do HPL

Após a prensagem dos laminados, optou-se por explorar como é que o envelhecimento deste poderia influenciar o aparecimento de migração de fenol à superfície. As coordenadas L*a*b* de todos os provetes envelhecidos encontram-se no Apêndice C. A diferença de cada coordenada, entre o padrão (neste caso, considerou-se o valor das coordenas antes de ser iniciado o teste) e após o teste. Na Figura 4.9 e Figura 4.10 ilustram-se a variação das coordenadas RGB para o 1.º ponto de leitura no provete.

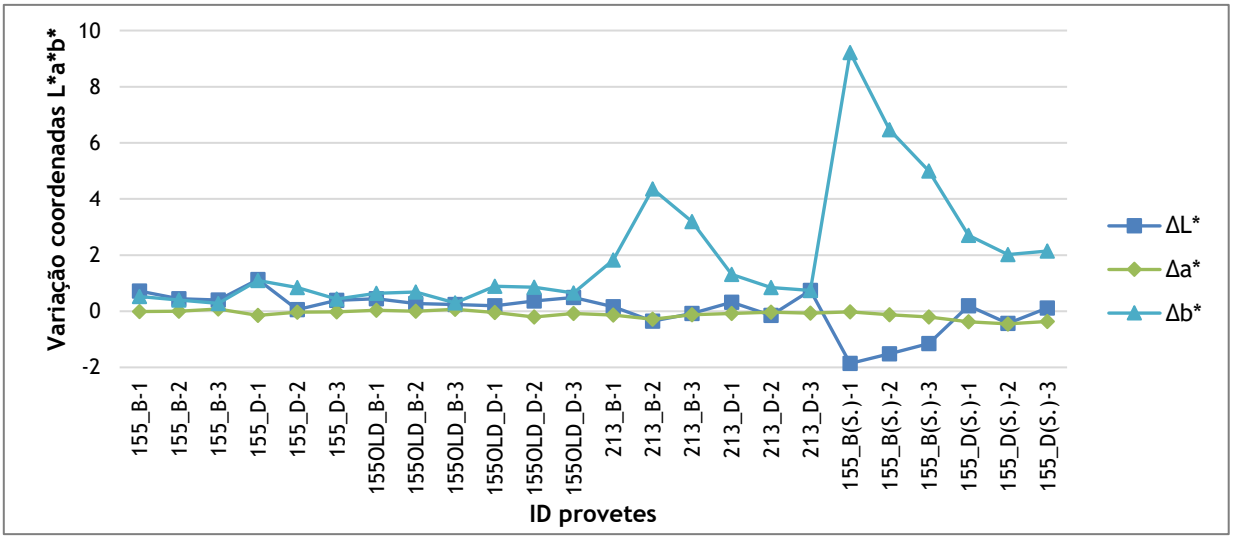


*Figura 4.9 - Variação de cor expresso pelos desvios das coordenadas L*a*b* do 1.º ponto.*

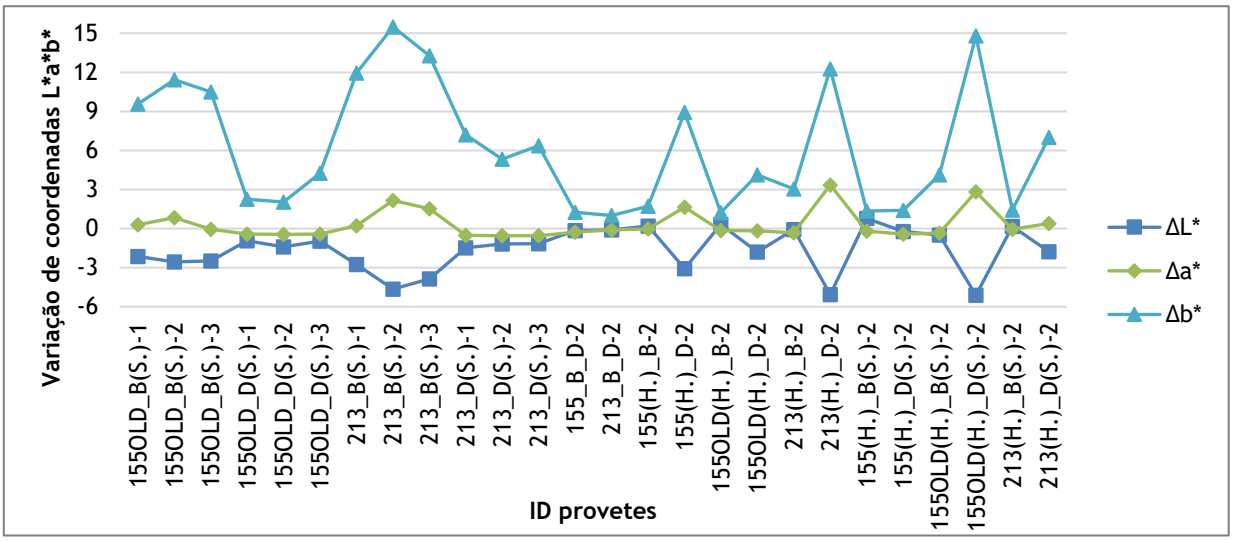


*Figura 4.10 - Variação de cor expresso pelos desvios das coordenadas L*a*b* do 1.º ponto (continuação).*

No 1.º ponto de leitura da superfície com o colorímetro (zona onde incidiu o teste) existe uma uniformidade dos valores obtidos para a variação das coordenadas L^* e a^* para todos os provetes. A coordenada b^* é aquela que ilustra uma maior variação. Para os provetes em que

o *core* é constituído por papel *kraft* normal, ou seja, em que as suas propriedades não foram alteradas, verifica-se que, tal como para as coordenadas RGB, os provetes das prensagens 213_B apresentam uma variação de cor à superfície, uma vez que apresentam valores de Δb^* superiores à unidade. Os provetes com papel *kraft* normal e papel decorativo seco em estufa, tal como os provetes mencionados anteriormente, apresentam valores de Δb^* superior a 1 unidade de colorímetro. Para os ensaios em que foi utilizado papel decorativo seco em estufa, independentemente do papel *kraft* que constitui o *core*, a superfície apresenta cor amarelada antes e após o teste. Isto deve-se ao facto da matriz da resina MF já ter sido degradada após a secagem do papel e ser novamente degrada aquando do teste, fazendo com que o fenol não reagido contido no *core* do laminado penetre para a superfície assim que os poros do papel comecem a ficar permeáveis. Alguma da tonalidade amarela poderá corresponder a resina MF degradada à superfície. Os provetes 155(H.)_B-2 ao 213(H.)_D(S.)-2 contêm papel *kraft* humificado, pelo que é possível observar que para estes provetes a matriz polimérica dos provetes que continham papel decorativo B111 decor (provetes 155(H.)_D-2, 155OLD(H.)_D-2, 213(H.)_D-2, 155(H.)_D(S.)-2, 155OLD(H.)_D(S.)-2 e 213(H.)_D(S.)-2) apresenta uma maior degradação da superfície e, por consequência, uma maior variação de cor do que os provetes com superfície da referência B111 barreira.

Na Figura 4.11 e Figura 4.12 apresentam-se a variação de coordenadas L*a*b* para o 2.º ponto de leitura dos provetes.

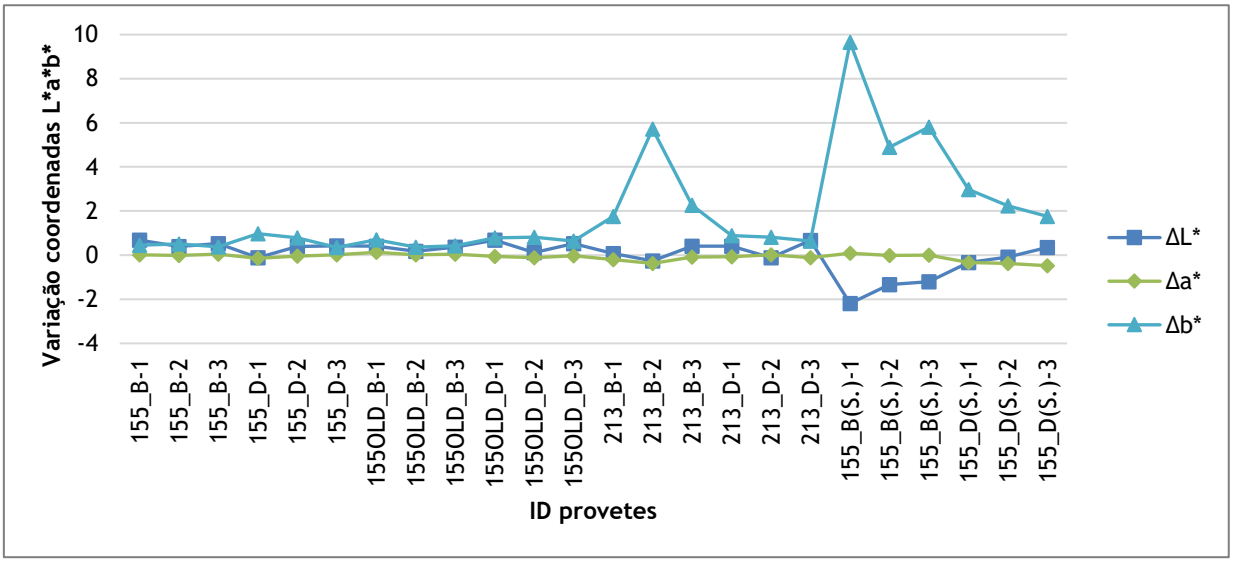


*Figura 4.11 - Variação de cor expressa pelos desvios das coordenadas L*a*b* do 2.º ponto.*

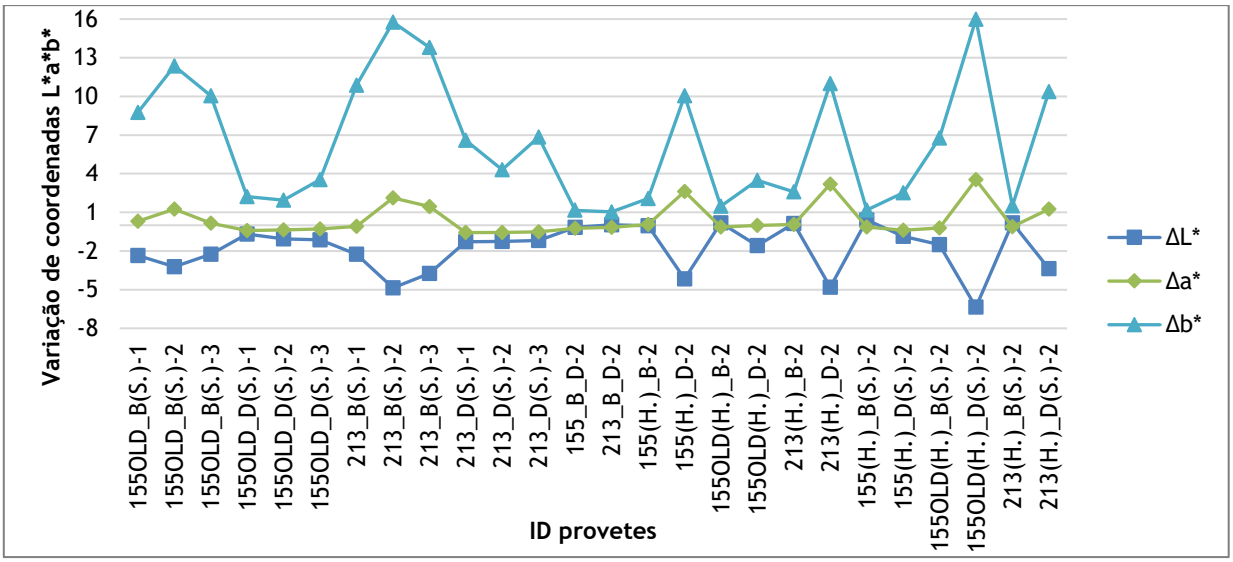


*Figura 4.12 - Variação de cor expressa pelos desvios das coordenadas L*a*b* do 2.º ponto (continuação).*

Como esperado, as coordenadas obtidas para o 2.º ponto de leitura são aproximadamente iguais às obtidas no 1.º ponto. As variações de valores devem-se a irregularidades e defeitos na superfície. Por último, na Figura 4.13 a Figura 4.14 ilustra-se a variação das coordenadas RGB para o ponto do provete onde não houve incidência do teste no provete, ou seja, o 3.º ponto de leitura.

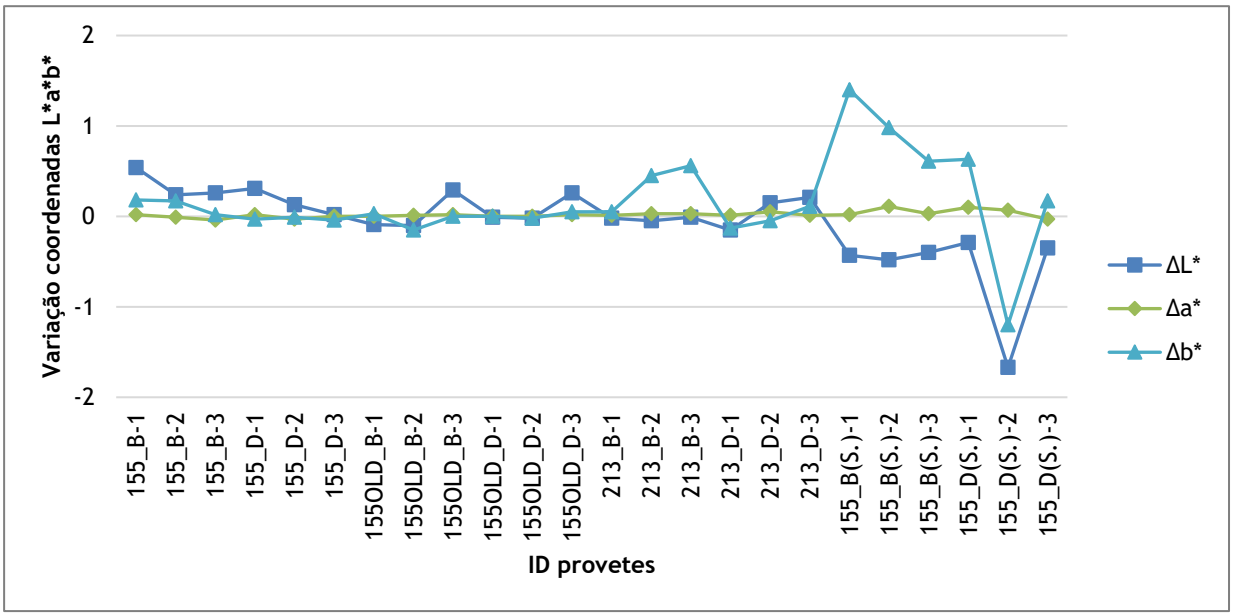


*Figura 4.13 - Variação de cor expressa pelos desvios das coordenadas L*a*b* do 3.º ponto.*

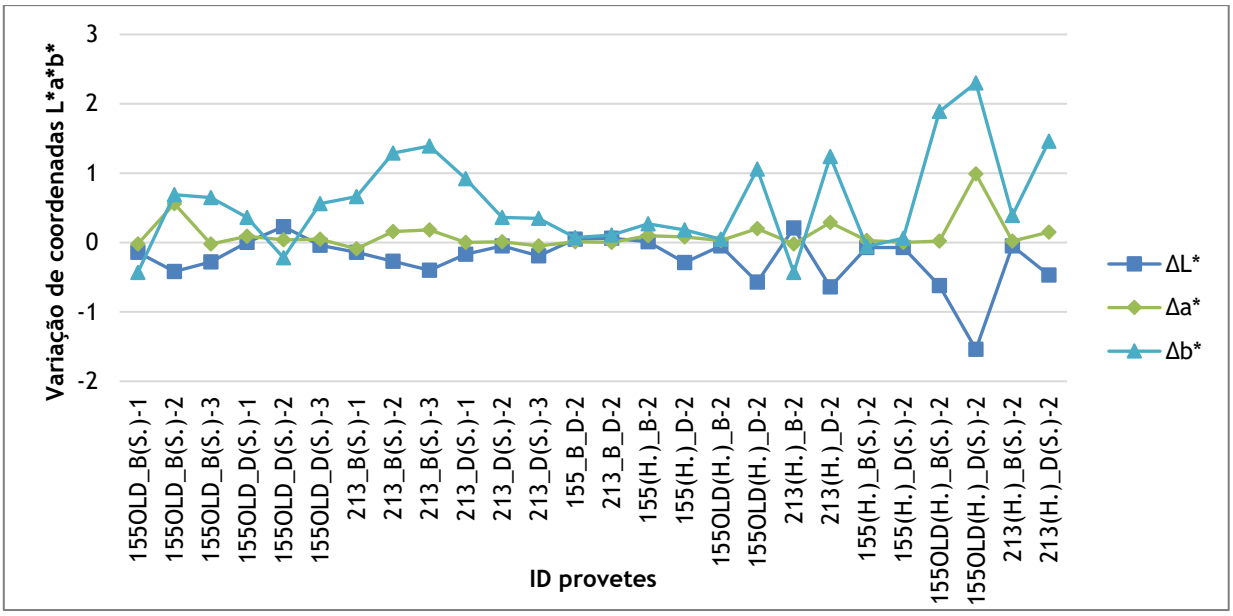


*Figura 4.14 - Variação de cor expressa pelos desvios das coordenadas L*a*b* do 3.º ponto (continuação).*

Para a zona do provete onde o teste não incidiu, verifica-se que apenas os provetes 155_B(S.)-2, 155_D(S.)-2, 213_B(S.)-2, 213_B(S.)-3, 155OLD(H.)_D-2, 213(H.)_D-2, 155OLD(H.)_B(S.)-2, 155OLD(H.)_D(S.)-2 e 213(H.)_D(S.)-2 apresentam variação da coordenada L^* e/ou b^* superior a uma unidades do colorímetro, havendo para estes provetes mudança de cor à superfície neste ponto. Isto pode ser devido a uma má colocação do provete no QUV com penetração de água ciclo de condensação, tendo esta sido absorvida pela superfície, levando à alteração de cor. Na Figura 4.15 pode observar-se a superfície deste provete ante e após o seu envelhecimento.



Figura 4.15 – Superfície do provete 155OL(H.)_D(S.): 1) antes e 2) após o teste de envelhecimento.

A variação de massa dos provetes envelhecidos (Apêndice D) foi calculada, verificando-se que esta não tem influência na migração de fenol, uma vez que não existe uma relação entre o aumento ou diminuição da percentagem e o *build up* do laminado a estudar.

No gráfico da Figura 4.16 e Figura 4.17 representam-se a diferença de cor (ΔE), calculada a partir da equação mencionada anteriormente no subcapítulo 3.4.1. A zona alaranjada, representada nos gráficos, corresponde à zona de valores inferiores ao número de Neper ($e = 2{,}7182$). Para valores de ΔE superiores à unidade existe uma ligeira dificuldade em analisar a

superfície e entender se existe, ou não, aparecimento da não conformidade. Já para valores de ΔE iguais ou superiores ao número de Neper, correspondem a zonas/provetes em que é possível observar, sem qualquer dificuldade, mudanças de cor à superfície. Assim sendo, e analisando a superfície destes laminados, é possível verificar sem qualquer dificuldade que a superfície destes ficou mais amarelecida após o seu envelhecimento.

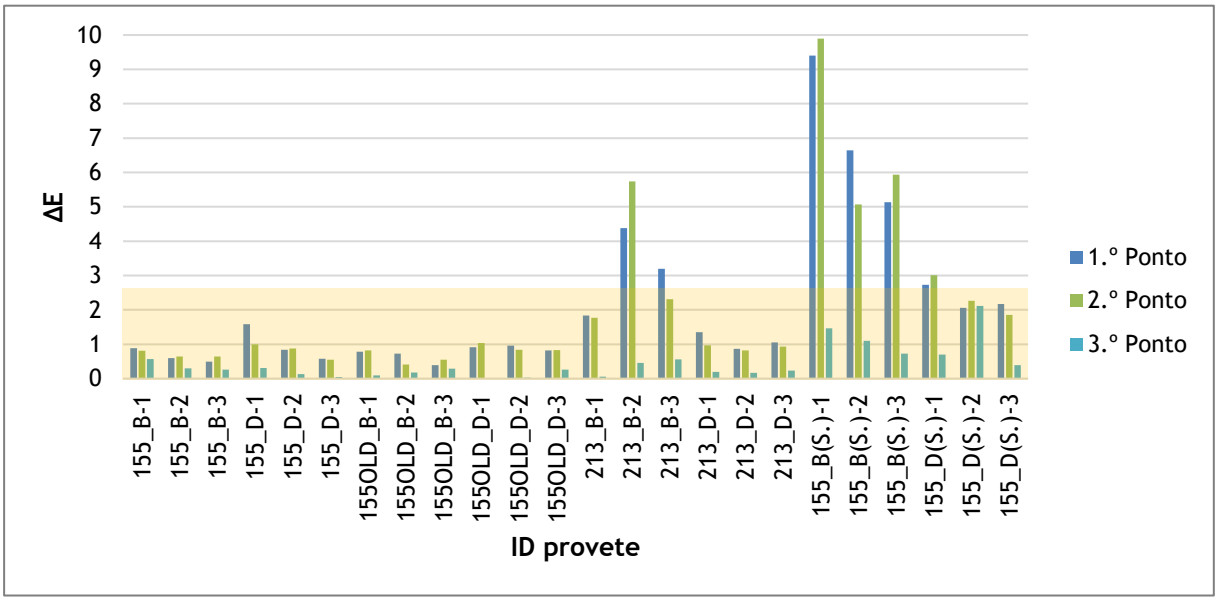


Figura 4.16 – Diferença de cor (ΔE) nos 3 pontos de medição de cor.

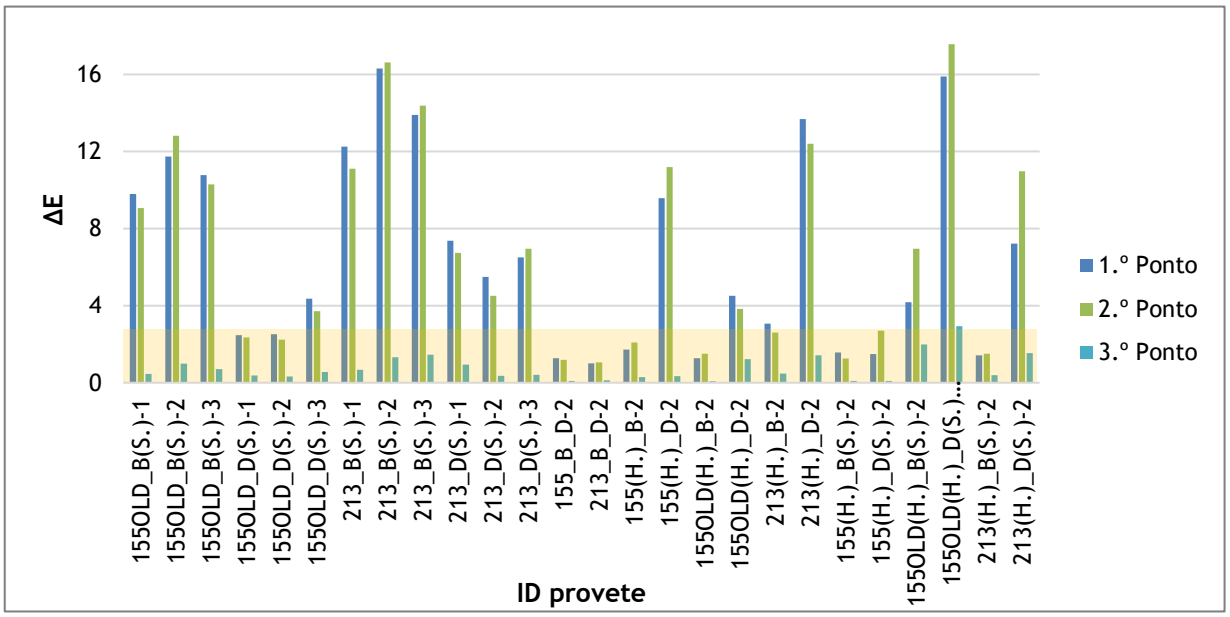


Figura 4.17 – Diferença de cor (ΔE) nos 3 pontos de medição de cor (continuação).

De um modo geral, observa-se que os valores do 1.º e 2.º ponto de leitura são sempre superiores aos valores do 3.º ponto. Os valores obtidos para o 3.º ponto de leitura (onde o teste de envelhecimento não incidiu) são inferiores a duas unidades de cor, à exceção dos provetes 155_D(S.)-2.

Verifica-se que a superfície dos provetes, correspondentes ao *build up* em que não houve nenhuma alteração ao papel utilizado, com valores de ΔE superiores ao número de Neper (provetes 213_B-2, 213_B-3, 155_B(S.)-1 a 155_B(S.)-3, 155_D(S.)-1, 155OLD_B(S.)-1 a 155OLD_B(S.)-3, 155OLD_D(S.)-3, 213_B(S.)-1 a 213_B(S.)-3 E 213_D(S.)-1 a 213_D(S.)-2) apresentam migração de fenol na zona de incidência do teste. Já para os provetes 155_D-1, 213_B-1, 213_D-1, 155_D(S.)-2, 155_D(S.)-2, 155OLD_B(S.)-1, 155OLD_B(S.)-2 e 213_B_D-2 (provetes com um ΔE superior à unidade) contêm pequenas tonalidades amarelas, a certa inclinação e ângulo de incidência de luz, não conseguindo distinguir-se entre baixa opacidade ou aparecimento da não-conformidade.

Os provetes 155(H.)_B(S.)-2 a 213(H.)_D(S.)-2, que contêm papel *kraft* humificado, apresentam valores de ΔE à unidade e migração de fenol à superfície. Repara-se que existe um agravamento da diferença de cor sempre que a superfície é a referência B111 decor, independentemente se esta se encontra seca em estufa ou não.

Uma das causas possíveis para a migração de fenol poderá ser o fenol não reagido no papel *kraft* da interface que, após a degradação da matriz polimérica do papel decorativo, penetre por entre os poros até à superfície. Outra das causas terá a ver com o tempo de prensagem dos laminados, que não será suficiente para que o catalisador atue de forma eficaz, fazendo com que uma maior quantidade do fenol livre reaja.

4.3 Estudo da evolução da reação de cura das resinas impregnadas nos papéis comerciais, através da análise dielétrica

O estudo da reação de cura da resina impregnada no papel comercial, através da análise dielétrica (DEA), só foi efetuado num ponto mais avançado do projeto. Este estudo tem como objetivo compreender o comportamento da reação de cura da resina impregnada nos papéis, ou seja, como ocorre a reação de reticulação da resina entre si e com o papel, de forma a verificar se a resina fenol-formaldeído, impregnada no papel *kraft*, inicia o seu processo de cura mais rapidamente ou ao mesmo tempo que a resina melamina-formaldeído, impregnada no papel decorativo. Realizou-se sempre o mesmo ciclo de prensagem para cada ensaio, demorando cerca de 15 minutos a etapa de aquecimento e 12 minutos a etapa de arrefecimento. A curva obtida, Figura 4.18, mostra o comportamento da reação de cura das resinas nos papéis-

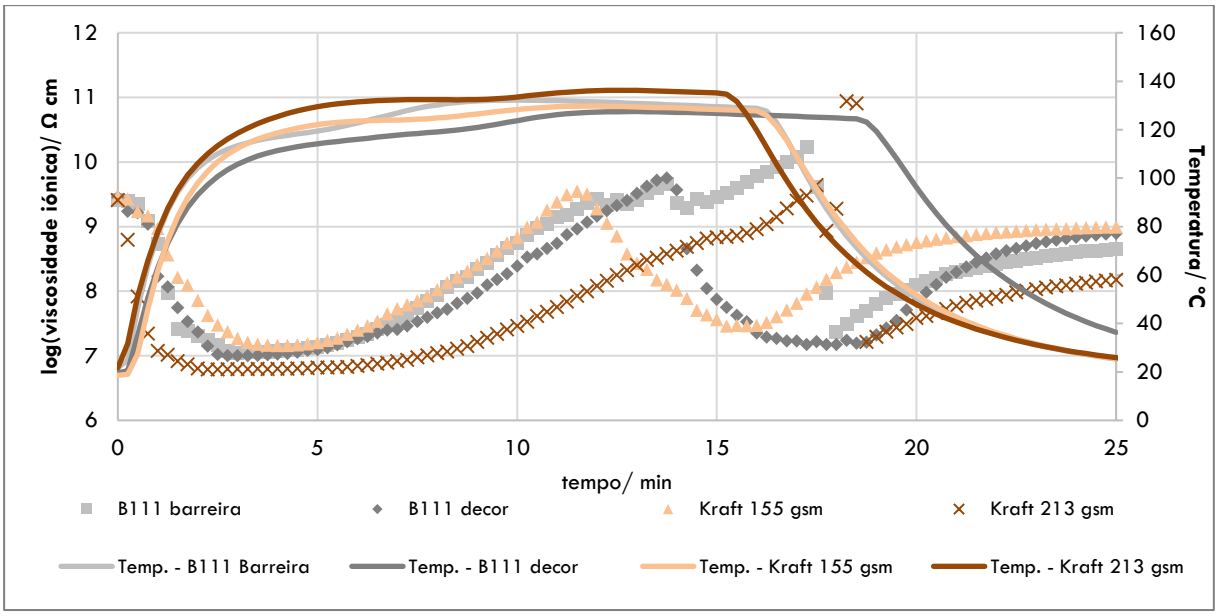


Figura 4.18 – Curva obtida do DEA (à frequência de 1 kHz) do papel impregnado.

O DEA não consegue medir os valores da viscosidade quando esta fica muito elevada, medindo o sensor a resistividade do material, ou seja, a dificuldade que os iões têm em se movimentar, correspondendo os menores valores do logaritmo da viscosidade iónica a uma movimentação elevada dos dípolos da molécula e iões, que corresponde a uma viscosidade da resina baixa, estando esta mais fluída. Na fase inicial, a resina começa a fundir com o aumento da temperatura, verificando-se que a resina melanina-formaldeído, impregnada no papel decorativo B111 barreira e B111 decor, começa a curar, aproximadamente, aos 3 minutos de prensagens. Aos 5 minutos de prensagem, verifica-se que a resina fenol-formaldeído, presente no papel *kraft* 155 g m^{-2}, inicia o seu processo de cura, já a resina impregnada no papel *kraft* 213 g m^{-2} apenas inicia o seu processo de cura depois dos 7 minutos de prensagem. Após o início da reação de cura da resina impregnada nos papéis, esta vai reticulando com o papel, verificando-se que à medida que a reação de reticulação da resina no papel vai aumentando, existe uma diminuição da capacidade de movimentação dos dípolos e iões presentes na resina, o que aumenta a resistividade de forma gradual, tendendo a curva obtida para um patamar. Como nenhum dos ciclos de prensagem atingiu a temperatura de 140 °C, conclui-se que não foi cumprido o tempo de prensagem para haver energia suficiente para que as resinas impregnadas curassem completamente.

O ruído existente após a cura das resinas e durante algum período do arrefecimento (entre os 13 e 18 minutos de prensagem, aproximadamente) deve-se ao facto de o sensor não ser capaz de medir a resistividade da resina a esta frequência, ficando a oscilar entre valores. Como o objetivo deste ensaio era estudar a evolução da reação de cura, durante a etapa de aquecimento, estes valores não interessam para as conclusões a retirar. No caso de se querer

estudar o comportamento após a cura das resinas e durante o arrefecimento do, será melhor estudar a curva do DEA a outra frequência.

Monitorizou-se o comportamento da reação de cura dos papéis presentes na interface do laminado. A interface corresponde à primeira folha de papel *kraft*, do *core*, com a folha de papel decorativo). A Figura 4.19 demonstra o comportamento da reação de cura das resinas presentes na interface, assim como, a temperatura atingida durante todo o ciclo de prensagem.

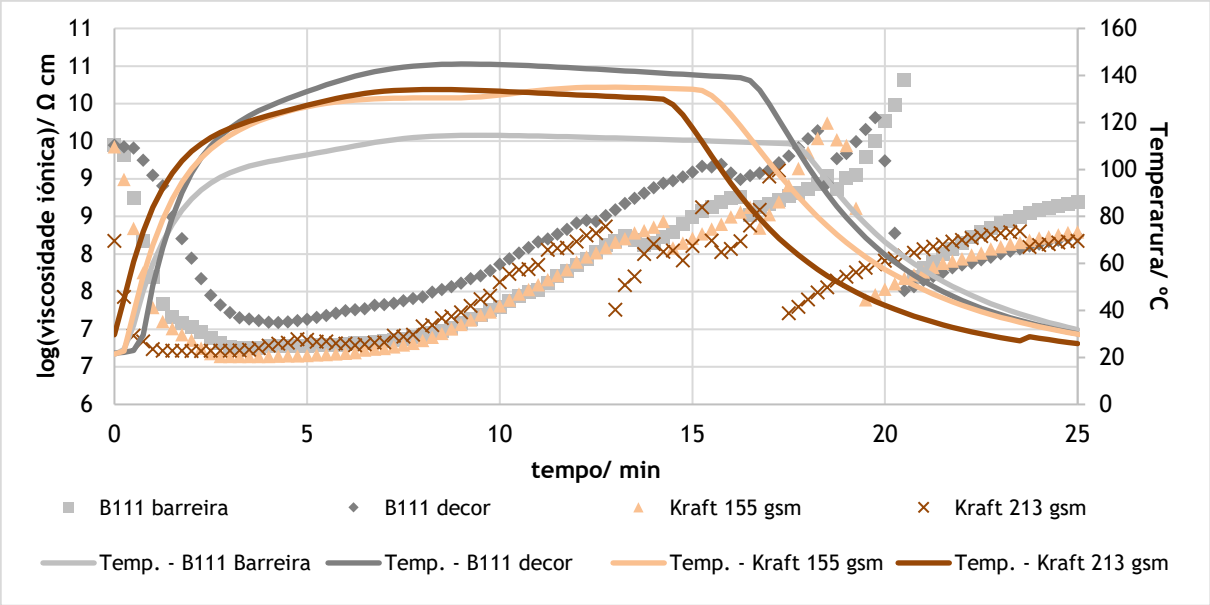


Figura 4.19 – Curva obtida do DEA (à frequência de 1 kHz) do papel impregnado na interface do laminado.

Verifica-se que na interface do laminado, a resina melamina-formaldeído e a resina fenol-formaldeído inicia o seu processo de cura aos 5 minutos de prensagem dos papéis. A partir desse tempo, à medida que a reação de reticulação das resinas vai aumentando, existe um aumento da resistividade de forma gradual, tentendo a curva obtida para um patamar. Tal como para a Figura 4.18, apenas um ciclo de prensagem atingiu a temperatura de 140 ºC (o ciclo correspondente ao papel decorativo B111 decor) e conclui-se que o patamar de cura completa da resina impregnada não foi atingido, logo conclui-se que não foi cumprido o tempo de prensagem para haver energia suficiente para que as resinas impregnadas curassem completamente.

Por último, comparou o valor do pico exotérmico da reação de cura do papel *kraft* e papel decorativo com a variação do logaritmo da viscosidade iónica (valor dado pelo menor valor do logaritmo da viscosidade com o mais elevado após a reação de cura), como forma de entender se existe alguma relação com o aumento da entalpia de reação de cura com o tipo de resina impregnado. Na Tabela 4.4 encontram-se esquematizados os resultados obtidos para a área do pico exotérmico da reação e a variação do logaritmo da viscosidade iónica de cada papel.

Tabela 4.4 – Comparação entre os valores do pico exotérmico da reação de cura com a variação do logaritmo da viscosidade iónica.

Tipo de papel	Δlog(viscosidade iónica)/ Ω cm	Entalpia/ J g^{-1}
B111 B	6,42	2,52
B111 D	6,5	3,91
***Kraft* 155**	5,1	1,60
Kraft 213	2,03	1,85

Assim verifica-se que, que a resina MF tem uma maior entalpia de reação pelo que é necessário fornecer mais energia para que a reação de cura desta entre si e o papel ocorra. Estes valores são apenas valores de referência uma vez que a calibração efetuada para o DSC para que seja possível retirar os valores de entalpia utiliza-se cadinhos fechados e para o nosso estudo foram utilizados cadinhos abertos.

4.4 Estudo da opacidade da mistura da resina PF com a resina MF

Numa fase final deste projeto, prosseguiu-se com o estudo da cor da cura da resina, com análise ao espetrofotómetro UV/Vis. Assim sendo, mediu-se a opacidade da mistura da reação, para entender se a razão mássica entre as duas resinas influencia a opacidade e se, de alguma forma, algum dos aditivos utilizados para a formulação dos banhos do papel decorativo influencia a mistura das resinas, estudou-se a cura da resina PF com resina MF com e sem aditivos. As amostras A, B e C correspondem à formulação da mistura sem adição de aditivos à resina MF, com razão molar PF/MF 1,5, 1 e 0,67, respetivamente. Já as amostras D, E e F, que correspondem à formulação com adição de aditivos à resina MF, com razão molar PF/MF 1,5, 1 e 0,67. Os espectros de absorbância obtidos encontram-se ilustrados e explicados no Apêndice E e a explicação do cálculo da opacidade e transparência, ambas em percentagem, no Apêndice F. Antes de se analisar a opacidade da reação de cura da mistura da resina MF e PF, em estufa, estudou-se a opacidade de resina PF e MF, sem aditivos. Na Figura 4.20 ilustra-se a variação de opacidade destas amostras, ao longo do tempo de ensaio.

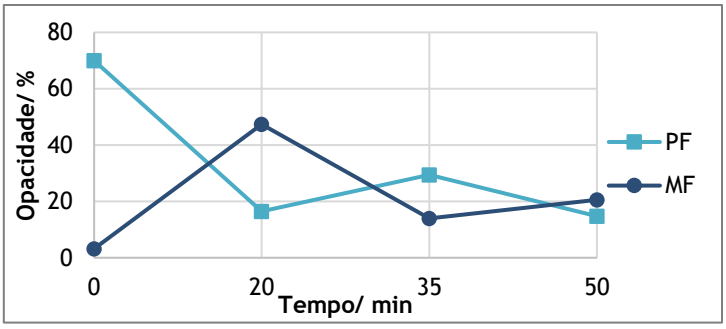


Figura 4.20 – Opacidade das resinas PF e MF, ao longo do ensaio.

Verifica-se que antes de se iniciar a cura das resinas em estufa, a resina PF é mais opaca do que a resina MF. Por outro lado, aos 20 minutos de exposição a calor, verifica-se uma diminuição drástica da opacidade da resina PF e a um aumento significativo da opacidade da resina MF. Para os 35 e 50 minutos de colocação em estufa das duas resinas, existe uma aproximação dos valores de opacidade das duas resinas sendo, no final do teste, a resina MF ligeiramente mais opaca que a resina PF.

Para o estudo da mistura entre a resina PF e MF (sem aditivos), Figura 4.21, verifica-se que no início do ensaio, as 3 razões molares estudadas apresentam valores de opacidade aproximados.

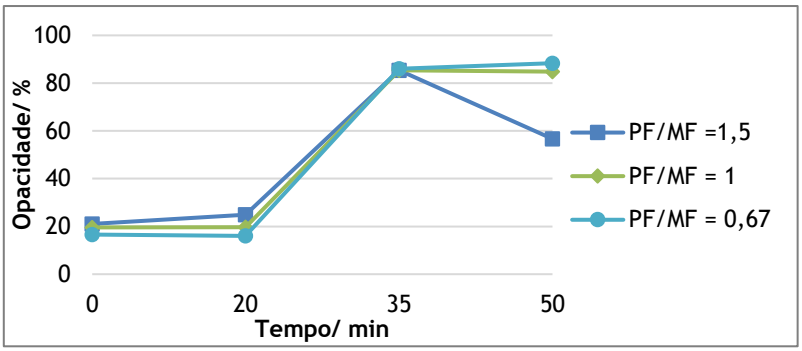


Figura 4.21 - Opacidade das amostras (resina MF sem aditivos).

Observa-se que até aos 20 minutos (Figura 4.21), a amostra em que a relação PF/MF é inferior tem uma menor opacidade, em relação amostra com PF/MF superior à unidade. Aos 35 minutos, é possível verificar existe um aumento significativo do valor da opacidade e que as amostras apresentam os mesmo valores de opacidade. Isto significa que dos 20 até aos 35 minutos a resina se encontra no processo de cura, havendo reticulação das duas resinas. No final do ensaio, a resina com maior percentagem de resina PF (PF/MF=1,5) apresenta o menor valor de opacidade, em relação às restantes amostras.

Para as amostras em que a resina MF foi formulada com aditivos (amostras D, E e F), a opacidade, ao longo do ensaio, é ilustrada na Figura 4.22. Os aditivos têm como função melhorar as propriedades dos laminados à superfície.

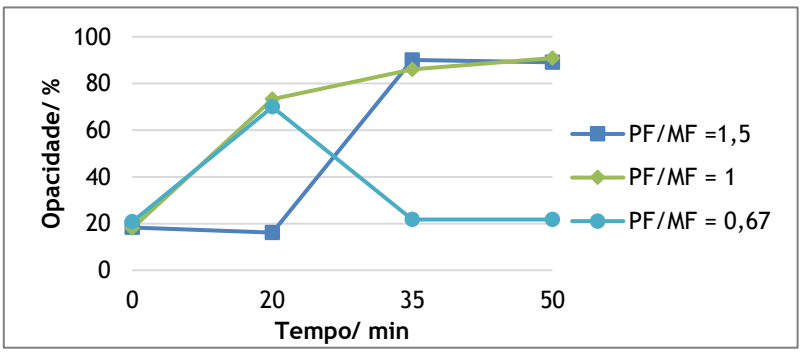


Figura 4.22 - Opacidade das amostras (resina MF formulado com aditivos).

Verifica-se que do início do teste até aos 20 minutos de cura na estufa, as amostras com razão molar igual ou inferior à unidade aumentam a sua opacidade, enquanto a amostra com razão molar superior diminui ligeiramente a sua opacidade. O mesmo não acontece após 35 minutos de cura, existindo um aumento significativo na opacidade para a amostra com razão PF/MF igual a 1,5 e uma diminuição acentuada para a amostra com PF/MF igual a 0,67, tornando-se esta mistura menos opaca após a cura da resina. No final do ensaio, passados 50 minutos, as misturas mantêm, aproximadamente, a mesma opacidade que a medida aos 35 minutos.

Para uma melhor observação, a Tabela 4.5 ilustra a transparência de cada amostra, a cada tempo do ensaio.

Tabela 4.5 – Transparências das amostras a cada tempo de teste do ensaio.

	Sem aditivos (Amostras A, B C)			Com aditivos (Amostras D, E F)		
	PF/MF = 1,5	PF/MF = 1	PF/MF = 0,67	PF/MF = 1,5	PF/MF = 1	PF/MF = 0,67
0 min						
20 min						
35 min						
50 min						

Verifica-se que para as amostras sem aditivos, a reação de cura leva a uma diminuição da transparência da amostra, independentemente da razão molar entre a resina PF e MF. Por outro lado, observa-se que para as amostras D e E, que correspondem à razão molar PF/MF 1,5 e 1, respetivamente, não existe influência da adição dos aditivos, em comparação com a mesma razão molar sem aditivos. O mesmo não acontece para a razão molar PF/MF igual a 0,67, uma vez que a cura da mistura das resinas leva um aumento da transparência da amostra. Assim, conclui-se que o teor de resina MF no papel decorativo influencia a cor à superfície, devendo optar-se por papel com um teor de resina MF elevado.

5 Conclusões

No decorrer deste projeto de dissertação procedeu-se ao estudo das causas de aparecimento de manchas amareladas à superfície dos HPL, devido à migração de compostos fenólicos e/ou derivados de fenol. Este defeito de superfície foi detetado pelo Laboratório de Controlo de Qualidade da SIR, sendo observado tanto em produção, como em reclamações por parte dos clientes.

Para este trabalho, optou-se por explorar a influência dos papéis utilizados nos *build up* dos laminados, papel *kraft* e papel decorativo. Para isso, prensou-se estes dois tipos de papel impregnados laboratorialmente e comercializados (papel impregnado industrialmente). Algumas condições de produção dos papéis comercializados foram também modificadas, como por exemplo: diminuição do teor de resina em excesso no papel decorativo, devido à secagem deste em estufa a 140 ºC durante 5 minutos; aumento do teor de resina e teor de voláteis, através da colocação de papel *kraft* numa câmara climática a 40 ºC e 97 % de humidade relativa; e diminuição do teor de voláteis do papel *kraft*, através da secagem, em estufa, a 40ºC durante 15 minutos. Além disso, estudou-se a influência do processo de prensagem dos termolaminados decorativos de alta pressão, mais precisamente, o tempo de prensagem. Através da prensagem dos papéis impregnados em laboratório, verificou-se que a superfície continha demasiadas não-conformidades provenientes de uma má impregnação. Assim, decidiu-se que esta não seria a melhor abordagem, pelo que, para os restantes ensaios apenas foram utilizados papéis comerciais. Para as prensagens com papel comercial, como não existe em armazém papel com o mesmo teor de resina que os papéis impregnados laboratorialmente, estudou-se a influência da gramagem do papel *kraft*. De forma a quantificar a cor à superfície dos laminados prensados, mediu-se a cor em coordenadas RGB, através da digitalização da superfície num digitalizador de uso diário. Observou-se que para os laminados em que o papel *kraft* mantinha as suas propriedades de fábrica, existe um decréscimo nos valores da coordenada correspondente à cor azul, para os provetes em que é utilizado no *core* papel *kraft* de maior gramagem (213 g m^{-2}), e que, por consequência, papéis que têm de ser impregnados com maior teor de resina para que a sua percentagens de teor de resina esteja dentro dos limites considerados aceitáveis pelo Laboratório de Controlo de Qualidade da SIR. Por outro lado, verifica-se que quando se seca o papel decorativo existe uma diminuição da coordenada azul, e um aumento das manchas amareladas à superfície que corresponderam à migração de compostos fenólicos e/ou derivados de fenol e/ou degradação de resina melamina-formaldeído após prensagem. Assim, conclui-se através destas prensagens, que o aparecimento de manchas amareladas à superfície resultava do excesso de resina fenólica no papel *kraft* e/ou da falta de resina MF no papel decorativo. Já para o papel *kraft* humidificado, verificava-se que o aumento

do teor de voláteis e, por consequência, do teor de resina influencia a migração de fenol. Tal como para os laminados mencionados anteriormente, quando o papel decorativo é seco em estufa, existe um aumento das zonas amareladas no provete. Deste modo, conclui-se que o teor de voláteis nos papéis poderá ser a principal causa do fenómeno de migração de compostos fenólicos para a superfície. De modo a concluir que um maior teor de voláteis no papel influencia a migração de fenol para a superfície, secou-se, em estufa, papel *kraft* diminuindo drasticamente o teor de voláteis, mas mantendo as restantes propriedades do papel. Posto isto, comparou-se a cor à superfície do laminado, através de coordenadas RGB, verificando-se que para estes provetes obtêm-se os melhores resultados para as coordenadas RGB, aproximando-se estas das coordenadas correspondente ao branco (255,255,255).

Quanto ao envelhecimento acelerado da superfície dos provetes, devido à exposição de diferentes gamas de radiação UV, verifica-se que quando existe migração de fenol após a prensagem dos laminados e quando o papel decorativo utilizado é o papel decorativo seco em estufa, há um aumento significativo no valor da diferença de cor (ΔE), havendo, por consequência, um aumento de manchas amareladas à superfície.

Relativamente ao estudo da reação de cura da resina impregnada no papel comercial durante a prensagem, através do DEA e do DSC, observa-se que a resina MF contida no papel decorativo inicia o seu processo de reticulação mais rapidamente que a resina PF impregnada no papel *kraft*. Para o estudo da reação de cura das resinas impregnadas nos papéis que constituem a interface do laminado, entre primeira folha de papel *kraft* e a folha de papel decorativo, verifica-se que as resinas começam a reticular entre si e o com o papel aproximadamente aos 5 minutos de prensagem e tem um comportamento semelhante durante todo o tempo de prensagem.

Quanto ao último teste realizado, estudou-se a opacidade da mistura de resina MF com PF para avaliação da influência dos aditivos utilizados para a formulação da resina MF. Verifica-se que quanto menor for a razão PF/MF e se à resina MF forem adicionados aditivos, menos opaca será a mistura reacional à medida que as resinas vão reticulando.

Por último, conclui-se que o aparecimento deste defeito deve-se, maioritariamente, às propriedades dos papéis utilizados como matéria prima, mais precisamente, ao excesso de resina e/ou de teor de voláteis presentes no papel *kraft*, aliado a um baixo teor de resina impregnado no papel decorativo. De um modo geral, os objetivos principais desta dissertação foram atingidos, e todos os resultados obtidos serviram para que a Empresa, mais precisamente o Laboratório de Controlo de Qualidade, faça um controlo mais rigoroso das propriedades do papel *kraft* após a sua receção.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Os objetivos propostos para este projeto foram atingidos, uma vez que foi conseguido provocar o aparecimento de compostos fenólicos e/ou derivados de fenol à superfície, em laboratório, e identificar quais as causas para o aparecimento deste defeito. Com os estudos efetuados, foi possível aferir quais as propriedades, referente ao papel decorativo e ao papel *kraft*, que influenciam o aparecimento da não-conformidade. Para além disso, o projeto de dissertação foi desenvolvido até um ponto suficiente em que é possível entender que as propriedades do papel *kraft* e da resina impregnada neste têm uma maior influência na migração de compostos fenólicos e/ou derivados de fenol para a superfície do que o processo de prensagem dos HPL.

Para a Sonae Indústria de Revestimentos, S.A., este projeto de dissertação foi bastante satisfatório, uma vez que, até ao início do projeto, a empresa não sabiam quais as razões para o aparecimento da não-conformidade.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

A principal limitação no trabalho desenvolvido prendeu-se com o facto de não haver em armazém papel decorativo e papel *kraft* com o teor de resina necessário para efetuar a análise necessária à influência do teor de resina (RC). Assim, esta é a razão principal para alguns dos resultados menos favoráveis terem sido atingidos.

Outra limitação prendeu-se com o facto de a prensa utilizada para estudar o comportamento da reação de cura das resinas impregnadas no papel decorativo e papel kraft comercial, não ter sido a mesma utilizada para a prensagem de todos os laminados, e esta não atingir a temperatura definida no *set point*, ou seja, 140 ºC. Este facto compromete os resultados obtidos, uma vez que, ciclos de prensagem em que é fornecida mais energia, mais rapidamente ocorrem as reações de reticulação entre a resina e o papel e mais rapidamente se obtêm a cura completa da resina impregnada no papel.

Existe uma necessidade de dar continuidade neste estudo, por forma a repetir e validar algum dos estudados efetuados, por exemplo verificar se o aumento do teor de voláteis (VC) influencia o aparecimento da não-conformidade à superfície, de modo a garantir que as conclusões retiradas vão ao encontro com o que se verifica experimentalmente. É também essencial dar início a um estudo de implementação industrial, apurando-se se as conclusões retiradas, utilizando uma prensa laboratorial, são as mesmas para o caso de os papéis ser prensado industrialmente.

Finalmente, através dos resultados obtidos durante o projeto de dissertação verificou-se que o aparecimento da não-conformidade deve-se a algum composto e/ou derivado de fenol presente na constituição do papel kraft e/ou da síntese da resina fenol-formaldeído e, por esta razão, deveria ser realizada uma caracterização química à superfície do laminado, com e sem manchas amareladas, compara-las e tentar entender qual a substância responsável pelo amarelecimento.

6.3 Apreciação Final

De um modo geral, considera-se todo o trabalho desenvolvido bastante positivo, tanto a nível académico como pessoal, uma vez que permitiu uma experiência enriquecedora em ambiente empresarial, e também um ganho de autonomia e responsabilidade que este tipo de trabalho envolve. Esteve sempre disponível uma rede alargada de apoio que me demonstrou a importância do trabalho em equipa, assim como, da importância da discussão de ideias e/ou resultados obtidos.

7 Referências

Araújo, Joana C. 2018. "Termolaminados de Alto Brilho Com Superfície Não Uniforme". Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro.

Brooker, L., e D. Jarell. 1985. Chemical Resistant decorative laminates. 4,543,290, submitada em 26 de janeiro de 1984, publicada em 24 de setembro de 1985.

Carvalho, Luisa H., Fernão D. Magalhães, e João M. Ferra. 2012. "Formaldehyde Emissions from Wood-Based Panels -Testing Methods and Industrial Perspectives".

Chazin, Eliza Lucas. 2012. "Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos - Fenol". *Revista Virtual de Quimica* 7 (4): 1579–93.

Clydesdale, F. M., e E. M. Ahmed. 1978. "Colorimetry - Methodology and Applications". *Food Science & Nutrition* 10: 243–301.

EN (European Standard Organization). 2016a. *High-pressure decorative laminates (HPL) - Sheets based on thermosetting resins (usually called laminates) - Part 2: Determination of properties*. EN 438:2-2016.

———. 2016b. *High-pressure decorative laminates (HPL) – Sheets based on thermosetting resins (usually called laminates) – Part 3: Classification and specifications for laminates less than 2 mm thick intended for bonding to supporting substrates*. EN 438-3:2016.

———. 2016c. High-pressure decorative laminates (HPL): Sheets based on thermosetting resins (usually called laminates) – Part 4: Classification and specifications for compact laminates of thickness 2 mm and greater. EN 438-4:2016.

Figueiredo, Andreia B., Dmitry V. Evtuguin, Jorge Monteiro, Elvira F. Cardoso, Pedro C. Mena, e Paulo Cruz. 2011. "Structure-Surface Property Relationships of Kraft Papers: Implication on Impregnation with Phenol-Formaldehyde Resin". *Industrial and Engineering Chemistry Research* 50 (5): 2883–90.

Fink, Johannes Karl. 2013. "Phenol/Formaldehyde Resins". Em *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*, 155–77.

Glomb, John W., e Yvette A. Tramount. 1982. Method for producing high pressure laminates. 5,411,637, submetida em 24 de novembro de 1993, publicada em 2 de maio de 1995.

Gonçalves, Miguel. 2016. "Desenvolvimento de Uma Resina de Impregnação Que Permita a Produção de Um Termolaminado Anti-Fingerprint." Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto.

Kandelbauer, A, G Wuzella, A Mahendran, I Taudes, e P Widsten. 2009. "Model-Free Kinetic Analysis of Melamine-Formaldehyde Resin Cure". *Chemical Engineering Journal* 152: 556–65.

Korifi, Rabia, Yveline Le Dréau, Jean-François Antinelli, Robert Valls, e Nathalie Dupuy. 2013. "CIEL*a*b* Color Space Predictive Models for Colorimetry Devices - Analysis of Perfume Quality Quality". *Talanta* 104: 58–66.

Lee, H L. 2014. "The Handbook of Dielectric Analysis and Cure Monitoring".

Lepedar, Karin, Robert Wagner, e Jürgen Lang. 2010. "Laminates". Em *Phenolic Resins: A Century of Progress*, 243–62.

Lopes, Lincoln da Cunha. 1913. "Fundamentos Da Colometria".

Magina, Sandra, Mauro D. Santos, João Ferra, Paulo Cruz, Inês Portugal, e Dmitry Evtuguin. 2016. "High Pressure Laminates with Antimicrobial Properties". *Materials*.

Melo, Nuno. 2012. "Manual de Operação e Processo Para a Produção de Laminados Na Sonae Indústria de Revestimentos". Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto.

Merline, Dyana J, Sulafudin Vukusic, e Ahmed A Abdala. 2013. "Melamine Formaldehyde: Curing Studies and Reaction Mechanism". *Polymer Journal* 45 (4): 413–19.

Meyer, T., e J. Keurentjes. 2005. "Polycondensation". Em *Handbook of Polymer Reaction Engineering*, 102–6.

Michl, Edward F. 1994. Decorative Laminates. 3,135,643, sumbetida em 31 de maio de 1960, oublicada em 2 de junho de 1964.

Paiva, Nádia. 2015. "Development of Resins with Very Low Formaldehyde Emissions". Tese de Douturamente, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto.

Pilato, Louis. 2013. "Phenolic Resins: 100 Years and Still Going Strong". *Reactive and Functional Polymers* 73 (2): 270–77.

Pizzi, Antonio. 2017a. "Phenolic Resin Adhesives." Em *Handbook of Adhesive Technology*, 223–62.

———. 2017b. "Urea and Melamine Aminoresin Adhesives." In *Handbook of Adhesive Technology*, 283–320.

Pretschuh, Claudia, Uwe Müller, Elisabeth Dolezel-Horwath, Edith Zikulnig-Rusch, e Marlen Reiner. 2015. "Curing Characterization on Laminates by Dielectric Analysis and Correlation with Surface Properties". *Pro Ligno* 11 (4): 223–29.

Rubio, Maria Virginia. 2002. "Formulación y curado de resinas de fenol-formaldehído tipo 'resol' con sustitución parcial del fenol por lignosulfonato de amonio". Tese de Douturamento, Faculdade de Ciências Químicas, Universidade Complutense de Madrid.

Sedlak, John Andrew, e James Sterling Noland. 1994. Decorative Laminates of Improved Weather Resistance. 3,369,960, submetida em 21 de janeiro de 1965, publicada em 20 de fevereiro de 1968.

Silva, Luciana. 2007. "Determinação Experimental e Modelagem Termodinâmica de Dados de Equilíbrio de Fases de Misturas Binárias e Ternárias Contendo Acetona, Água e Cumeno". Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estudal de Campinas.

Sonae Indústria. s.d.a "Apresentação". Acedido a 30 de setembro de 2019a. http://www.sonaeindustria.com/page.php?ctx=2,0,17.

———. s.d.b "História". Acedido a 30 de setembro de 2019b.http://www.sonaeindustria.com/page.php?ctx=2,0,6.

———. s.d.c "SURFORMA." Acedido a 1 de outubro de 2019c. https://www.surforma.com/pt/.

Vicent, Kent D. 1993. Colorimeter and calibration system. 5,272,518, submetido em 17 de dezembro de 1990, publicada em 21 de dezembro de 1993.

Vinhas, Ana. 2017. "Desenvolvimento de Painéis de Material Reciclado Revestidos Com Laminado de Alta Pressão". Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia ,Universidade do Porto.

Weber, Manfred, e Markus Weber. 2010. "Phenols". Em *Phenolic Resins: A Century of Progress*, 9–23.

Apêndice A - Código Octave

```
caminho="Scaner_0h/”

ficheiros=dir([caminho "*.jpg"]);

nficheiros=length(ficheiros);

tamanhos=[500 250 100 50 25];

ntamanhos=length(tamanhos);

for itamanho=1:ntamanhos;

        tamanho=tamanhos(itamanho);

        for i=1:nficheiros

                nome=ficheiros(i).name;

                serie(i)=str2num(nome(1));

                provete(i)=str2num(nome(3));

                imagem=imread([caminho nome]);

                dimagem=double(imagem);

                dimagem=255-dimagem;

                nj=fix(size(dimagem)(1)/tamanho);

                nk=fix(size(dimagem)(2)/tamanho);

                clear resultados;

                for j=1:nj

                        for k=1:nk

                                for z=1:3

                                resultados(j,k,z)=sum(sum(dimagem((j-1)*tamanho+1:j*tamanho,(k-
1)*tamanho+1:k* tamanho,z)));

                                end

                        end

                end

                Mresultados=(tamanho)^2;

                resultados=255-resultados/Mresultados;
```

```
                nz=fix(nj*nk/2)-fix(nj*nk/10);
                nw=fix(nj*nk/2)+fix(nj*nk/10);
                for z=1:3
                        vresultados=reshape(resultados(:,:,z),nj*nk,1);
                        sresultados=sort(vresultados);
                        valor(i,z)=mean(sresultados(nz:nw));
                end
                if (1==0)
                        iresultados=uint8(resultados);
                        for z=1:3
                                subplot(2,2,z),imshow(iresultados(:,:,z))
                        end
                        subplot(2,2,4),imshow(iresultados)
                        if (1==0)
                                plot(min(dimagem(:,:,1)),'r'),hold on
                                plot(min(dimagem(:,:,2)),'g'),hold on
                                plot(min(dimagem(:,:,3)),'b'),hold off
                        end
        end
%       imshow(imagem)
endfor
cores="rgb";
for z=1:3
        subplot(3,ntamanhos,itamanho+(z-1)*ntamanhos),          bar(serie*10+provete,valor(:,z),
        cores(z)),axis([30 90 200 255]),hold on,title(num2str(tamanho));
end
drawnow();
save(["resultados_" num2str(tamanho) ".txt"],'valor');
end
```

Apêndice B - Determinação do tempo de secagem, em estufa, do papel kraft

Para perceber qual o tempo ótimo que o papel *kraft* necessita de ficar em estufa de forma a alterar o valor de VC, mantendo os valores de RC e FC aproximadamente iguais, caracterizou-se as amostras com tempo de secagem de 15 e 20 minutos. Na Tabela B.1 apresentam-se os valores obtidos para a caracterização dos papéis *kraft* de gramagem 155 g m^{-2} e 213 g m^{-2}.

Tabela B.1 – Caracterização dos papéis dos papéis.

Tempo/ min / Tipo de papel	0		15		30	
	RC/ %	VC/ %	RC/ %	VC/ %	RC/ %	VC/ %
Kraft 155	34,27	9,13	32,20	7,20	32,24	6,39
Kraft 213	43,42	7,16	42,79	6,83	42,12	6,01

Os valores para 15 minutos de secagem são drasticamente inferiores aos obtidos nas amostras iniciais, como seria de esperar. No entanto, verifica-se que dos 15 minutos para os 30 minutos os valores de RC mantêm-se praticamente constante, enquanto os valores de VC baixam aproximadamente 1 %. Assim, decidiu-se que, como não existe uma alteração drástica dos parâmetros de caracterização dos 15 minutos para os 30 minutos, o tempo ótimo de secagem será 15 minutos.

Apêndice C - Coordenadas L*a*b* dos HPL envelhecidos no QUV

*Tabela C.1 – Coordenadas L*a*b* dos provetes.*

ID Provetes	Tempo/ hr	1.º Ponto			2.º Ponto			3.º Ponto		
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
155_B-1	0	91,39	-1,52	0,04	91,47	-1,51	-0,01	91,15	-1,48	-0,02
	150	92,11	-1,53	0,56	92,15	-1,49	0,44	91,69	-1,46	0,16
155_B-2	0	91,74	-1,51	0,08	91,57	-1,48	-0,02	91,66	-1,47	0,11
	150	92,18	-1,51	0,48	91,96	-1,49	0,49	91,90	-1,48	0,28
155_B-3	0	91,76	-1,56	0,40	91,24	-1,51	0,46	91,29	-1,52	0,20
	150	92,16	-1,48	0,68	91,76	-1,46	0,84	91,55	-1,56	0,22
155_D-1	0	90,46	-1,50	-0,04	90,88	-1,52	-0,06	90,69	-1,51	-0,04
	150	91,59	-1,65	1,06	90,76	-1,67	0,92	91,00	-1,49	-0,07
155_D-2	0	91,15	-1,54	0,21	90,74	-1,55	0,18	90,53	-1,52	0,29
	150	91,21	-1,57	1,05	91,13	-1,60	0,96	90,66	-1,55	0,28
155_D-3	0	91,12	-1,46	0,44	91,61	-1,53	0,27	91,63	-1,54	0,40
	150	91,51	-1,48	0,87	92,03	-1,52	0,62	91,65	-1,54	0,36
155OLD_B-1	0	91,80	-1,53	-0,01	91,71	-1,63	-0,18	91,64	-1,48	0,04
	150	92,25	-1,49	0,63	92,11	-1,50	0,52	91,55	-1,48	0,07
155OLD_B-2	0	91,49	-1,52	0,30	91,63	-1,56	0,75	91,48	-1,57	0,61
	150	91,76	-1,52	0,98	91,81	-1,54	1,12	91,38	-1,56	0,46
155OLD_B-3	0	91,93	-1,56	0,38	91,82	-1,56	0,30	91,54	-1,57	0,45
	150	92,17	-1,49	0,68	92,18	-1,52	0,72	91,83	-1,55	0,45

*Tabela C.2 – Coordenadas L*a*b* dos provetes (continuação).*

ID Provetes	Tempo/ hr	1.º Ponto			2.º Ponto			3.º Ponto		
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
155OLD_D-1	0	91,01	-1,54	-0,12	90,59	-1,46	0,03	91,06	-1,54	0,09
	150	91,20	-1,59	0,77	91,27	-1,52	0,81	91,05	-1,54	0,09
155OLD_D-2	0	90,82	-1,39	0,01	91,06	-1,53	-0,10	91,04	-1,52	-0,08
	150	91,19	-1,60	0,87	91,18	-1,64	0,72	91,02	-1,52	-0,10
155OLD_D-3	0	90,73	-1,55	-0,05	90,70	-1,58	0,00	90,84	-1,55	0,08
	150	91,22	-1,63	0,60	91,23	-1,61	0,64	91,10	-1,53	0,13
213_B-1	0	91,28	-1,68	1,70	91,44	-1,59	1,48	90,83	-1,78	2,81
	150	91,44	-1,82	3,52	91,51	-1,79	3,24	90,81	-1,77	2,86
213_B-2	0	90,41	-1,97	3,33	90,11	-2,02	4,07	90,14	-2,06	4,20
	150	90,06	-2,25	7,69	89,85	-2,39	9,79	90,09	-2,03	4,65
213_B-3	0	90,52	-1,87	3,21	90,38	-1,92	2,92	90,19	-1,92	4,42
	150	90,44	-2,00	6,40	90,79	-2,00	5,19	90,18	-1,89	4,98
213_D-1	0	91,81	-1,56	0,52	91,90	-1,57	0,30	91,46	-1,59	0,28
	150	92,13	-1,64	1,83	92,30	-1,64	1,18	91,31	-1,58	0,15
213_D-2	0	91,13	-1,67	0,48	91,16	-1,69	0,53	90,90	-1,72	0,67
	150	90,98	-1,70	1,33	91,04	-1,68	1,34	91,05	-1,67	0,62
213_D-3	0	90,45	-1,59	0,32	90,01	-1,54	0,40	90,49	-1,58	0,21
	150	91,19	-1,66	1,06	90,68	-1,65	1,04	90,70	-1,57	0,32
155_B(S.)-1	0	90,43	-2,26	7,77	90,55	-2,30	8,31	91,07	-2,00	6,89
	150	88,57	-2,28	16,99	88,36	-2,21	17,96	90,64	-1,98	8,29
155_B(S.)-2	0	90,45	-2,19	8,31	90,81	-1,94	7,06	90,90	-1,91	7,87
	150	88,93	-2,31	14,78	89,47	-1,96	11,95	90,42	-1,80	8,85
155_B(S.)-3	0	91,13	-1,92	5,87	90,82	-1,95	6,19	90,73	-2,00	6,87
	150	89,98	-2,13	10,87	89,62	-1,95	12,00	90,33	-1,97	7,48

*Tabela C.3 – Coordenadas L*a*b* dos provetes (continuação).*

ID Provetes	Tempo/ hr	1.º Ponto			2.º Ponto			3.º Ponto		
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
155_D(S.)-1	0	90,27	-1,63	3,40	90,60	-1,47	3,04	90,30	-1,51	3,63
	150	90,46	-2,01	6,10	90,26	-1,81	6,01	90,01	-1,41	4,26
155_D(S.)-2	0	90,04	-1,57	2,36	91,14	-1,42	1,48	90,40	-1,49	2,77
	150	88,37	-1,50	1,16	91,05	-1,80	3,71	89,97	-1,94	4,79
155_D(S.)-3	0	89,93	-1,59	4,74	90,48	-1,43	3,15	90,92	-1,33	2,73
	150	90,05	-1,95	6,88	90,83	-1,91	4,91	90,57	-1,36	2,90
155OLD_B(S.)-1	0	88,84	-2,14	12,39	88,48	-2,06	13,50	88,51	-2,01	14,08
	150	86,69	-1,84	21,95	86,14	-1,75	22,26	88,37	-2,03	13,65
155OLD_B(S.)-2	0	88,54	-2,31	13,12	88,41	-2,28	14,24	88,08	-2,22	14,92
	150	85,99	-1,47	24,54	85,18	-1,04	26,59	87,66	-1,66	15,61
155OLD_B(S.)-3	0	90,43	-1,99	7,51	90,21	-2,09	8,44	90,76	-1,95	8,11
	150	87,95	-2,05	18,00	87,96	-1,92	18,48	90,48	-1,97	8,76
155OLD_D(S.)-1	0	90,45	-1,58	3,55	90,42	-1,54	3,72	90,37	-1,55	4,30
	150	89,51	-2,01	5,80	89,74	-1,94	5,93	90,37	-1,46	4,66
155OLD_D(S.)-2	0	91,79	-1,34	1,15	91,27	-1,37	1,40	90,91	-1,44	2,11
	150	90,38	-1,79	3,18	90,21	-1,74	3,34	91,14	-1,40	1,89
155OLD_D(S.)-3	0	88,87	-1,53	7,09	89,58	-1,47	5,92	90,54	-1,40	3,24
	150	87,91	-1,95	11,33	88,45	-1,77	9,45	90,50	-1,35	3,80
213_B(S.)-1	0	89,04	-1,45	10,00	89,42	-1,72	9,53	89,57	-1,52	9,33
	150	86,29	-1,24	21,94	87,17	-1,81	20,40	89,43	-1,61	9,99
213_B(S.)-2	0	89,39	-1,84	9,02	89,80	-1,79	8,38	89,14	-1,72	9,62
	150	84,75	0,33	24,51	84,95	0,32	24,14	88,87	-1,56	10,91
213_B(S.)-3	0	89,27	-1,78	11,44	88,76	-1,66	12,87	89,19	-1,74	11,27
	150	85,41	-0,25	24,71	85,02	-0,21	26,68	88,79	-1,56	12,66

*Tabela C.4 – Coordenadas L*a*b* dos provetes (continuação).*

ID Provetes	Tempo/ hr	1.º Ponto			2.º Ponto			3.º Ponto		
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
213_D(S.)-1	0	89,09	-1,60	7,11	88,99	-1,46	6,92	89,03	-1,52	6,46
	150	87,62	-2,11	14,31	87,71	-2,03	13,52	88,86	-1,52	7,38
213_D(S.)-2	0	89,99	-1,63	3,99	90,76	-1,59	2,82	89,97	-1,64	4,10
	150	88,81	-2,18	9,32	89,51	-2,14	7,12	89,92	-1,63	4,46
213_D(S.)-3	0	89,11	-1,61	6,20	88,79	-1,53	7,26	88,95	-1,48	7,59
	150	87,95	-2,16	12,57	87,60	-2,05	14,09	88,76	-1,53	7,94
155_B_D-2	0	94,05	-1,40	2,35	94,22	-1,44	2,49	94,28	-1,46	2,53
	150	93,90	-1,66	3,59	94,06	-1,68	3,65	94,33	-1,45	2,60
213_B_D-2	0	94,45	-1,32	2,04	94,45	-1,35	2,05	94,45	-1,35	2,07
	150	94,34	-1,42	3,04	94,48	-1,51	3,09	94,51	-1,35	2,18
155(H.)_B-2	0	91,12	-1,64	0,26	91,50	-1,70	0,80	91,62	-1,68	0,52
	150	91,31	-1,66	1,97	91,45	-1,63	2,88	91,63	-1,58	0,79
155(H.)_D-2	0	87,31	-0,63	14,06	86,69	-0,19	16,75	87,11	-0,28	15,82
	150	84,24	1,02	22,98	82,53	2,44	26,80	86,82	-0,20	16,00
155OLD(H.)_B-2	0	91,57	-1,57	0,40	91,41	-1,59	0,36	91,54	-1,61	0,73
	150	91,88	-1,73	1,62	91,59	-1,74	1,84	91,49	-1,58	0,78
155OLD(H.)_D-2	0	89,30	-0,74	4,55	88,37	-0,77	7,69	88,19	-0,98	8,44
	150	87,50	-0,91	8,68	86,78	-0,79	11,17	87,62	-0,78	9,50
213OLD(H.)_B-2	0	90,86	-1,60	1,25	90,12	-1,65	3,89	90,15	-1,65	3,89
	150	90,79	-1,93	4,30	90,26	-1,60	6,48	90,36	-1,67	3,46
213OLD(H.)_D-2	0	86,75	-0,05	15,51	86,51	0,26	17,09	85,98	0,43	18,18
	150	81,69	3,30	27,78	81,70	3,44	28,07	85,34	0,72	19,42
155(H.)_B(S.)-2	0	91,17	-1,63	0,78	91,10	-1,65	1,43	91,21	-1,63	1,08
	150	91,95	-1,82	2,13	91,51	-1,80	2,61	91,14	-1,60	1,02

*Tabela C.5 – Coordenadas L*a*b* dos provetes (continuação).*

ID Provetes	Tempo/ hr	1.º Ponto			2.º Ponto			3.º Ponto		
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
155(H.)_D(S.)-2	0	91,09	-1,39	1,49	90,00	-1,01	3,10	90,30	-1,13	2,53
	150	90,87	-1,82	2,89	89,15	-1,40	5,63	90,23	-1,13	2,59
155OLD(H.)_B(S.)-2	0	90,35	-1,64	2,82	90,63	-1,62	2,63	90,59	-1,65	2,53
	150	89,85	-1,99	6,95	89,13	-1,84	9,41	89,97	-1,63	4,42
155OLD(H.)_D(S.)-2	0	86,08	0,13	14,04	85,76	0,34	14,98	85,93	0,31	15,12
	150	80,97	2,95	28,83	79,40	3,87	30,97	84,39	1,30	17,42
213OLD(H.)_B(S.)-2	0	91,31	-1,61	0,29	91,32	-1,60	0,67	91,38	-1,60	0,25
	150	91,47	-1,66	1,71	91,51	-1,72	2,16	91,33	-1,58	0,64
213OLD(H.)_D(S.)-2	0	86,25	-0,04	11,33	86,12	-0,16	12,60	86,04	-0,01	13,87
	150	84,49	0,34	18,33	82,76	1,08	22,98	85,57	0,14	15,33

Apêndice D - Variação de massa dos provetes envelhecidos

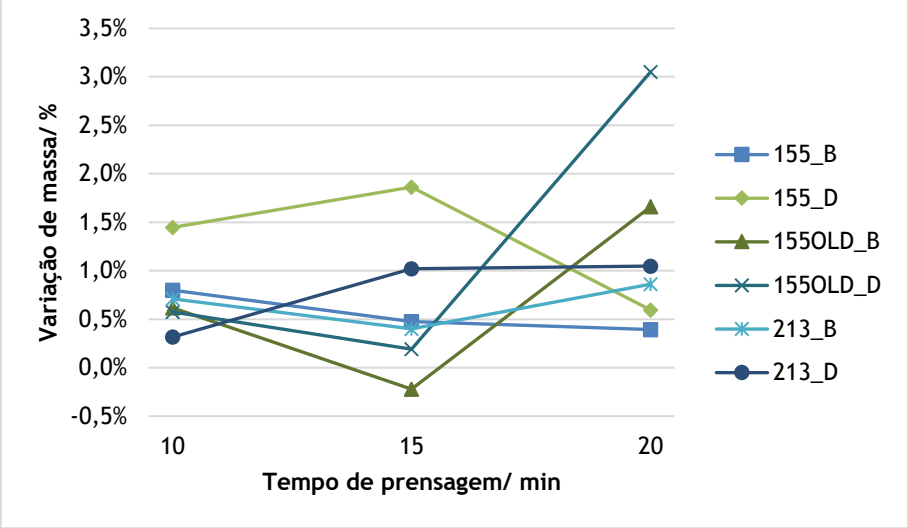


Figura D.1 - Variação de massa dos provetes envelhecidos por exposição à radiação UV.

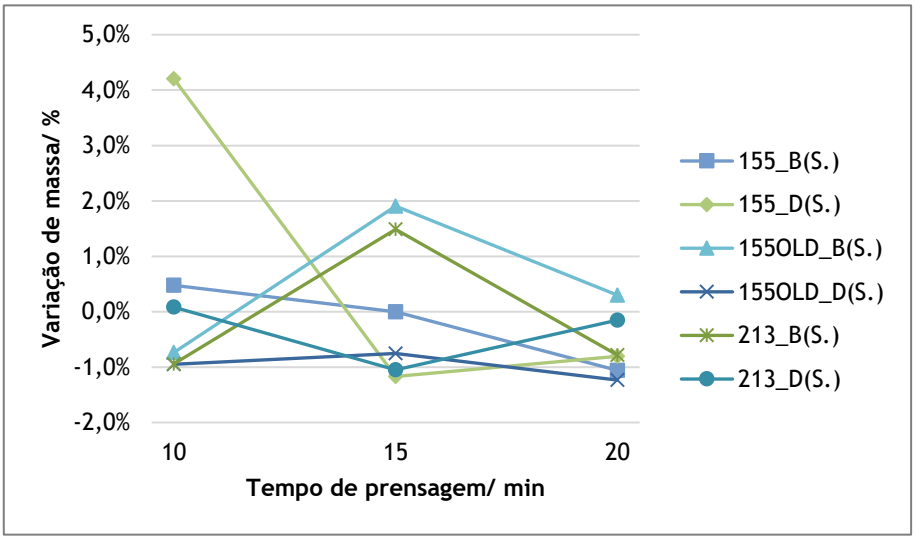


Figura D.2 - Variação de massa dos provetes envelhecidos por exposição à radiação UV (continuação).

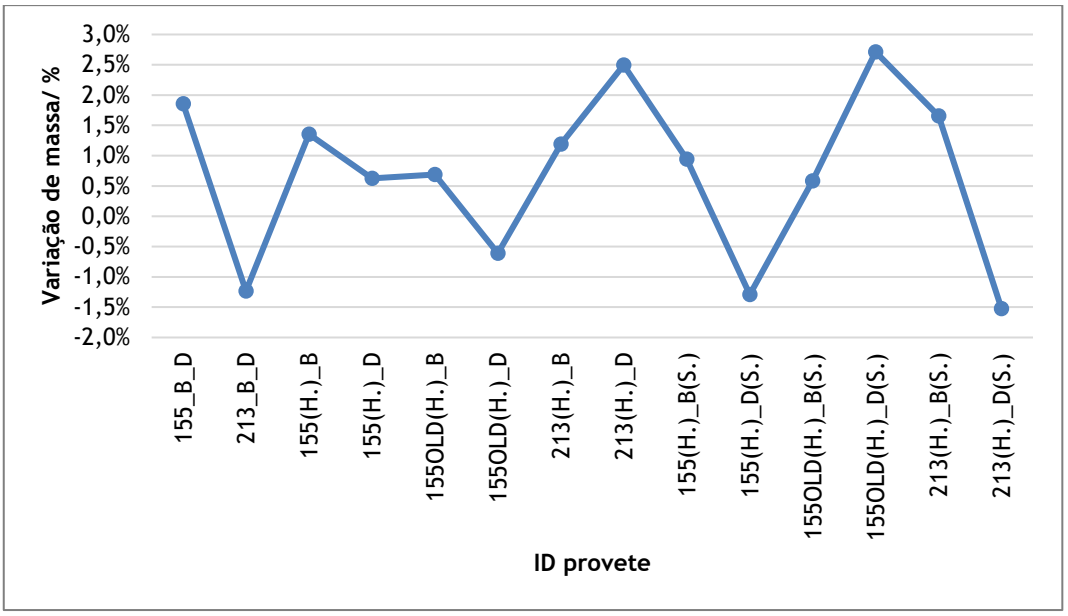


Figura D.3 – Variação de massa dos provetes, que contêm papel kraft humidificado, envelhecidos por exposição à radiação UV para o tempo de prensagem de 15 minutos.

Apêndice E - Espectro de absorbância das amostras ao longo do teste

Os espectros de absorbância, para o tempo inicial, para cada uma das amostras é ilustrado na Figura E.1.

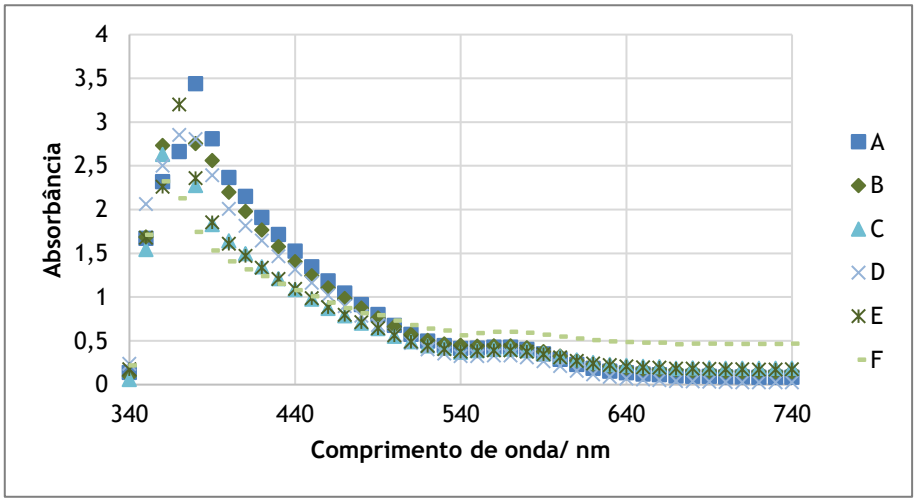


Figura E.1 – Espectro de absorbância de cada amostra, após a mistura destas.

Verifica-se que o espectro de absorbância das amostras é similar, existindo um pico no intervalo de comprimento de onda entre os 400 e os 340 nm. Após 20 minutos em estufa, o espectro de absorbância (Figura E.2) para as amostras A até D os valores de absorbância lidos pelo equipamento mantêm-se aproximadamente iguais aos valores lidos antes das amostras serem colocadas em estufa.

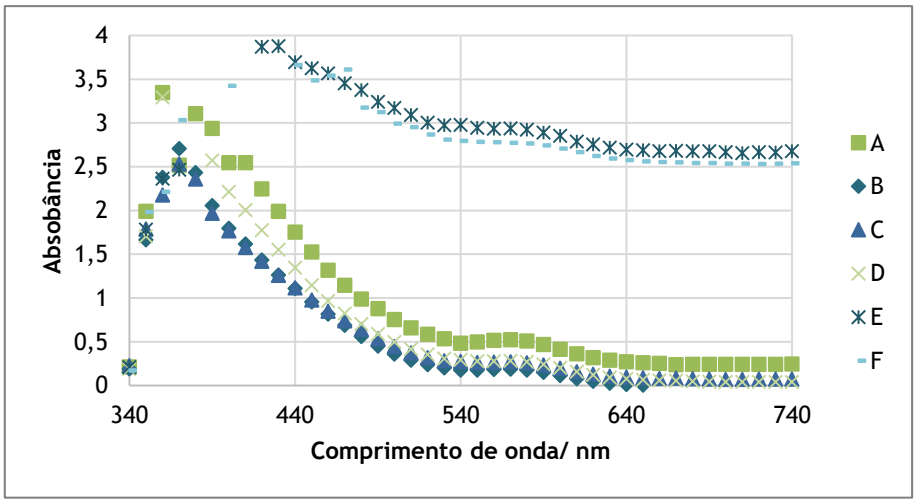


Figura E.2 – Espectro de absorbância das amostras, após 20 minutos em estufa a 140 ºC.

Já os espectros da amostra E F observa-se que a absorbância aumenta entre os 740 e os 400 nm, aproximando-se o valor lido do valor limite definido. Conclui-se que para estas amostras, aos

20 minutos, as resinas encontram-se mais reticuladas que as restantes. Perfazendo 35 minutos em estufa, o espectro de absorbância é o ilustrado na Figura E.3.

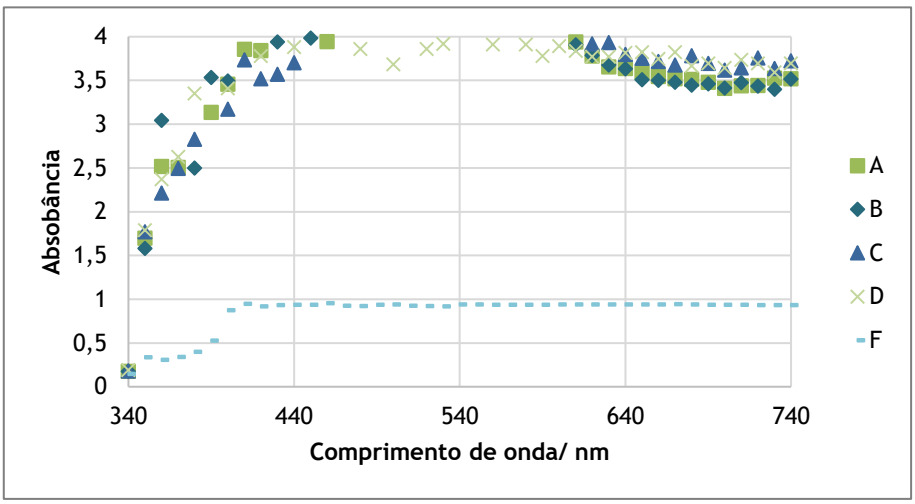


Figura E.3 - Espectro de absorbância das amostras, após 35 minutos em estufa a 140 ºC.

Observa-se que para todas as amostras, os valores de absorbância lidos pelo espectrofotómetro aproximam-se do valor considerado como valor limite de leitura do equipamento. O espectro da amostra E não foi medido, uma vez que o tubo de ensaio se partiu no interior da estufa, entre os 20 e 35 minutos de cura. Ao fim de 50 minutos de cura, o espectro de absorbância pode ser analisado na Figura E.4.

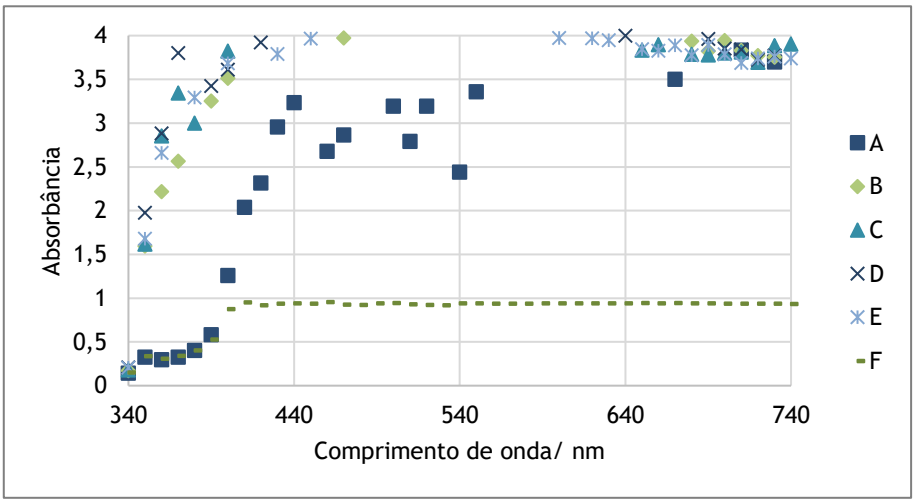


Figura E.4 - Espectro de absorbância das amostras, após 50 minutos em estufa a 140 ºC.

Apêndice F - Cálculo da opacidade e transparência da mistura da resina MF e PF

A opacidade de uma amostra é obtida através do seguinte procedimento:

1. Obter o espectro de absorbância para o comprimento de onda correspondente à luz visível (entre os 750 e os 430 nm, aproximadamente);
2. Considerar o limite de leitura do espectrofotómetro UV/Vis de 4, todos os valores lidos acima deste valor considerar -1;
3. Somar todos os valores iguais ou superiores a 0 no intervalo de comprimento de onda mencionado acima;
4. Calcular a opacidade, em percentagem, pela seguinte equação:

$$Opacidade = \frac{total\ da\ soma\ dos\ valores\ da\ obsorvância}{limite\ de\ leitura\ do\ equipamento} * 100 \quad \text{(F.1)}$$

5. Calcular a transparência, em percentagem, pela seguinte equação:

$$Transparência = 100 - Opacidade \quad \text{(F.2)}$$