M 2021

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

IMPLEMENTAÇÃO DE MÉTODOS AVANÇADOS DE CARACTERIZAÇÃO DE PAPÉIS IMPREGNADOS

ANA CRISTINA NOGUEIRA DA ROCHA NUNES

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

"Implementação de métodos avançados de caracterização de papéis impregnados"

Dissertação de Mestrado

de

Ana Cristina Nogueira da Rocha Nunes

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

SURFORMA

SURFORMA® by Sonae Indústria

Orientador na FEUP: **Prof. ª Dr.ª Luisa Hora de Carvalho**

Coorientador na FEUP: **Prof. Dr. Fernão Domingos de Magalhães**

Coordenador na SURFORMA: **Eng.ª Ana Vinhas**

U.PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA UNIVERSIDADE DO PORTO

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

julho de 2021

DOCUMENTO CONFIDENCIAL. UTILIZAR APENAS PARA PROPÓSITOS DE AVALIAÇÃO

Agradecimentos

Começar por agradecer à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, por toda a formação que me proporcionou ao longo destes últimos cinco anos e por todo o apoio prestado sempre que foi necessário.

À empresa SURFORMA, pela oportunidade e confiança dada para a realização da minha dissertação em ambiente empresarial e a todos os seus colaboradores que sempre estiveram predispostos para me ajudar no que fosse preciso.

Gostaria de agradecer à Eng.ª Ana Vinhas pelo apoio, confiança e acompanhamento prestados durante todo o período de estágio para a dissertação, bem como todos os conhecimentos transmitidos. Também agradecer pelos conselhos dados, pela força e carinho transmitidos de forma tão sincera.

À Prof.ª Luísa Carvalho e ao Prof. Fernão Magalhães, orientadores por parte da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, por toda a ajuda e disponibilidade que sempre demonstraram para comigo e para com o meu trabalho e além disso agradecer por todo o conhecimento partilhado em prol do projeto realizado. Agradeço por toda a ajuda, paciência e tempo dispensado para que tudo corresse da melhor forma.

Agradecer também ao Prof. Jorge Martins pelo acompanhamento durante a realização do trabalho e pelas sugestões dadas para que o projeto se orientasse para o fim pretendido. Foi um apoio importantíssimo no desenvolvimento deste projeto, estando sempre disposto a ajudar em tudo o que precisasse.

A nível pessoal, gostaria de agradecer à minha família e amigos por todo o apoio que me deram durante estes últimos meses, nos dias de boa e má disposição. Aos meus pais, Paula e Tomé, o meu muito obrigada por nunca terem desistido de me ajudarem a concretizar este projeto, por acreditarem sempre em mim, por me transmitirem valores corretos e ajudarem a ser melhor pessoa a cada dia, por estarem comigo para celebrar nos momentos bons, mas também apoiar e confortar nos momentos menos bons da vida. Ao meu irmão Marcelo, por ser alguém que sempre me apoiou incondicionalmente e sempre se preocupou como o trabalho estava a correr.

Não podia deixar de agradecer aos meus amigos de sempre e àqueles que fiz amizade na faculdade, por todo o apoio que me deram e por estarem sempre lá para me ajudarem e para celebrarem comigo cada meta traçada. Obrigada por fazerem parte da minha vida. Um agradecimento especial à Margarida Oliveira que me apoiou sempre ao longo do meu percurso académico, especialmente ao longo deste projeto, e que sempre me deu bons conselhos.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram e ajudaram na realização deste projeto, quer na FEUP ou na SURFORMA, um enorme obrigada.

Agradecimentos institucionais

A Prof.ª Luisa H. Carvalho e o Prof. Fernão D. 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 SURFORMA dedica-se à comercialização de termolaminados de alta pressão e compactos, pelo que, procura sempre melhorar, otimizar e inovar nos seus produtos. Assim é necessário garantir que os produtos formados se encontram em ótimas condições para serem vendidos.

A qualidade das placas laminadas decorativas formadas depende das matérias-primas usadas, tal como o papel kraft impregnado com resina fenólica, que constitui a matéria-prima para a fabricação dos núcleos dessas placas, bem como das condições de prensagem. É importante garantir que a resina e o papel são fabricados o melhor possível, para se obter propriedades que os tornem adequados à produção de laminados, permitindo que, após a prensagem, as placas não apresentem defeitos.

A produção de termolaminados de alta pressão tem aumentado devido à sua elevada estabilidade e baixo custo, podendo ter diversas aplicações. Devido ao interesse por este tipo de produtos, a avaliação da qualidade da cura da resina impregnada nos papéis usados na sua produção tem vindo a desempenhar um importante fator de análise. De forma a analisar os papéis usados como matéria-prima, a empresa adquiriu um DSC de alta pressão, que simula as condições usadas no processo de prensagem nas prensas industriais, temperaturas elevadas e altas pressões. Assim, este projeto tem como objetivo desenvolver uma metodologia de análise desses papéis, mais concretamente avaliar a cura das resinas impregnadas.

O estudo realizado centra-se em análises de papel kraft impregnado com resina fenólica, sendo estudado o seu envelhecimento de forma a verificar possíveis alterações nas curvas. Pelas análises realizadas verifica-se que os picos relativos à cura da resina, bem como à vaporização da água formada durante o processo de cura, sobrepõem-se, pelo que foi importante desenvolver um método para isolar o pico exotérmico da reação de cura.

De uma forma geral, foi possível isolar o pico da reação de cura, calculando a entalpia envolvida no processo, bem como a temperatura em que a velocidade da reação é maior.

Por fim, realizou-se um ensaio em cadinho selado para verificar a influência que a existência de um sistema fechado tinha na curva obtida. Verificou-se que neste ensaio, a água não influencia o processo exotérmico da resina, obtendo-se um valor de entalpia menor em comparação com os calculados durante os ensaios realizados. Assim sendo, deve ser feito um estudo mais detalhado para verificar se realmente vale a pena realizar os testes em cadinhos selados.

Palavras-chave: HPL, papel kraft, resinas termoendurecíveis, DSC, reação de cura.

Abstract

SURFORMA is dedicated to the commercialization of high-pressure laminates and compacts, and is always looking to improve, optimize and innovate its products. Therefore, it is necessary to ensure that the formed products are in optimal conditions to be sold.

The quality of the decorative laminated boards formed depends on the raw materials used, such as kraft paper impregnated with phenolic resin, which is the raw material for manufacturing the cores of these boards, as well as the pressing conditions. It is important to ensure that the resin and the paper are made as good as possible, to obtain properties that will make them suitable for the production of laminates, allowing the boards to be free of defects after pressing.

The production of high-pressure laminates has increased due to their high stability and low cost, also they can have several applications. Considering the interest for this type of products, the evaluation of the quality of the cure impregnated in the papers used in their production has been playing an important analysis factor. To analyze the papers used as raw material, the company acquired a high-pressure DSC, which simulates conditions used in the pressing process in industrial presses, high temperatures and high pressures. Thus, this project aims to develop a methodology for analyzing these papers, more specifically to evaluate the curing of the impregnated resins.

The study focuses on the analyses of kraft paper impregnated with phenolic resin, and its aging is studied to verify possible changes in the curves. From the analyses performed it appears that the peaks related to the curing of the resin, as well as the vaporization of the water formed during the curing process, overlap. So, it was important to develop a method to isolate the exothermic peak of the curing reaction.

In general, it was possible to isolate the peak of the curing reaction, calculating the enthalpy involved in the process, as well as the temperature at which the reaction speed is higher.

Finally, a sealed crucible test was performed to verify the influence that the existence of a closed system had on the curve obtained. It was found that in this test, the water does not influence the exothermic process of the resin, in which obtained a lower enthalpy value compared to those calculated during the tests performed. Therefore, a more detailed study must be done to verify if it is worth carrying out the tests in sealed crucibles.

Keywords: HPL, kraft paper, thermosetting resins, DSC, curing reaction.

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 Cristina Nogueira da Rocha Nunes

(Ana Cristina Nogueira Rocha Nunes)

Porto, 5 de julho de 2021

Índice

1 Introdução 1

1.1 Apresentação da empresa e enquadramento do projeto 1

1.2 Contributo de trabalho 2

1.3 Organização da dissertação 3

2 Contexto e Estado da Arte 4

2.1 Termolaminado de Alta Pressão (HPL) 4

2.2 Fabrico de termolaminados de alta pressão 5

2.3 Resinas 7

2.3.1 Resina fenol-formaldeído 7

2.3.2 Resina melamina-formaldeído 9

2.4 Calorimetria de Varrimento Diferencial (DSC) 11

2.4.1 Equipamento 12

2.4.2 Parâmetros de operação 13

2.4.3 Estudos realizados usando a técnica de DSC 14

3 Descrição técnica 17

3.1 Materiais 17

3.2 Método 17

3.3 Caracterização do papel 18

3.3.1 Conteúdo de resina e de voláteis 18

3.3.2 Flow 19

3.4 Procedimento adotado 19

3.5 Estudo das condições de ensaio 21

4 Resultados e Discussão 23

4.1 Análise da cura da resina fenol-formaldeído 23

4.2 Estudo preliminar de papel kraft 24

4.2.1 Análise de reprodutibilidade 29

4.3 Influência do envelhecimento do papel 33

4.3.1 Efeito da humidade do ar no papel 33

4.3.2 Efeito do envelhecimento acelerado 36

4.4 Análise de papel kraft não envelhecido em cadinhos selados 40

5 Conclusão 42

6 Avaliação do trabalho realizado 44

6.1 Objetivos Realizados 44

6.2 Limitações e Trabalhos Futuros 44

6.3 Apreciação Final 44

7 Referências 47

Anexo 1 - Folha de especificação da resina fenólica de base formaldeído 1P20 50

Anexo 2 – Características dos papéis usados na análise do estudo do envelhecimento 51

Lista de Figuras

Figura 1 - Produtos produzidos pela SURFORMA. 2

Figura 2 - Termolaminado de alta pressão (MBPAPERS, 2021). 4

Figura 3 - Compacto de alta pressão (DFI-Geisler A/S, 2021). 5

Figura 4 - Representação esquemática do processo de fabrico de laminados (Cruz e Olsen, 2020). 6

Figura 5 - Formação de mono-, di- e trimetilfenol (Kaledkowski e Hetper,2000). 8

Figura 6 - Processo de condensação das moléculas metilfenol (Kaledkowski e Hetper, 2000). 8

Figura 7 - Estrutura de uma resina resol (Fink, 2018). 9

Figura 8 - Formação de metilol melamina por reação de melamina com formaldeído. (Merline et al., 2013). 10

Figura 9 - Mecanismo de reação de cura da resina melamina-formaldeído (Merline et al., 2013). 10

Figura 10 – Eliminação do formaldeído da estrutura polimérica da resina (Merline et al., 2013). 10

Figura 11 - Curva típica obtida por DSC (Micromeritics Instrument Corporation, 2021). 11

Figura 12 - Representação típica do DSC: (A) de fluxo de calor e (B) por compensação de potência (Harvey et al., 2018). 13

Figura 13 - Curvas de DSC dos adesivos sintetizados (Ghorbani et al., 2016). 14

Figura 14 - Termogramas de DSC obtidos pela análise da resina melamina-formaldeído, a diferente velocidade de aquecimento (Merline et al., 2013). 15

Figura 15 - Espetro de DSC da resina melamina-formaldeído com diferentes teores de catalisador (Kalantarian et al., 2021). 16

Figura 16 - (a) Curvas de DSC correspondentes a resinas melamina-formaldeído; (b) Avaliação de uma curva de DSC usando a configuração do ponto central de pH=10 e razão M:F igual a 1:3 (Seild et al., 2021). 16

Figura 17 - DSC 204 HP Phoenix®. 17

Figura 18 – Esquema de corte de uma folha A4. 18

Figura 19 - Cadinhos de alumínio usados no DSC. 20

Figura 20 - Forno do DSC: após a colocação de um cadinho com a amostra (lado direito) e de um cadinho vazio de referência (lado esquerdo) (a) e depois de colocadas as tampas (b). 20

Figura 21 - Estudo da velocidade de aquecimento. 22

Figura 22 - Curva de DSC da resina fenólica de base formaldeído 1P20 e da água. 23

Figura 23 - Curvas obtidas diretamente pela análise térmica em DSC. 25

Figura 24 - Curvas de DSC para kraft impregnado obtidas pela diferença de curvas. 26

Figura 25 - Curvas de DSC obtidas pela análise de kraft impregnado. 26

Figura 26 - Ajuste dos valores obtidos pela análise de DSC do estudo de amostras de papel impregnados com diferentes resinas. 27

Figura 27 - Termogramas dos papéis analisados, descontando a presença de kraft seco, para papéis iguais impregnados com diferentes resinas. 28

Figura 28 - Curvas características das resinas impregnadas nos papéis analisados, seguindo o método desenvolvido. 29

Figura 29 - Dados obtidos diretamente do DSC, para a análise da reprodutibilidade dos ensaios realizados. 30

Figura 30 - Ajuste dos valores obtidos pela análise de DSC no estudo da reprodutibilidade. 31

Figura 31 - Termogramas dos papéis analisados, descontando a presença de kraft seco, para o estudo da reprodutibilidade dos ensaios. 31

Figura 32 - Curvas características da resina impregnada nas amostras de papeis analisados. 32

Figura 33 - Energia envolvida no processo de cura da resina, seguindo a metodologia desenvolvida... 32

Figura 34 - Termogramas de DSC obtidos diretamente da análise de DSC para o estudo da influência da humidade do ar. 34

Figura 35 - Ajuste dos valores obtidos pela análise de DSC do estudo da influência da humidade do ar. 34

Figura 36 – Termogramas dos papéis analisados, descontando a presença de kraft seco. 35

Figura 37 -Curvas características da resina impregnada nos papéis analisados, seguindo o método desenvolvido. 35

Figura 38 - Entalpia envolvida no processo de cura das resinas impregnadas nas amostras de papel analisadas. 36

Figura 39 - Termogramas de DSC obtidos diretamente da análise de DSC para o estudo do envelhecimento acelerado. 37

Figura 40 - Ajuste dos valores obtidos pela análise de DSC para o estudo do envelhecimento acelerado. 38

Figura 41 - Termogramas dos papéis analisados, descontando a presença de kraft seco. 38

Figura 42 - Curvas características das resinas impregnadas, no estudo do envelhecimento acelerado. 39

Figura 43 - Entalpia envolvida no processo de cura da resina em estudo. 39

Figura 44 - Termograma obtido pela análise do papel kraft impregnado, recorrendo a cadinho selado. 41

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Fenómenos físicos e químicos observados pela curva obtida por DSC. (Bernal et al., 2002) 12

Tabela 2 - Parâmetros característicos dos papéis analisados. 24

Tabela 3 - Parâmetros característicos dos papéis analisados no estudo do efeito da humidade. 51

Tabela 4 - Parâmetros característicos dos papéis analisados no estudo do envelhecimento acelerado. 51

Notação e Glossário

Lista de Siglas

CPL	Laminado de pressão contínua
DSC	Calorimetria de Varrimento Diferencial
HPL	Termolaminados de alta pressão
MDF	Aglomerado de fibras de média densidade
MF	Melamina-formaldeído
PF	Fenol-formaldeído

1 Introdução

1.1 Apresentação da empresa e enquadramento do projeto

O presente trabalho realizado no âmbito da Dissertação de Mestrado centra-se na caraterização de papéis impregnados usados na indústria de compactos e laminados de alta pressão, área a que se dedica a SURFORMA.

A SURFORMA teve o seu início na Maia, em 1959, com a empresa Sonae – Sociedade Nacional de Estratificados, SARL, que tinha como objetivo produzir termolaminados decorativos. No ano de 1971, assume o controlo da Novopan em Rebordosa, Paredes, perto do Porto, fábrica de aglomerado de madeira, passando a produzir componentes para mobiliário e decoração, revestidos com papel melamínico. Em 1982 arrancam as unidades de formaldeído e de resinas à base de ureia e em 1988 é criada a Sonae Indústria de Revestimento, S.A., passando a ser a empresa responsável pelo património industrial da Sonae.

Em 1990, a Sonae expande-se para a produção de MDF, localizada em Mangualde, sendo que no ano seguinte, em 1991 surge a Sonae Indústria, SGPS. No ano de 1993, a forte internacionalização dos negócios da Sonae Indústria, torna-a líder do setor de painéis de madeira na Península Ibérica e num dos cinco maiores produtores europeus. Em 1994, a Sonae Indústria expande-se para o Canadá, Brasil e África do Sul.

Em 2016, a Sonae Indústria SGPS, fez uma parceria com investidores do Grupo Arauco, englobando as operações de painéis derivados de madeiras, químicos e papel impregnado. Desta parceria, nasceu a Sonae Arauco em 2017.

Em agosto de 2018 é lançada uma nova marca de laminados e compactos, SURFORMA, destinada às indústrias de construção, mobiliário e design de interiores, na qual se desenvolve esta dissertação.

O mercado de laminados decorativos de alta pressão (HPL) apresenta várias aplicações em revestimentos de superfícies no uso comercial e doméstico, para tampos de mesas, pavimentos, balcões e em revestimentos de mobiliário. Assim sendo, o mercado de HPL tem vindo a crescer bastante nos últimos anos, devido à elevada resistência ao desgaste que possuem e também ao aparecimento de novas texturas e materiais decorativos. Por este motivo são uma alternativa aos pavimentos de madeira existentes no mercado, por serem mais baratos e apresentarem igualmente boa qualidade.



Figura 1 - Produtos produzidos pela SURFORMA.

Os laminados e compactos produzidos pela empresa são constituídos por folhas de papéis impregnados com características específicas, de forma que, quando prensados a altas pressões e temperaturas, consigam formar um painel de qualidade. Posto isto, o objetivo deste projeto centra-se essencialmente na caracterização de papéis impregnados.

Os papéis usados pela SURFORMA devem possuir certas propriedades dentro das especificações da empresa. Os parâmetros que caraterizam os papéis impregnados que chegam à empresa são: o *flow*, o conteúdo de resina (RC), conteúdo de voláteis (VC) e tempo de cura.

A ideia deste projeto é então analisar a reação de cura da resina impregnada nos papéis usados como matéria-prima, para que seja possível ao departamento de qualidade da empresa verificar se os papéis estão em boas condições para serem usados na produção de termolaminados de alta pressão. Para esse efeito, realizaram-se vários testes em DSC de alta pressão, que simula as condições dentro da prensa (altas pressões e elevadas temperaturas), como método de análise para obter os parâmetros necessários que caracterizam a cura da resina.

1.2 Contributo de trabalho

Para a SURFORMA é essencial conhecer o processo de cura das resinas impregnadas nos papéis que constituem os termolaminados, bem como o estado em que estes se encontram. Para uma caraterização das matérias-primas necessárias, a empresa adquiriu um equipamento de DSC de alta pressão, capaz de analisar processos físicos e químicos que ocorram na amostra a analisar.

Inicialmente começou-se por fazer um estudo do equipamento a usar, bem como aprofundar todos os conceitos teóricos relacionados com a técnica. Numa fase seguinte foram

realizados vários ensaios para se verificar se os resultados obtidos teriam sentido e se seriam úteis para o que SURFORMA pretendia.

Todos os ensaios e estudos realizados e apresentados ao longo do projeto foram realizados pela autora deste documento.

1.3 Organização da dissertação

Para que seja apresentada de forma organizada e detalhada todo o trabalho desenvolvido, a presente dissertação encontra-se dividida em 6 capítulos principais.

No primeiro capítulo, Introdução, é feito um enquadramento do trabalho realizado, juntamente com uma breve apresentação da empresa onde foi realizado o trabalho e onde são apresentados os objetivos do projeto.

No segundo capítulo, Contexto e Estado da Arte, são apresentadas diversas informações sobre os termolaminados de alta pressão, mais especificamente sobre ao papéis e resinas que estão na sua constituição, bem como o seu processo de fabrico. Do mesmo modo, é apresentada a técnica utilizada e alguns estudos realizados por investigadores na área do estudo da reação de cura de resinas.

No terceiro capítulo, Descrição Técnica, são apresentados os materiais usados, o procedimento seguido e alguns testes preliminares sobre as condições de ensaio.

No quarto capítulo, Resultados e Discussão, são apresentados os principais resultados obtidos pelas análises térmicas por DSC a papéis impregnados usados na empresa.

No quinto capítulo, Conclusão, apresentam-se as conclusões do trabalho desenvolvido.

No sexto capítulo, Avaliação do trabalho realizado, estão presentes as principais limitações enfrentadas durante todo o projeto realizado e sugestões para possíveis trabalhos futuros.

O último capítulo destina-se aos anexos. No anexo 1 está representada a folha de especificação da resina fenólica de base formaldeído impregnada nos papéis que foram analisados ao longo do projeto. No anexo 2 são apresentados os parâmetros característicos de alguns papéis usados ao longo das análises realizadas.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Termolaminado de Alta Pressão (HPL)

Os termolaminados de alta pressão são usados na indústria do mobiliário e construção, para a produção de móveis e pavimentos, podendo ser aplicados em superfícies horizontais e verticais que necessitem de alta resistência ao desgaste, abrasão e manchas. Os laminados têm um baixo custo em comparação com outros materiais no mercado, exigem pouca manutenção e apresentam um ótimo efeito decorativo visto que as superfícies podem ser trabalhadas de forma a apresentarem diferentes texturas, cores e padrões (Figueiredo *et al.*, 2011).

Os HPL são estruturas constituídas por camadas de papéis impregnados com resinas termoendurecíveis, sujeitas a calor e altas pressões durante o processo de prensagem. As temperaturas são superiores a 120 ºC e as pressões rondam no mínimo 5 MPa (Cruz e Olsen, 2020).

Estas são constituídas por várias camadas de papel kraft impregnado com resina fenol-formaldeído, sobrepostas por uma única camada de papel decorativo impregnado com resina melamina-formaldeído. Pode ainda ser colocada uma camada de proteção de acabamento transparente também impregnada com resina melamina-formaldeído, a chamada folha de *overlay*, que melhora a resistência ao desgaste. Em alguns casos, é adicionado um papel de barreira entre as folhas de papel kraft e de papel decorativo para aumentar a opacidade do laminado ou para posteriormente dar textura ao mesmo (Figueiredo *et al.*, 2011). A estrutura típica de um termolaminado de alta pressão encontra-se representada na *Figura 2*.

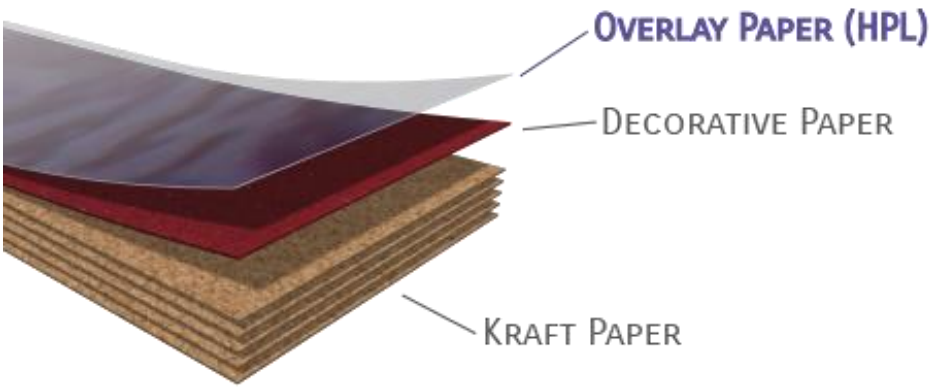


Figura 2 - Termolaminado de alta pressão (MBPAPERS, 2021).

O papel kraft utilizado na camada central tem uma elevada gramagem, que pode variar de 80-300 $g \cdot m^{-2}$, e forte capacidade de absorção (Cruz e Olsen, 2020). Na sua estrutura química estão presentes cadeias de celulose e não celulósicas, como hemicelulose e lenhina (Reis *et*

al., 2011). O papel decorativo, 50-160 $g \cdot m^{-2}$, é constituído por fibras de celulose de alta qualidade, podendo ser impresso ou colorido (Cruz e Olsen, 2020).

Além dos laminados temos também os compactos que são fabricados de forma semelhante, contudo apresentam diferenças entre si. A principal diferença reside na quantidade de folhas de papel kraft presente na camada central da placa, sendo que nos compactos são colocadas mais folhas kraft para se obter a espessura desejada. Os laminados têm uma espessura de cerca de 0,5 a 2 mm, sendo a dos compactos superior ou igual a 2 mm. Quando as espessuras se encontram entre 0,1 e 0,5 mm as placas são denominadas de CPL (*Continuous Pressure Laminates*). Por outro lado, no caso dos laminados a folha decorativa é aplicada apenas num dos lados da placa, sendo que o outro será lixado para ser aplicado numa superfície. Relativamente aos compactos, estes são por si só estruturais, podendo apresentar uma ou duas faces decorativas. Na *Figura 3* está representada a estrutura de um compacto em que é possível observar duas superfícies decorativas sobrepostas por uma folha de *overlay*, bem como uma estrutura central de folhas kraft.

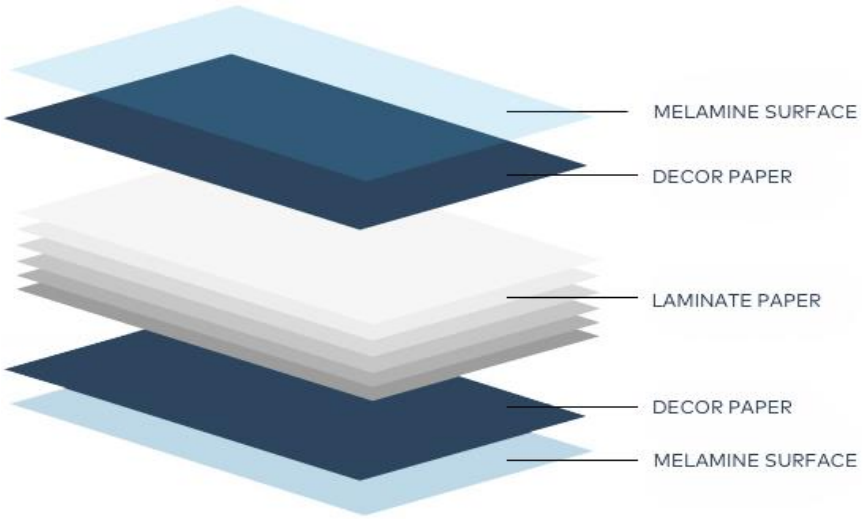


Figura 3 - Compacto de alta pressão (DFI-Geisler A/S, 2021).

Em comparação com placas de madeira maciça, os materiais de suporte revestidos com papel decorativo, tal como aglomerados de madeira, são produtos mais baratos podendo substituir a madeira maciça (Kandelbauer *et al.*, 2009).

2.2 Fabrico de termolaminados de alta pressão

O processo de fabrico de laminados e compactos centra-se essencialmente em 4 etapas: impregnação, seguida de prensagem, acabamento e por fim uma supervisão.

Inicialmente, as folhas de papel são impregnadas com resina, fazendo com que esta se espalhe pela estrutura porosa do papel. Após a resina ser impregnada no papel, o material

tratado sofre processos de secagem para eliminar os compostos voláteis indesejados (Keeling, 2000).

Tendo agora as folhas de papel impregnadas com a resina pretendida, segue-se o processo de prensagem, em que são colocados na prensa os papéis previamente empilhados, para posteriormente ocorrer a cura. Normalmente são prensados vários laminados na mesma carga de prensa logo é necessário separá-los. Assim sendo, os laminados são formados de forma inversa à que irá entrar na prensa, sendo colocada uma camada de papel separativo nas costas de dois laminados para os separar. Depois de colocada a carga na prensa, segue-se a prensagem propriamente dita, em que o processo de cura ocorre a temperaturas e pressões elevadas (Keeling, 2000). A adição de calor sob altas pressões, causa a fusão da resina que flui e posteriormente cura entre as camadas, formando-se fortes ligações entre as cadeias poliméricas da resina, unindo as camadas de papel num material homogéneo.

Após a prensagem, as placas seguem para trabalhos de acabamento em que são aparadas de forma a se obter a estrutura desejada. Os laminados irão ser aplicados em superfícies, logo é necessário proceder-se à lixagem de uma das faces (a que não contém o papel decorativo) de forma a facilitar a posterior aplicação. Finalmente, realiza-se uma inspeção visual para se detetar falhas ou manchas nas placas formadas.

Na *Figura 4* está representado um esquema resumo de todo o processo de produção de laminados, desde a impregnação dos papéis até à obtenção dos laminados finais.

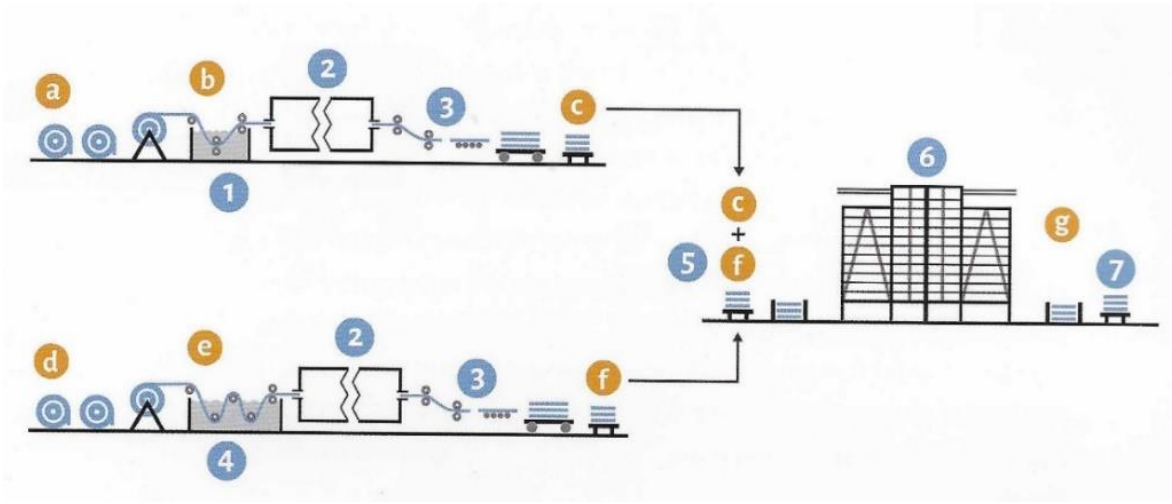


Figura 4 - Representação esquemática do processo de fabrico de laminados (Cruz e Olsen, 2020).

A *Figura 4* está subdividida em três zonas, uma correspondente à impregnação de folhas decorativas e de *overlay* (parte superior do lado esquerdo), uma dedicada à impregnação de folhas kraft (parte inferior do lado esquerdo) e a compilação destes papéis para a formação de laminados (lado direito). Relativamente às folhas decorativas e de *overlay* (a), estas são

impregnadas com uma resina melamínica (b). Inicialmente o papel é mergulhado num banho com resina correspondente (1), passando por um processo de secagem (2) e posteriormente por processos de corte (3) para se obter materiais impregnados com a resina melamínica (c). Por norma, os papéis melamínicos levam dois banhos de resina: no primeiro toda a massa de papel é impregnada, seguindo-se um segundo banho onde é aplicado um revestimento extra de resina na face do decorativo. Da mesma forma, os papéis kraft secos (d) são impregnados com resina fenólica (e), obtendo-se papel kraft impregnado (f). A impregnação é semelhante à da resina melamínica, contudo neste tipo de papéis é realizado um único banho em toda a massa do papel. Por fim, os papéis impregnados são organizados (5) e segue-se o processo de prensagem (6) obtendo-se termolaminados de alta pressão (g).

2.3 Resinas

2.3.1 Resina fenol-formaldeído

A resina de fenol-formaldeído (PF) é frequentemente usada na laminação de alta pressão, quer em laminados decorativos, quer em laminados industriais. A resina é usada para impregnar a camada central dos laminados decorativos, constituída por papel kraft. Devido ao seu elevado custo, atualmente esta resina é pouco usada, contudo a sua maior utilização é nas indústrias automóvel e de construção devido à sua elevada estabilidade térmica e propriedades resistentes ao fogo (Carvalho *et al.*, 2012).

As resinas de fenol-formaldeído, são sintetizadas fazendo reagir fenol e formaldeído, na presença de um catalisador, sendo que o formaldeído pode reagir com os fenóis polifuncionais através das posições -orto e -para do grupo hidroxilo. Desta forma, as propriedades das resinas dependem da concentração dos reagentes, do grau de condensação, do tipo e quantidade do catalisador e das condições da reação, tratando-se de resinas *resol* ou *novolac*. As resinas *resol* são obtidas na presença de um catalisador alcalino e com excesso de formaldeído, contendo grupos metilol reativos que permitem a cura da resina apenas através da ação de calor, obtendo-se grandes moléculas. Já as resinas *novolac* são obtidas por catálise ácida, não havendo grupos reativos de metilol e por isso é necessário um agente adicional para que a cura ocorra, não sendo suficiente a ação do calor (Park *et al*, 2002).

O processo de síntese das resinas PF, usadas em laminados, ocorre na presença de um catalisador alcalino, normalmente hidróxido de sódio (NaOH), que é adicionado à solução aquosa contendo fenol e formaldeído, com excesso de formaldeído. A cura da resina dá-se com a eliminação da água da sua estrutura, entre os grupos hidroximetil reativos e os hidrogénios presentes no fenol. Assim sendo, são criadas pontes de metileno entre as moléculas formadas,

originado estruturas lineares. A resina PF cura a uma temperatura próxima de 130 ºC, estando a temperatura relacionada com a velocidade de cura (Kloeser *et al.*, 2007).

O primeiro passo da síntese das resinas fenol-formaldeído, *Figura 5*, consiste na reação do fenol com três moléculas de formaldeído, em posição -orto ou -para da molécula do fenol, originando como produto um orto- ou para-melilfenol, que pode reagir com o formaldeído para formar monometilfenol, dimetilfenol e trimetilfenol.

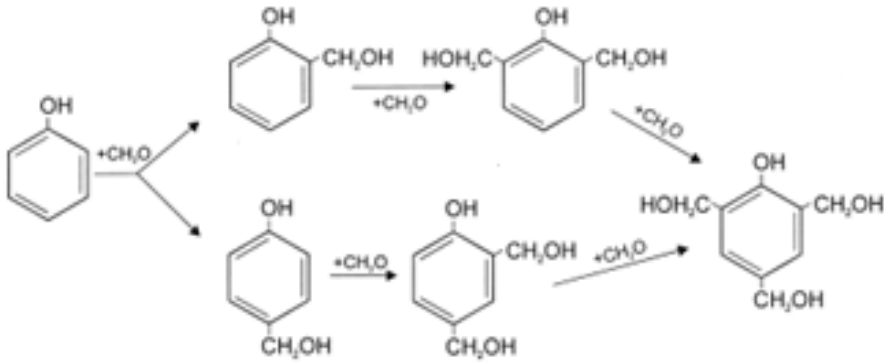


Figura 5 - Formação de mono-, di- e trimetilfenol (Kaledkowski e Hetper,2000).

Na *Figura 6* está representada a segunda etapa, que consiste no processo de condensação, levando primeiro à formação de estruturas lineares e depois de estruturas ramificadas.

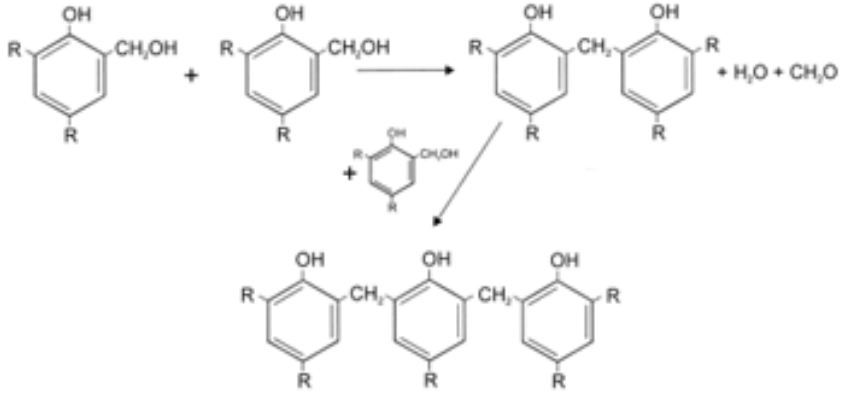


Figura 6 - Processo de condensação das moléculas metilfenol (Kaledkowski e Hetper, 2000).

A estrutura ramificada de uma resina fenólica de base formaldeído do tipo resol, está presente na *Figura 7*.

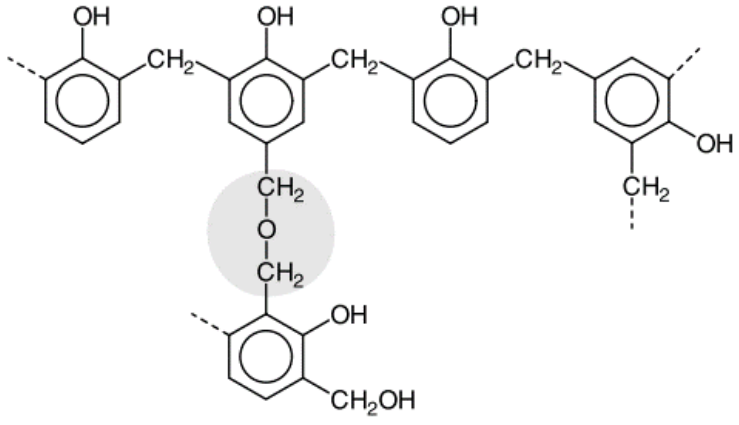


Figura 7 - Estrutura de uma resina resol (Fink, 2018).

2.3.2 Resina melamina-formaldeído

As resinas de melamina-formaldeído (MF) são usadas principalmente como polímeros de impregnação de papel para superfícies de laminados decorativos. Características como a dureza, estabilidade química e transparência, tornam esta resina ideal para superfícies decorativas, permitindo assim um aspeto visual brilhante. Além disto, a resistência ao risco, à abrasão, à humidade e a suavidade da superfície, são razões adicionais para estas resinas serem usadas em aplicações industriais (Merline et al, 2013). Contudo, apresentam pouca resistência a longo prazo e podem sofrer ataques por ácidos e bases fortes (Henriques *et al.*, 2017).

Os polímeros curados de melamina-formaldeído são suficientemente duros e apresentam elevada resistência à temperatura, produtos químicos e hidrólise, o que os torna adequados para superfícies de interiores.

As resinas MF são produzidas fazendo reagir melamina com formaldeído. O processo divide-se essencialmente em duas etapas: a metilolação e a condensação. As condições de reação afetam significativamente a estrutura final da resina, tais como: razão molar entre os reagentes, pH e perfis de temperatura da reação durante a preparação da resina (Merline *et al.*, 2013).

Na primeira etapa, a melamina reage com o formaldeído, através de uma reação de adição, realizada em fase aquosa. Na *Figura 8* está representada a reação direta entre a melamina e formaldeído, com razão molar M:F de 1:3, formando-se metilol melamina.

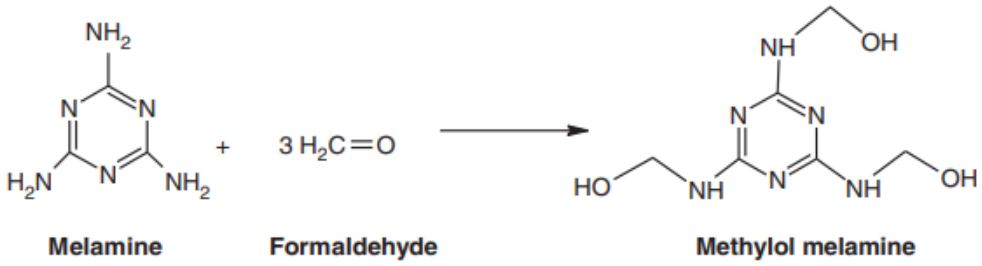


Figura 8 - Formação de metilol melamina por reação de melamina com formaldeído. (Merline et al., 2013).

A segunda etapa, consiste no processo de condensação e envolve várias reações, levando à formação de compostos intermediários que apresentam ligações éter (*Figura 9*). Com a eliminação do formaldeído, estas ligações éter transformam-se em ligações metileno (*Figura 10*).

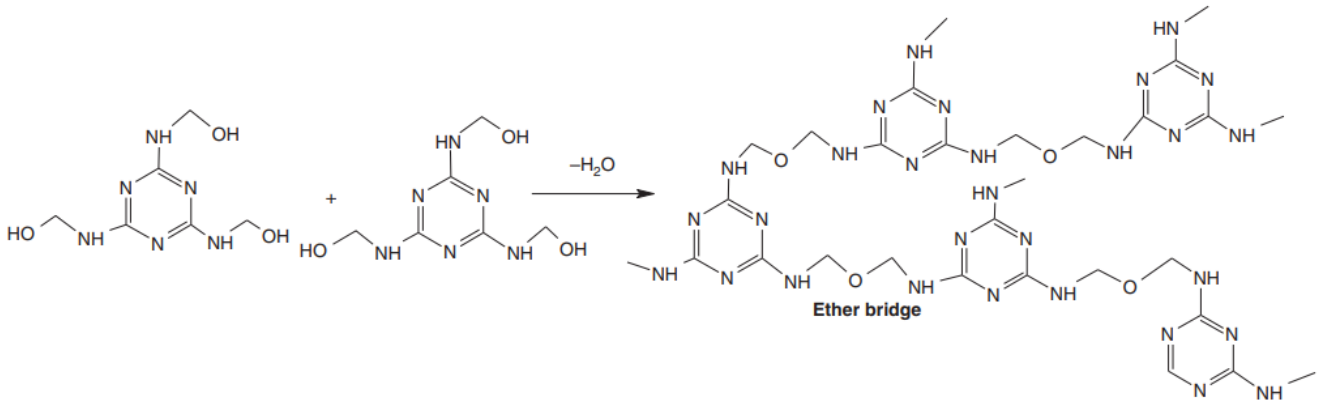


Figura 9 - Mecanismo de reação de cura da resina melamina-formaldeído (Merline et al., 2013).

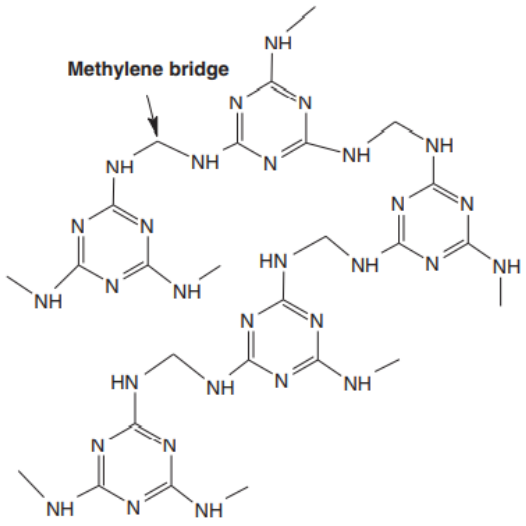


Figura 10 – Eliminação do formaldeído da estrutura polimérica da resina (Merline et al., 2013).

A gama de temperaturas de cura das resinas melamina-formaldeído começa a cerca de 100 ºC, atingindo o seu pico aproximadamente a 150 ºC (Kloeser et al., 2007).

2.4 Calorimetria de Varrimento Diferencial (DSC)

A Calorimetria de Varrimento Diferencial (DSC) é uma técnica de análise térmica que mede o fluxo de calor da amostra e da referência, ambos sujeitos a um programa de temperatura controlado. Assim, é possível analisar variações de fluxo de calor que ocorrem numa dada amostra durante um processo de aquecimento ou arrefecimento.

De acordo com os processos envolvidos, podemos verificar processos endotérmicos ou exotérmicos, bem como transições térmicas. Os dados são obtidos na forma de um gráfico que representa o fluxo de calor em função da temperatura ou do tempo, semelhante à curva mostrada na *Figura 11*.

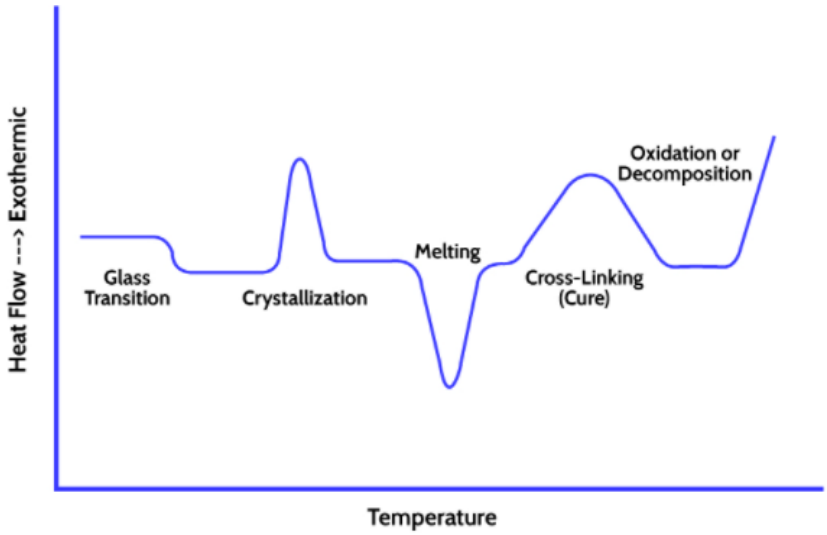


Figura 11 - Curva típica obtida por DSC (Micromeritics Instrument Corporation, 2021).

Os materiais poliméricos são frequentemente analisados através da técnica de DSC, tendo em conta que sofrem alterações nas propriedades físicas e químicas ao longo da variação de temperatura (Leng, 2013). Assim sendo, pela análise de uma curva de DSC é possível observar diversos eventos térmicos, sendo os principais apresentados na *Tabela 1*.

Tabela 1 - Fenómenos físicos e químicos observados pela curva obtida por DSC. (Bernal et al., 2002)

Fenómeno	Variação da entalpia	
	Endotérmica	Exotérmica
Físico		
Transição cristalina	X	X
Fusão	X	
Vaporização	X	
Sublimação	X	
Adsorção		X
Dessorção	X	
Absorção	X	
Transição de Ponto de Curie	X	
Transição vítrea	Mudança de linha de base, sem picos	
Transição de cristal líquido	X	
Químico		
Quimissorção		X
Dessolvatação	X	
Desidratação	X	
Decomposição	X	X
Degradação oxidativa		X
Oxidação em atmosfera gasosa		X
Redução em atmosfera gasosa	X	
Reação de oxidação-redução	X	X
Combustão		X
Polimerização		X
Pré-cura (resinas)		X
Reações catalíticas		X

2.4.1 Equipamento

Existem dois tipos de DSC, o de fluxo de calor e o de compensação de potência.

O DSC de fluxo de calor consiste num único forno em que ambos os cadinhos, da amostra e referência, se encontram no seu interior e as respetivas temperaturas de cada um são determinadas à medida que se fornece energia para aumentar linearmente a temperatura, a uma taxa de aquecimento desejada. Assim, a diferença de temperatura medida ao longo dos processos térmicos é proporcional ao calor transferido de ou para a amostra (Guo, 2016).

No DSC por compensação de potência, os cadinhos da amostra e da referência encontram-se em dois fornos separados, cada um com o seu próprio sensor de aquecimento, bem como um termopar individual. Os suportes onde se encontram os materiais são de uma liga de platina/ródio. Estes dois fornos são colocados num ambiente comum em que é mantida a temperatura. O cadinho da amostra encontra-se com o material que se quer analisar e o cadinho de referência encontra-se vazio (Menczel e Prime, 2009). O objetivo é manter ambos os materiais à mesma temperatura, ou seja, qualquer mudança de temperatura na amostra ou

referência é compensada por uma quantidade correspondente de fluxo de calor necessária para ativar um dos fornos de forma a manter ambos à mesma temperatura (Chartoff e Sicar, 2005).

Na *Figura 12* estão ilustradas as estruturas de cada um dos dois tipos de aparelho de DSC, de forma a tornar mais simples a compreensão de cada um deles.

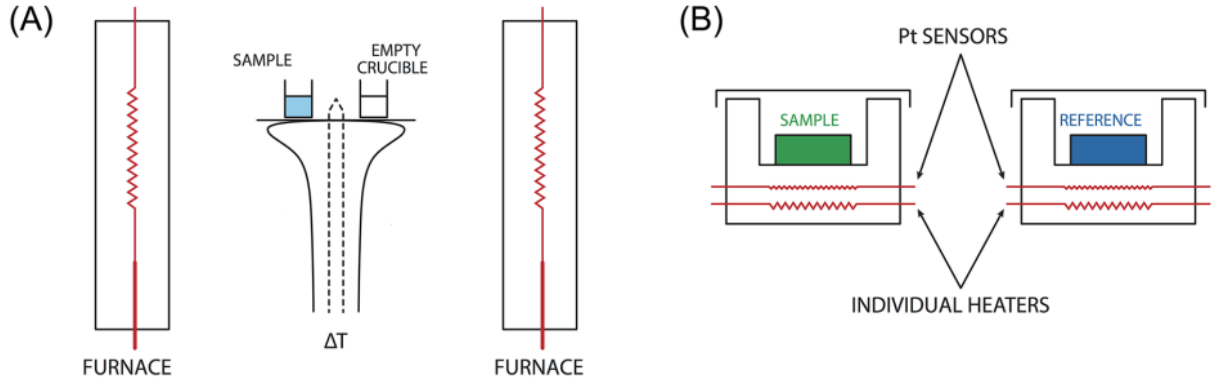


Figura 12 - Representação típica do DSC: (A) de fluxo de calor e (B) por compensação de potência (Harvey et al., 2018).

2.4.2 Parâmetros de operação

A quantidade de amostra a analisar é um aspeto a ter em conta devido aos gradientes de temperatura que podem ocorrer. Pequenas quantidades de amostra permite uma maior distribuição de calor no material a ser analisado, bem como, picos mais bem definidos e uma menor energia necessária para que ocorra o processo (Chartoff e Sicar, 2005). Contudo, se a quantidade for muito pequena a intensidade do sinal medido diminui, prejudicando assim a qualidade da análise. Desta forma, é importante ter em atenção a quantidade de amostra colocada no cadinho, sendo que normalmente se usam massas de 3 a 15 mg (Pandita *et al.*, 2012).

Deve ser definida adequadamente uma linha de base para que a integração dos picos seja a correta, de forma a obter entalpias coerentes com as áreas dos picos. Assim em cada medição realizada, o aparelho de DSC subtrai a curva de linha de base à curva obtida.

As taxas de aquecimento são um aspeto fundamental na obtenção de resultados usando o DSC. O uso de taxas de aquecimento elevadas gera um atraso térmico entre a fonte de calor e a amostra, podendo ser criado um gradiente de temperatura em torno da amostra e consequentemente, erros na medição da temperatura do material em estudo (Leng, 2013). As velocidades típicas de aquecimento no DSC são entre 10 e 20 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ (Chartoff e Sicar, 2005).

2.4.3 Estudos realizados usando a técnica de DSC

A análise térmica por DSC é frequentemente usada no estudo da cura de resinas termoendurecíveis, tal como fenol-formaldeído e melamina-formaldeído.

Estudos sobre a substituição de fenol por bio polímeros, na produção de resinas termoendurecíveis, têm vindo a mostrar relevância. Assim sendo, Ghorbani e colaboradores realizaram testes da substituição parcial do fenol por lenhina, recurso renovável abundante (15 % a 40 % da biomassa lenhosa), que possui um custo mais baixo. Contudo, tendo em conta que a lenhina tem menos sítios reativos do que o fenol, as resinas com substituição parcial de fenol possuem uma estrutura de polimerização menos reticulada. Através de ensaios realizados em DSC de uma amostra de resina de fenol (PF) e de duas resinas lenhina kraft de pinho (PK – LPF), com uma substituição parcial de fenol, observaram-se eventos exotérmicos que evidenciam o processo de cura das resinas estudadas (*Figura 13*).

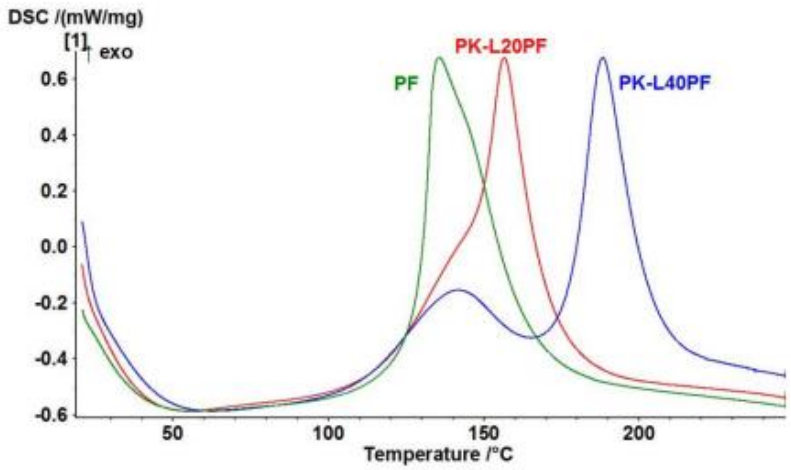


Figura 13 - Curvas de DSC dos adesivos sintetizados (Ghorbani et al., 2016).

A 128,3 ºC inicia-se a cura da resina fenólica sendo necessárias temperaturas mais altas para as resinas com substituição parcial por lenhina, podendo estar relacionado com a menor reatividade dos blocos de lenhina contidos na estrutura da resina. Verifica-se que nas amostras de lenhina a temperatura de cura da resina está relacionada com a quantidade de bio polímero substituído. A cura da resina com 20 % de lenhina inicia-se a 143 ºC (pico em 156,6 ºC) e a de 40% a 177 ºC (pico em 188,2 ºC). Além disso, observa-se nas resinas parcialmente substituídas, a existência de duas fases no mecanismo de reação de cura, tal como a formação do éter fenólico (<150 ºC) e ligação metileno (>150 ºC) (Ghorbani *et al.*, 2016).

Merline e colaboradores, recorreram a técnicas de análise térmica para descrever o mecanismo de reação de uma resina melamina-formaldeído. Para esse estudo, realizaram-se análises em DSC, a diferentes velocidades de aquecimento, cujos termogramas obtidos estão representados na *Figura 14*. Inicialmente, com o aumento da temperatura, a entalpia aumenta, o que indica o início da reticulação da resina, até atingir um máximo. Posteriormente a entalpia

diminui ligeiramente, indicando um tipo de conclusão de uma reação, voltando novamente a aumentar até atingir um novo pico e por fim diminui até que o processo de reação termine. Verifica-se a existência de dois picos exotérmicos nos termogramas obtidos. Assim sendo, os investigadores comprovaram que a reação de cura da resina melamina-formaldeído em estudo, ocorre em duas etapas. (Merline et al., 2013).

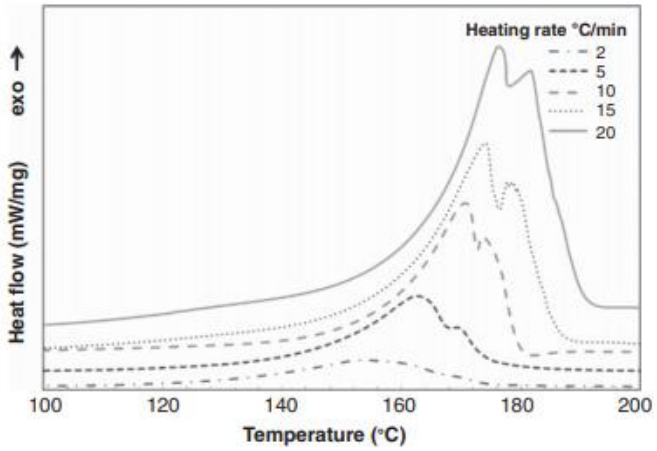


Figura 14 - Termogramas de DSC obtidos pela análise da resina melamina-formaldeído, a diferente velocidade de aquecimento (Merline et al., 2013).

O efeito da presença de pigmentos de TiO_2, usado como catalisador da reação, na preparação de resinas de melamina-formaldeído para impregnação de papéis usados em laminados, foi analisado por Kalantarian e colaboradores. Neste estudo fez-se variar a percentagem de catalisador presente na resina e realizaram-se testes de DSC, (*Figura 15)*. De acordo com a *Figura 15*, verifica-se que a temperatura de reação de pico endotérmica diminui, com o aumento da percentagem de catalisador, confirmando que a reação é acelerada na presença do catalisador. Contudo o menor pico endotérmico é observado no termograma da resina contendo 2 % de TiO_2 em peso, observando-se assim uma maior atividade catalítica (Kalantarian et al., 2021).

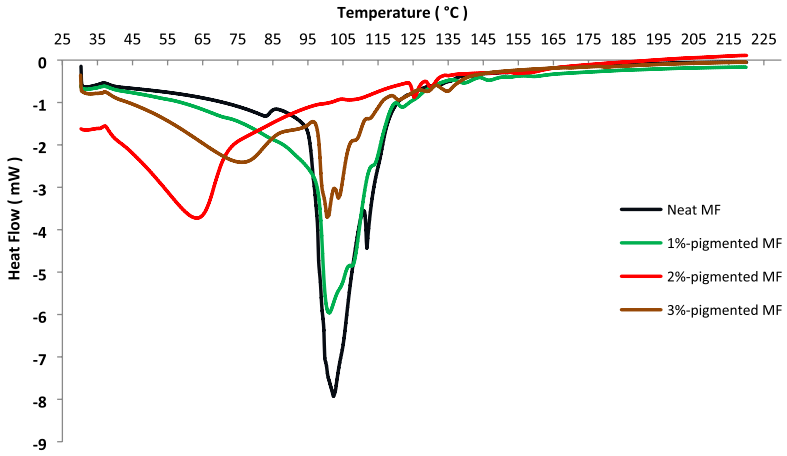


Figura 15 - Espetro de DSC da resina melamina-formaldeído com diferentes teores de catalisador (Kalantarian et al., 2021).

Um estudo recente, realizado por Seild e colaboradores, debruçou-se sobre a relação entre as condições de reação de uma resina melamina-formaldeído, para a impregnação de papéis decorativos, e as propriedades tecnológicas, variando o pH e a razão de melamina:formaldeído. De forma a verificar quais as melhores condições para a impregnação da resina, recorreram à técnica de DSC, determinando a capacidade de cura residual das resinas e a entalpia do processo de cura exotérmica (*Figura 16*). Dados obtidos, pela análise dos termogramas, mostram que a reação de cura se inicia a temperaturas mais baixas para as resinas produzidas com um pH inicial mais baixo. Por outro lado, resinas com um excesso molar maior em melamina, mostram capacidades de cura residual muito maiores em comparação com as resinas preparadas com excesso molar de formaldeído. Além disso, as resinas preparadas com um excesso molar de formaldeído apresentam uma entalpia máxima de cura a temperaturas mais baixas (Seild et al., 2021).

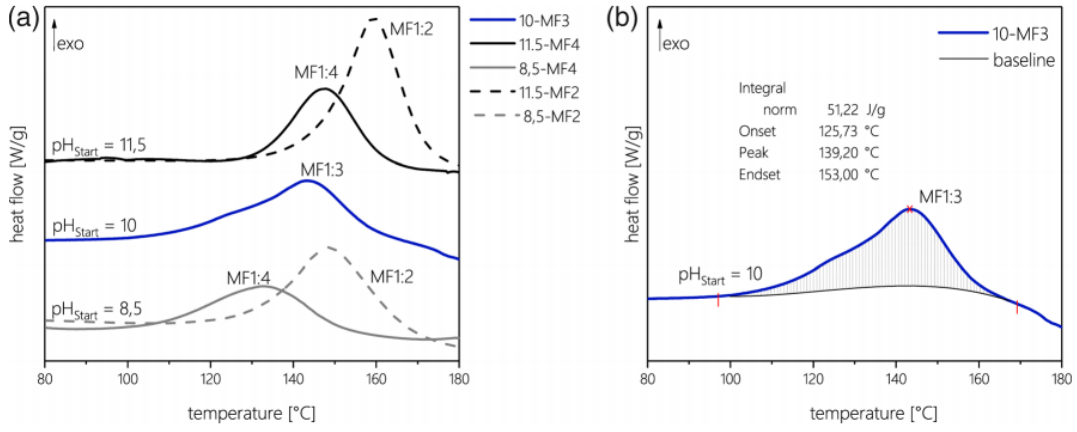


Figura 16 - (a) Curvas de DSC correspondentes a resinas melamina-formaldeído; (b) Avaliação de uma curva de DSC usando a configuração do ponto central de pH=10 e razão M:F igual a 1:3 (Seild et al., 2021).

3 Descrição técnica

O objetivo desta dissertação consiste no desenvolvimento de uma metodologia de ensaio para a caracterização de papéis impregnados por DSC. A ideia principal será analisar a reação de cura da resina impregnada nos papéis usados. Por isso, foi efetuada uma pesquisa sobre as resinas usadas nos papéis constituintes dos laminados de alta pressão. Fez-se uma recolha de papéis usados na SURFORMA e realizaram-se vários testes em DSC de forma a desenvolver e validar uma metodologia de ensaio para futuras análises. De seguida, descrevem-se os materiais selecionados e a metodologia de ensaio utilizada, bem como testes preliminares sobre as condições de funcionamento do aparelho.

3.1 Materiais

Os papéis impregnados usados na fábrica são essencialmente papel kraft, papel decorativo e *overlay*. Desta forma, começou-se por analisar o papel kraft para desenvolver uma possível metodologia e posteriormente realizaram-se vários testes em DSC para comprovar a metodologia desenvolvida.

O papel kraft seco (gramagem de 155 $g \cdot m^{-2}$) e impregnado, assim como todos os outros materiais que foram sendo necessários ao longo do projeto, provieram da SURFORMA.

3.2 Método

O equipamento usado para fazer a caracterização dos papéis impregnados foi um calorímetro de varrimento diferencial de alta pressão da NETZSCH, DSC 204 HP Phoenix®. Este aparelho pode funcionar em vácuo ou até pressões de 15 MPa (150 bar), numa gama de temperaturas de -150 ºC a 600 ºC, dependendo do tipo de gás. Equipado com um controlador de pressão, que regulariza o fluxo de gás que entra e sai da câmara, tendo em conta um valor previamente definido. A realização dos testes pode ser feita em atmosfera estática ou dinâmica, em que as velocidades de aquecimento podem variar de 0,01 $K \cdot min^{-1}$ a 100 $K \cdot min^{-1}$.



Figura 17 - DSC 204 HP Phoenix®.

As medições podem ser realizadas em atmosferas inertes, redutoras ou oxidantes. Neste projeto, as análises são executadas sob uma atmosfera de azoto (N_2). (NETZSCH, 2021).

O software acoplado, Proteus® em ambiente Windows®, permite fazer uma avaliação dos dados obtidos, como determinar temperaturas inicias, finais e de picos, bem como calcular entalpias dos processos ocorridos. Para cada ensaio é medido o fluxo de calor da amostra, a temperatura e o sinal de pressão.

Para todos os estudos, a determinação da massa das amostras foi realizada com recurso a uma balança digital com incerteza de $\pm$ 0,0001 g (KERN 770).

3.3 Caracterização do papel

Todos os papéis utilizados na SURFORMA são caracterizados pelo departamento de qualidade da empresa recorrendo ao cálculo de parâmetros, como o conteúdo de resina (RC%), conteúdo de voláteis (VC%) e *flow* (%). Para que os papéis sejam aceites como matéria-prima, as propriedades calculadas têm de estar dentro das especificações da empresa.

Começa-se por proceder ao corte dos provetes necessários para análise, que neste caso corresponde a uma rodela grande para o teste de VC % e rodelas pequenas para o teste de flow (*Figura 18*).

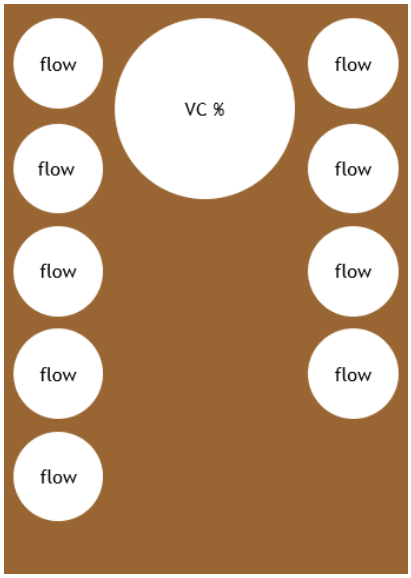


Figura 18 - Esquema de corte de uma folha A4.

3.3.1 Conteúdo de resina e de voláteis

Após o corte, procede-se à pesagem do provete. Sabendo a gramagem do papel a analisar, neste caso 155 $g \cdot m^{-2}$, é possível calcular o RC % através da *Equação (1)*.

$$\mathrm{RC}\% = \frac{m_{\mathrm{inicial}} - \mathrm{gramagem}}{m_{\mathrm{inicial}}} \times 100 \quad (1)$$

Para o cálculo de VC%, coloca-se a rodela, previamente pesada, dentro de uma estufa a 160 ºC durante 5 minutos. Após decorrido esse tempo, volta-se a pesar a rodela. Posteriormente recorre-se à *Equação (2)* para o cálculo deste parâmetro.

$$\mathrm{VC}\% = \frac{m_{\mathrm{inicial}} - m_{\mathrm{após\ estufa}}}{m_{\mathrm{inicial}}} \times 100 \quad (2)$$

3.3.2 Flow

No teste de *flow*, o número de folhas necessárias varia de acordo com a gramagem do papel a analisar e do tipo de referência. Para o papel kraft impregnado com gramagem de 155 $g \cdot m^{-2}$ são recortadas 9 rodelas.

De seguida, pesam-se as rodelas e sobrepõem-se as mesmas, colocando-as sobre os pratos de uma prensa de pequenas dimensões. Procede-se a uma prensagem de 5 minutos, a 160 ºC. Passado esse tempo, e com o auxílio de um X-ato, retira-se o excesso de resina que flui pra fora do papel e pesa-se o disco obtido, calculando-se o parâmetro do *flow* pela *Equação (3)*.

$$\mathrm{flow}\ \% = \frac{m_{\mathrm{inicial,rodelas}} - m_{\mathrm{disco\ formado}}}{m_{\mathrm{inicial,rodelas}}} \times 100 \quad (3)$$

3.4 Procedimento adotado

De forma a estudar a cura das resinas termoendurecíveis usadas na impregnação de papéis necessários para a produção de termolaminados de alta pressão, foi criado um procedimento a seguir. Assim, a ideia era facilitar a análise da qualidade da resina e consequentemente do papel usado na SURFORMA.

Inicialmente, todas as amostras são cortadas em rodelas com cerca de 0,5 mm de diâmetro, de maneira a preencherem o fundo circular dos cadinhos de alumínio, utilizados como recipiente de amostra e referência no DSC (*Figura 19*). A quantidade de papéis contidos em cada cadinho varia consoante a gramagem de cada papel, sendo que a massa contida no cadinho se manteve semelhante em todos os ensaios, para posteriormente haver termo de comparação.

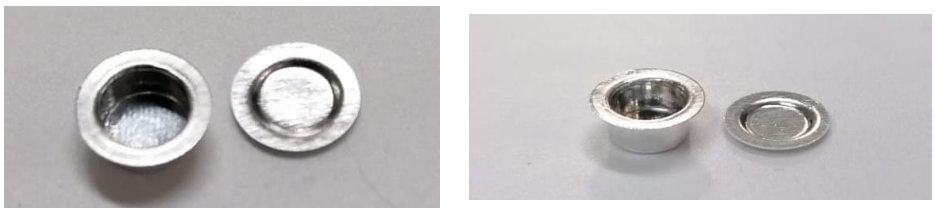


Figura 19 - Cadinhos de alumínio usados no DSC.

O primeiro passo experimental, no DSC, consiste em colocar, no forno, o cadinho contendo a amostra e um cadinho vazio, que funciona como referência, tal como se verifica na *Figura 20a*. De seguida, colocam-se as tampas do forno, bem como o zelante e as roscas, *Figura 20b,* e procede-se à análise de DSC, seguindo um programa de temperaturas bem definido.

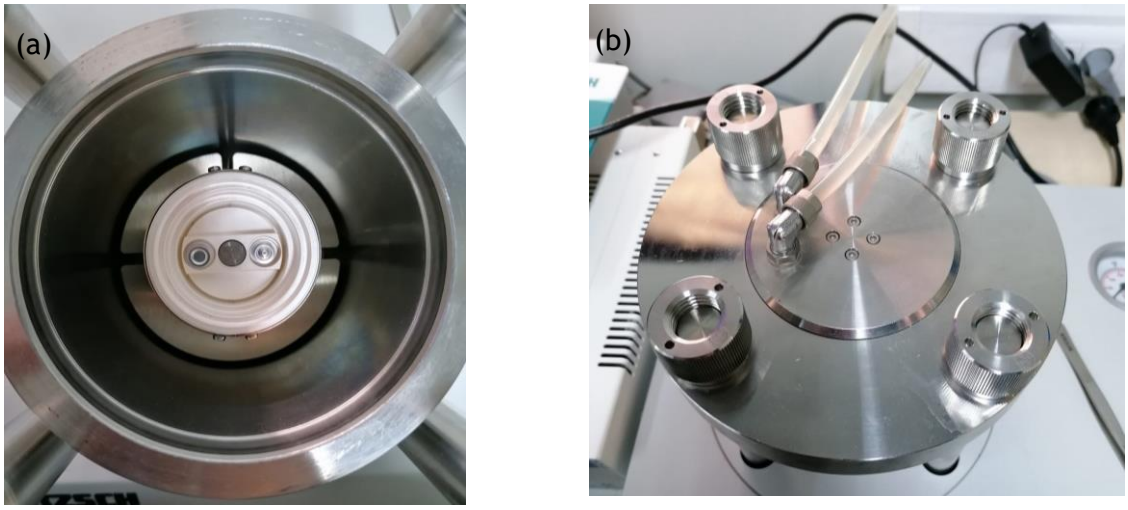


Figura 20 - Forno do DSC: após a colocação de um cadinho com a amostra (lado direito) e de um cadinho vazio de referência (lado esquerdo) (a) e depois de colocadas as tampas (b).

De forma geral, o programa de temperaturas consiste em dois passos. Inicialmente realiza-se um aquecimento dinâmico, para se verificar os processos físicos e químicos que ocorrem na amostra, de 25 ºC a 300 ºC, seguido de um arrefecimento até a 25 ºC. Realizou-se um estudo para se saber qual a velocidade de aquecimento mais indicada para a realização dos testes. Relativamente à velocidade de arrefecimento, esta é de 50 $K \cdot min^{-1}$ em todos os ensaios, tendo em conta que o único objetivo do arrefecimento é baixar a temperatura até 25 ºC. A velocidade de arrefecimento não foi tida em conta como uma variável importante, visto que, durante esta etapa, não se observa nenhum processo físico e/ou químico, isto porque, os materiais analisados são amorfos não se verificando nenhuma cristalização durante o arrefecimento.

Como já referido anteriormente, o DSC vem equipado com um controlador de pressão. Assim, após colocados os cadinhos no forno e definido o programa de temperaturas, escolhe-se

uma pressão de gás de arrasto de 90 bar e só depois é que se abre a garrafa de azoto, rodando a torneira da passagem do gás, muito devagar, de forma a não haver passagens abruptas de gás nos tubos, evitando a ocorrência de problemas. Deve-se observar o manómetro da garrafa e o controlador de pressão de modo a parar de abrir a torneira quando atingir a pressão definida. Acertar a abertura da toneira até que o atuador apresente um valor de cerca de 20%, e deixar estabilizar 1-2 minutos. Depois de tomados todos estes cuidados, inicia-se a medição.

Em todos os ensaios, a pressão do gás de arrasto usada é de 90 bar, por ser a pressão a que trabalham as prensas industriais, para a formação do termolaminado de alta pressão.

No final de cada análise deve-se fechar a garrafa no manípulo que regula a pressão e só depois no manípulo da garrafa, até que a pressão baixe de 90 para 0 bar. Por fim, abrir o forno e retirar o cadinho da amostra, colocando-o no lixo.

3.5 Estudo das condições de ensaio

Ao longo do projeto realizaram-se diversos ensaios de DSC, cujo objetivo era fazer uma análise comparativa das curvas obtidas. Começou-se por verificar quais as condições de medição mais indicadas para as análises realizadas.

Inicialmente, realizaram-se testes seguindo as condições de ensaio aconselhadas pelo fornecedor do aparelho: pressão do gás de arrasto de 90 bar e velocidade de aquecimento de 10 $K \cdot min^{-1}$. Os primeiros testes foram realizados usando uma massa de amostra de 6 mg (valor normalmente usado em análises presentes na literatura), contudo verificou-se que seria melhor usar uma massa maior, visto que as curvas apresentavam muito ruído. A massa usada em todos os testes realizados ao longo do projeto encontram-se entre os 20 e 22 mg.

Seguiu-se o estudo da velocidade de aquecimento mais indicada para as análises que viriam a ser realizadas. Numa pesquisa feita, verificou-se que as velocidades de aquecimento típicas para análises térmicas de DSC são 10 $K \cdot min^{-1}$ e 20 $K \cdot min^{-1}$. Desta forma, realizaram-se cinco ensaios consecutivos, em que se manteve a mesma quantidade de amostra presente no cadinho e igual pressão do gás de arrasto, variando apenas a velocidade de aquecimento de 10 $K \cdot min^{-1}$ a 30 $K \cdot min^{-1}$.

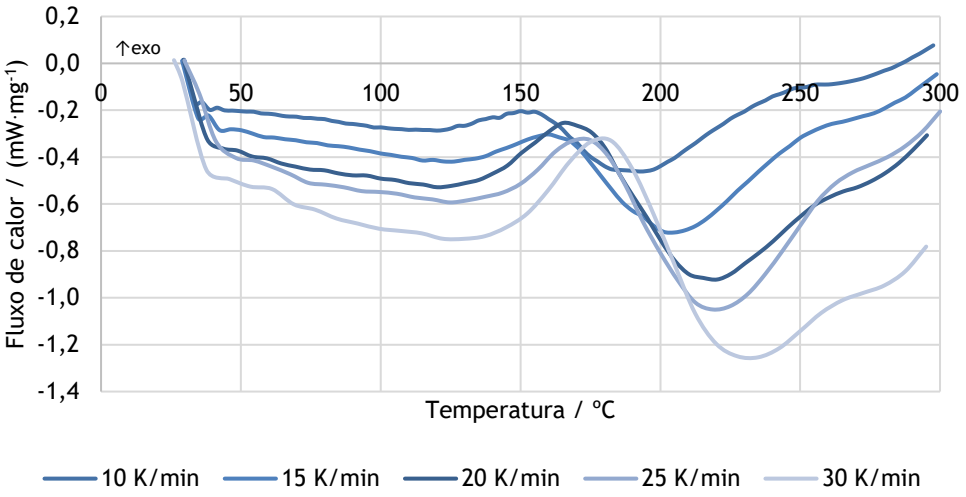


Figura 21 - Estudo da velocidade de aquecimento.

Analisando a *Figura 21*, observa-se que à medida que se aumenta a velocidade de aquecimento, os picos estão mais definidos e deslocam-se para a direita. Verifica-se que a velocidades mais baixas, 10 e 15 $K \cdot min^{-1}$, as curvas apresentam picos pouco definidos, pelo que não são as velocidades mais adequadas para os ensaios realizados. Tendo em conta que velocidades de aquecimento muito elevadas provocam elevados gradientes de temperatura na amostra, optou-se pela velocidade de 20 $K \cdot min^{-1}$, como a mais indicada para a realização das análises em DSC.

4 Resultados e Discussão

4.1 Análise da cura da resina fenol-formaldeído

A resina estudada ao longo do projeto de dissertação é uma resina fenólica de base formaldeído, denominada 1P20, fornecida pela Euroresinas, que é impregnada em papel kraft. As especificações da resina encontram-se no *Anexo 1*.

Tendo em conta que o objetivo é analisar as resinas impregnadas em papel, é importante ter uma ideia da curva característica da resina líquida. Assim, realizou-se um ensaio em DSC em que se analisou 5,7 mg de resina líquida, a uma velocidade de aquecimento 20 $K \cdot min^{-1}$, usando azoto como gás de arrasto a uma pressão de 90 bar.

Durante o processo de cura forma-se água como produto de reação, pelo que também se realizou um ensaio com a água, para se verificar o comportamento da curva obtida e comparou-se com a curva da resina líquida. A *Figura 22* apresenta as curvas de DSC da resina fenol-formaldeído 1P20 e da água.

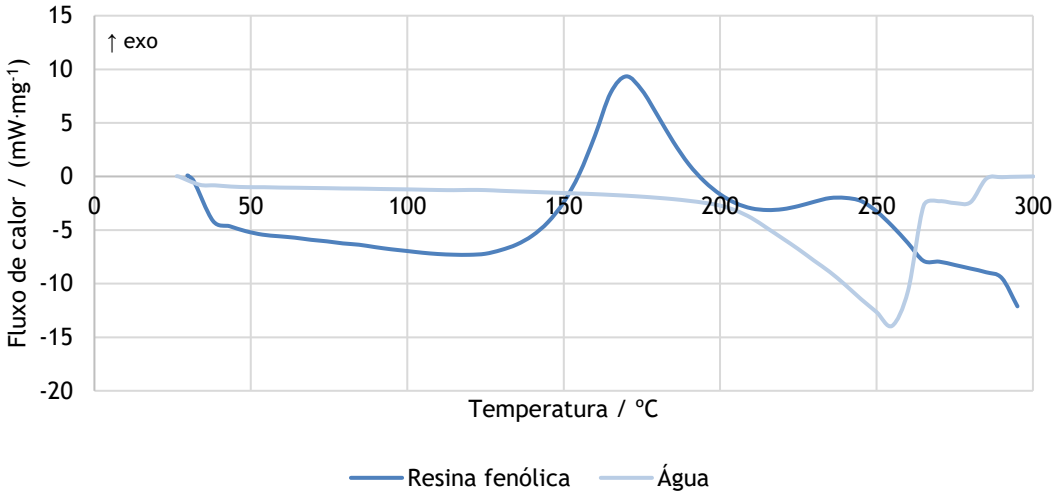


Figura 22 - Curva de DSC da resina fenólica de base formaldeído 1P20 e da água.

Analisando a curva de DSC da resina fenólica verifica-se a existência de um pico exotérmico que se inicia a cerca de 130 ºC e que termina por volta dos 200 ºC, correspondendo ao processo de cura da resina fenólica. A velocidade máxima de reação de cura da resina, máximo do pico exotérmico, dá-se a 170 ºC. Acima dos 200 ºC a resina sofre um processo de degradação.

Observando a curva obtida para a análise da água, verifica-se um pico endotérmico a cerca de 250 ºC, que corresponde à vaporização da mesma. Tendo em conta que as análises são feitas a uma pressão elevada, 90 bar, a vaporização da água ocorre a temperaturas acima dos 100 ºC.

É de salientar que ambas as curvas se complementam, visto que a cura da resina acaba quando se dá o processo de vaporização, tendo em conta que a água é um dos produtos da reação de cura. Logo, é possível concluir que o DSC de alta pressão é uma boa técnica de caraterização de resinas líquidas.

Os cadinhos usados são de alumínio com tampa, em que se faz um furo na mesma devido às condições de altas pressões.

4.2 Estudo preliminar de papel kraft

Para a avaliação da cura da resina em estudo, começou-se pela análise de papel kraft impregnado, utilizando dois papéis diferentes, ambos com uma gramagem de 155 $g \cdot m^{-2}$: kraft impregnado com resina 1P10 e kraft impregnado com resina 1P20. As resinas 1P10 e 1P20 são resinas fenólicas de base formaldeído, fornecidas pela Euroresinas. Os ensaios foram realizados a uma velocidade de aquecimento de 20 $K \cdot min^{-1}$ e as massas das amostras nos cadinhos rondaram os 20 e 21 mg.

Realizaram-se os testes de caracterização de papéis definidos pela empresa, sendo que os parâmetros calculados se encontram na *Tabela 2*.

Tabela 2 - Parâmetros característicos dos papéis analisados.

Amostra	RC %	VC%	flow %
kraft impregnado 1P10	33,1	9,6	7,7
kraft impregnado 1P20	34	10,4	4,6

Inicialmente começou-se por analisar os papéis kraft impregnados e o papel kraft seco individualmente. Papel kraft seco é papel kraft sem resina, pelo que tem na sua constituição água. Assim, as curvas obtidas diretamente da análise térmica diferem entre si (*Figura 23*).

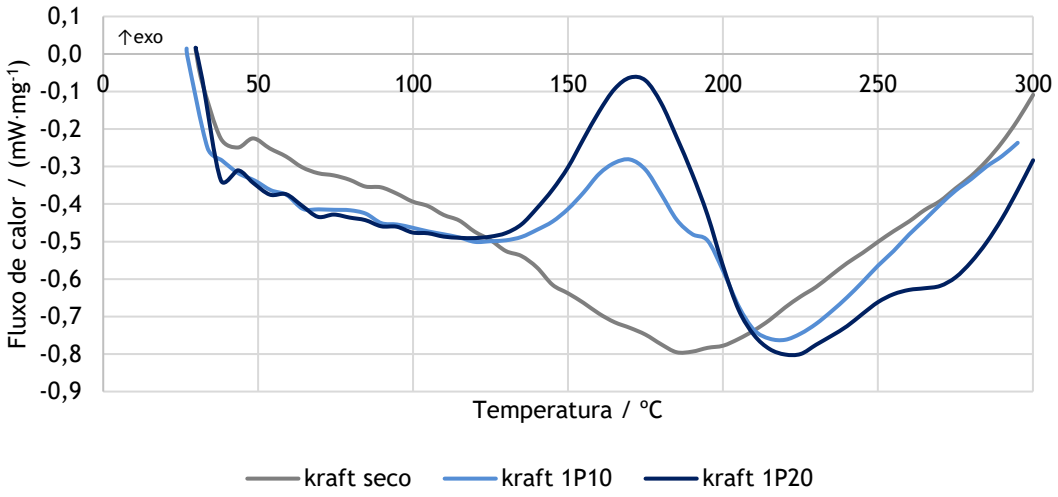


Figura 23 - Curvas obtidas diretamente pela análise térmica em DSC.

Numa primeira análise, Figura 23, verifica-se que as curvas de kraft impregnado são semelhantes entre si e diferentes da de kraft seco.

Durante o aumento da temperatura, na amostra de kraft impregnado, ocorrem três processos, sendo eles, a reação química, a vaporização e a difusão, enquanto no kraft seco não ocorre reação química porque não existe resina para curar. Analisando mais detalhadamente as curvas, verifica-se que nas de kraft impregnado estão presentes vários picos de temperatura, sobressaindo dois picos, um exotérmico e outro endotérmico, correspondentes à reação de cura da resina e à vaporização da água, respetivamente. As análises são feitas a uma pressão elevada, 90 bar, pelo que a vaporização da água ocorre a temperaturas acimas dos 100 ºC.

A curva de kraft impregnado com resina 1P10 apresenta mais um pico em comparação com a de kraft impregnado com resina 1P20, podendo estar relacionado com a formulação da própria resina. Relativamente à temperatura em que a reação de cura é máxima, máximo do pico do processo de reação, em ambos os papéis kraft encontra-se perto dos 170 ºC.

O objetivo deste projeto é conseguir analisar a resina impregnada no papel. Assim é necessário criar uma metodologia de análise das curvas obtidas de kraft impregnado, para que consigamos analisar isoladamente o processo de cura da resina. Como sabemos, a diferença entre o kraft seco e o kraft impregnado, é o facto de o último ter resina. Subtraindo a curva de kraft seco à de kraft impregnado, é possível então obter a curva característica da resina (*Figura 24*).

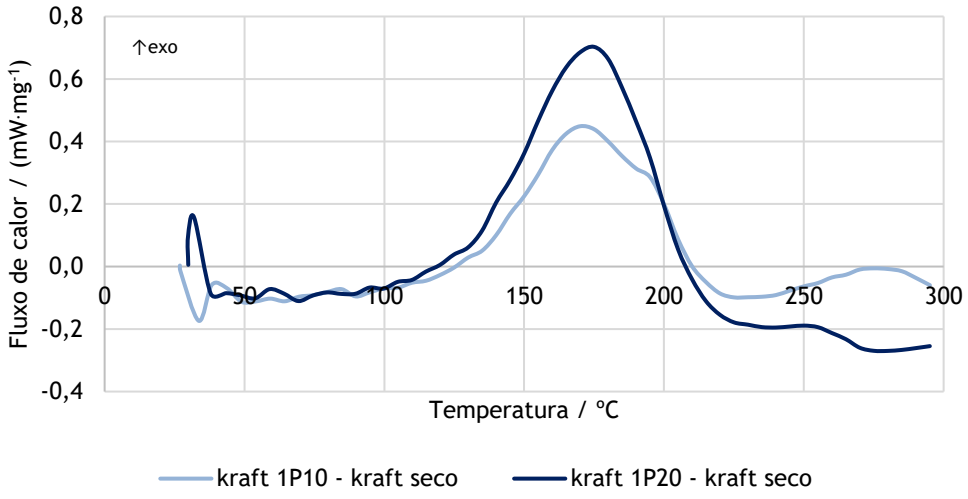


Figura 24 - Curvas de DSC para kraft impregnado obtidas pela diferença de curvas.

Analisando a *Figura 24* verifica-se que as curvas obtidas apresentam um único pico exotérmico, característico do processo de cura da resina. No entanto é importante ter em conta que a quantidade de substrato em ambos os papéis, seco e impregnado, bem como a quantidade de água, não é a mesma. Assim, foi necessário desenvolver uma metodologia de forma a chegar à curva da resina impregnada.

Por outro lado, e de forma a validar esta abordagem, realizaram-se mais dois ensaios, em que se colocou no cadinho de referência papel seco e no cadinho da amostra o papel impregnado que se pretende analisar, ambos com a mesma gramagem e massa de material (*Figura 25*).

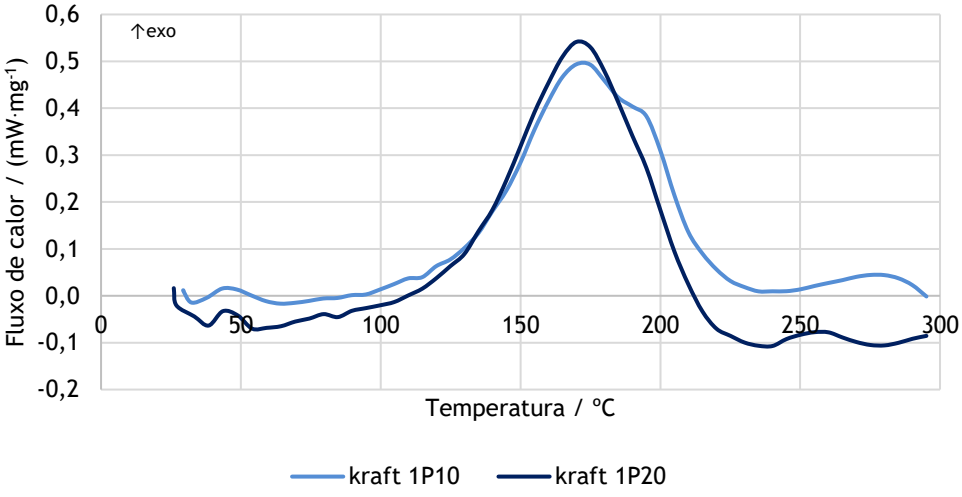


Figura 25 - Curvas de DSC obtidas pela análise de kraft impregnado.

Comparando os termogramas de kraft impregnado da *Figura 24* e *Figura 25*, é possível concluir que as curvas apresentam a mesma forma e fluxos de calor muito semelhantes.

Contudo foi necessário desenvolver um procedimento a seguir para a caraterização as resinas de forma quantitativa.

A partir dos dados da *Figura 23* e por interpolação foram estabelecidas novas curvas com as mesmas temperaturas de amostragem, sendo a gama de temperaturas definida de 30 ºC a 250 ºC. Os termogramas obtidos, seguindo este ajuste encontram-se representados na *Figura 26*.

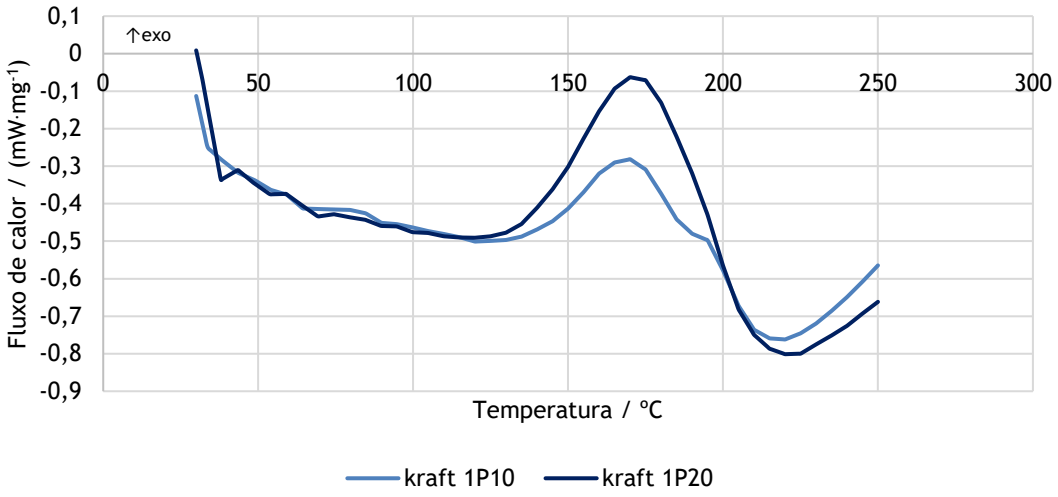


Figura 26 - Ajuste dos valores obtidos pela análise de DSC do estudo de amostras de papel impregnados com diferentes resinas.

O próximo passo a seguir é então retirar o efeito do kraft seco (substrato), subtraindo esta curva de referência à da amostra (kraft impregnado), e assim, obter dados mais coerentes com a curva da resina impregnada. Considera-se que a análise da curva começa a 60 ºC, terminando a 250 ºC.

Começou-se por estudar a relação entre a curva de kraft seco e as curvas representadas na *Figura 26*, na gama de temperaturas acima de 60 ºC. Assim, ajustaram-se os valores de kraft seco e kraft impregnado usando um ajuste linear, para valores de temperatura nos quais ainda não ocorre reação química. O limite superior deste intervalo de temperatura foi determinado pela análise do coeficiente de correlação entre as duas curvas (amostra e referência). Assim, calculou-se o declive e a ordenada na origem, sendo que o primeiro corresponde à razão entre as massas de kraft seco e da amostra analisada.

A seguir subtraiu-se às curvas de kraft impregnado, a curva de kraft seco, recorrendo à *Equação (4)*.

$$DSC_{\text{sem kraft}} = DSC_{\text{ajustado}} - DSC_{\text{kraft seco}} * m - b \qquad (4)$$

Em que *m* e *b* correspondem ao declive e ordenada de origem da regressão linear entre as curvas obtidas e a de kraft seco e *DSC* corresponde ao fluxo de calor medido. Teoricamente, o declive da reta deveria coincidir com a massa de kraft seco existente na amostra

Recorrendo à *Equação (4),* as curvas obtidas para as amostras de papéis analisadas, descontando a presença do substrato, estão representadas na *Figura 27.*

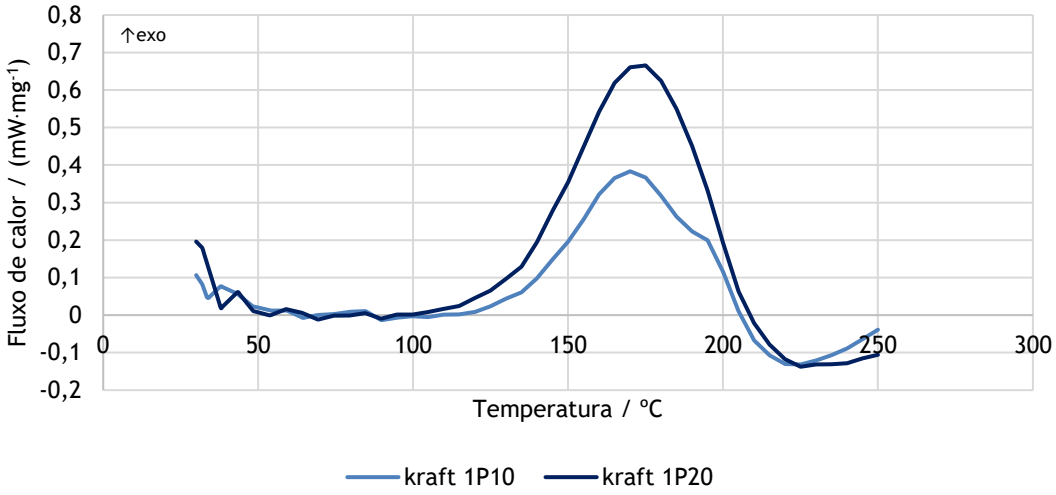


Figura 27 - Termogramas dos papéis analisados, descontando a presença de kraft seco, para papéis iguais impregnados com diferentes resinas.

Na Figura 27 estão representadas as curvas obtidas pela diferença da curva de kraft impregnado e da de kraft seco, verificando-se que o processo exotérmico de cura da resina se inicia a 100 ºC.

É sabido que o processo de cura da resina liberta água, pelo que à medida que a água é formada, vaporiza, sendo que o pico endotérmico correspondente à vaporização da água sobrepõe-se ao pico exotérmico do processo de cura. Desta forma, e para que a água não tenha influência na curva característica da resina impregnada, é importante eliminar a curva da água. Deve salientar-se que o teor de água das diversas amostras (kraft impregnado) e da referência (kraft seco) não são iguais, nem são conhecidos.

Tendo por base a curva da água representada na *Figura 22,* considerou-se que a gama de temperaturas em que ocorria a vaporização da água é de 180 ºC a 250 ºC. No momento em que a reação termina, o único processo existente é a vaporização da água, sendo possível nesse ponto determinar a massa aparente de água presente no papel e libertada na reação. Considerando que a reação de cura é exotérmica e a vaporização da água é endotérmica, no momento em que termina a reação, o fluxo de calor será o mais próximo da água existente.

Assim, começou-se por calcular a razão entre a curva obtida para cada amostra e a curva de água, sendo que posteriormente foi possível calcular a massa aparente de água presente no papel e libertada na reação, correspondendo ao valor máximo da razão entre curvas.

Subtraindo à curva de kraft impregnado, *Figura 27,* a curva correspondente à água formada, seguindo a *Equação (5)*, é possível chegar à curva da resina impregnada na amostra de papel analisado.

$$DSC_{\text{sem água}} = DSC_{\text{sem kraft}} - DSC_{\text{água}} * m_{\text{água no papel}} \quad (5)$$

As curvas finais obtidas recorrendo à *Equação (5)* encontram-se representadas na *Figura 28*.

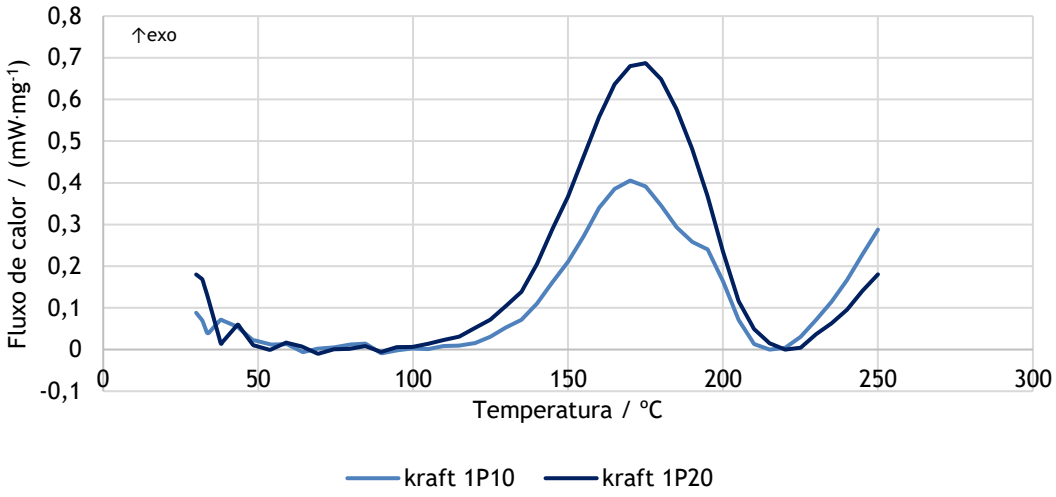


Figura 28 - Curvas características das resinas impregnadas nos papéis analisados, seguindo o método desenvolvido.

Seguindo este último passo, em que se eliminou a curva da água, é possível verificar que para a resina 1P10 a cura começa nos 100 ºC e termina por volta dos 215ºC, já a resina 1P20 inicia a sua cura por volta dos 100 ºC, contudo termina um pouco depois dos 215ºC, a cerca de 220 ºC.

Posto isto, estamos em condições de calcular a entalpia do processo de cura da resina, correspondendo à área sob a curva. A entalpia envolvida no processo de cura da resina 1P10 é de 58,2 $J \cdot g^{-1}$ e a da resina 1P20 é de 102,5 $J \cdot g^{-1}$.

4.2.1 Análise de reprodutibilidade

Antes de qualquer análise comparativa entre papéis impregnados é importante fazer um estudo da reprodutibilidade das curvas obtidas.

Assim, realizaram-se quatro repetições do mesmo ensaio, de um papel kraft impregnado com uma resina fenólica, 1P20, a uma velocidade de aquecimento de 20 $K \cdot min^{-1}$ e pressão de gás de arrasto de 90 bar. O papel analisado é o mesmo usado no ensaio anterior, contudo esteve alguns dias ao ar, pelo que pode haver alterações nas entalpias do processo de cura. Todos os termogramas obtidos diretamente das análises realizadas estão representados na *Figura 29*.

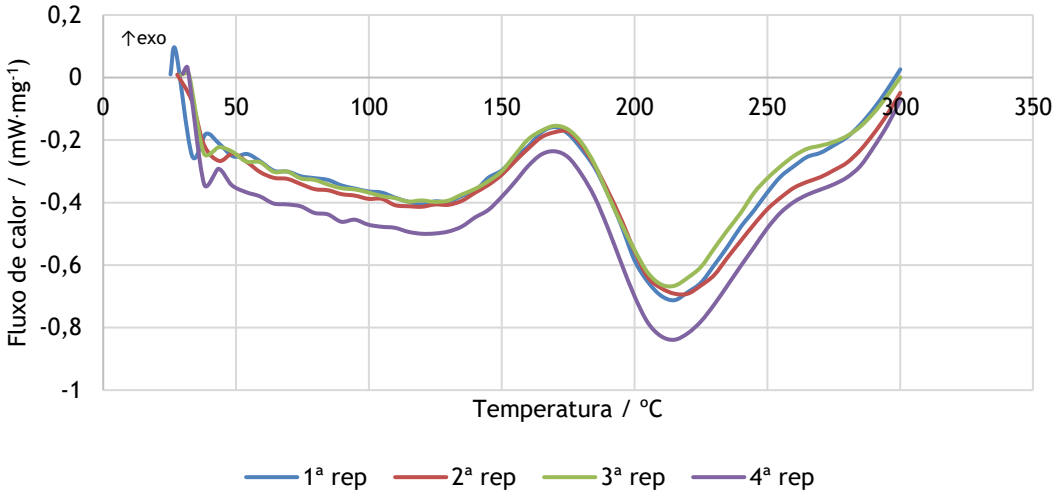


Figura 29 - Dados obtidos diretamente do DSC, para a análise da reprodutibilidade dos ensaios realizados.

Observando a *Figura 29*, verifica-se que independentemente do ensaio, as curvas obtidas exibem o mesmo comportamento, contudo é necessário calcular a entalpia do processo da cura da resina do papel impregnado. Para isso seguiu-se a metodologia desenvolvida e detalhada acima.

Começou-se por realizar uma interpolação dos valores obtidos pelo DSC, obtendo-se novas curvas com as mesmas temperaturas de amostragem, para que fosse possível comparar curvas de forma correta. Os termogramas obtidos encontram-se representados na *Figura 30*.

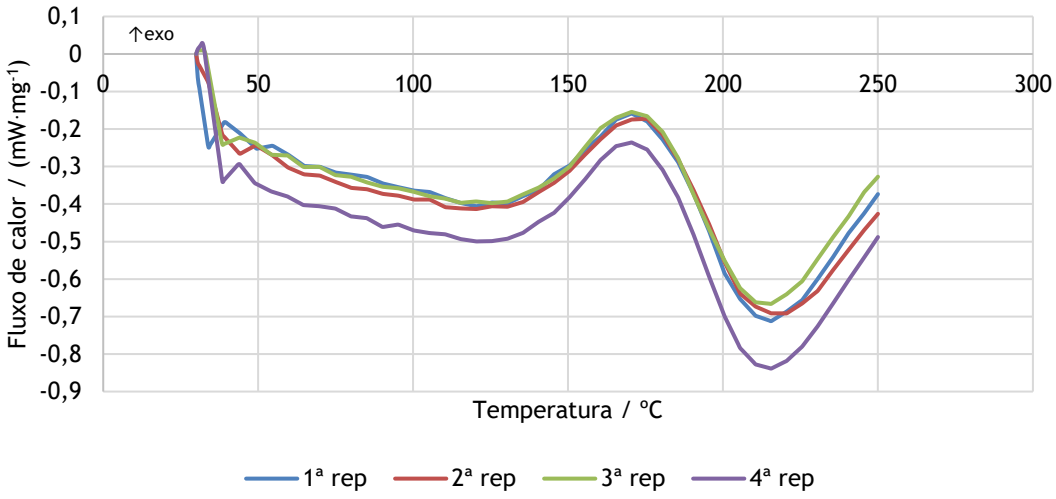


Figura 30 - Ajuste dos valores obtidos pela análise de DSC no estudo da reprodutibilidade.

Seguidamente, calculou-se a massa de kraft presente em cada amostra de papel e subtraiu-se a curva de kraft seco à de kraft impregnado, recorrendo à *Equação (4)*. As curvas características estão representadas na *Figura 31*.

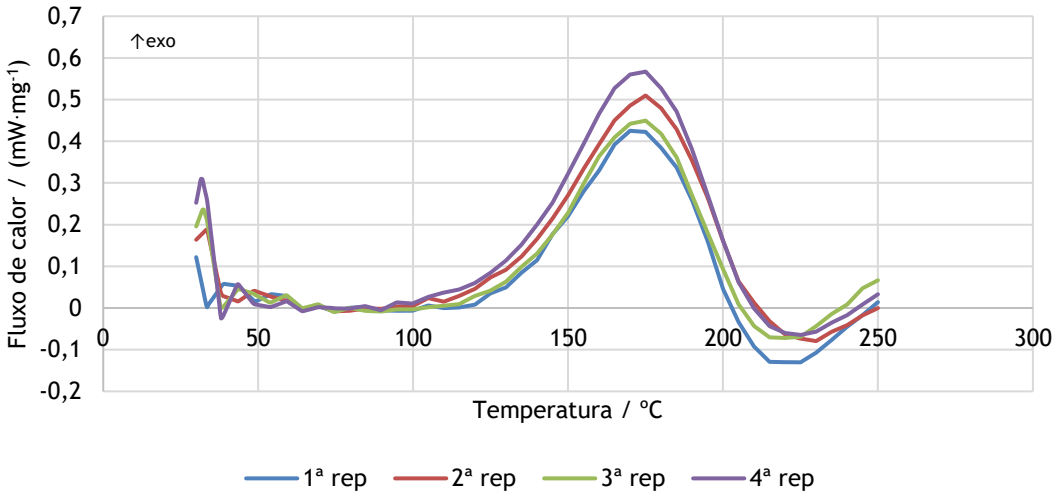


Figura 31 - Termogramas dos papéis analisados, descontando a presença de kraft seco, para o estudo da reprodutibilidade dos ensaios.

Posteriormente, é necessário retirar a água pré-existente e a água formada durante a reação de cura da resina. Assim sendo, calculou-se a massa de água presente em cada amostra de papel e libertada durante a reação, e recorreu-se à *Equação (5)* para obter os dados pretendidos. Os termogramas obtidos encontram-se na *Figura 32*.

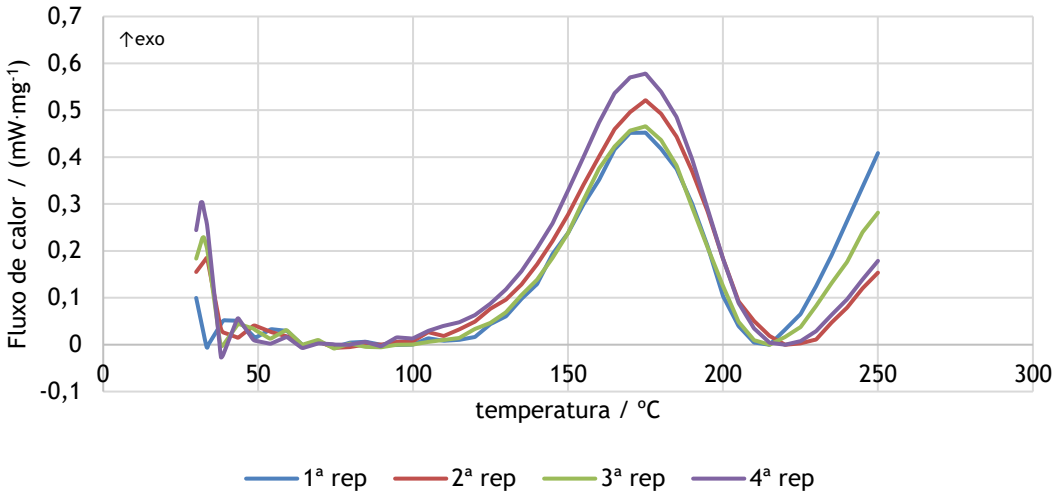


Figura 32 - Curvas características da resina impregnada nas amostras de papeis analisados.

A *Figura 32*, representa as curvas de DSC características da resina estudada, seguindo a metodologia desenvolvida.

Por fim, verifica-se que as curvas obtidas iniciam a 100 ºC e terminam por volta dos 220 ºC, tal como se verificou no teste preliminar apresentado na secção 4.1. Procedeu-se assim ao cálculo da área sob a curva, que representa a entalpia do processo de cura da resina, resultados representados na *Figura 33*.

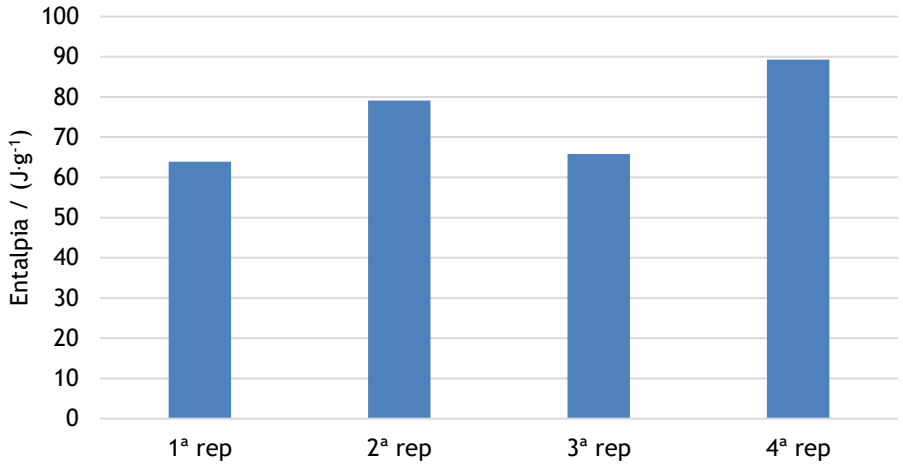


Figura 33 - Energia envolvida no processo de cura da resina, seguindo a metodologia desenvolvida.

Pela análise dos dados obtidos, verifica-se que há um desvio entre os valores calculados. Por outro lado, os valores obtidos são menores em comparação com o ensaio detalhado na secção 4.2, podendo estar relacionado com o facto do papel usado ter estado ao ar durante alguns dias. O valor médio da entalpia do processo de cura da resina fenólica 1P20, tendo em conta a análise de reprodutibilidade é de 74,5 $J \cdot g^{-1}$, sendo o desvio-padrão igual a 10,4 $J \cdot g^{-1}$.

4.3 Influência do envelhecimento do papel

À medida que o papel vai envelhecendo as suas propriedades vão se alterando e consequentemente a qualidade da resina também. Assim, é importante estudar a influência de certos parâmetros no envelhecimento do papel e observar possíveis alterações na cura da resina impregnada.

Realizaram-se dois estudos em separado, num colocaram-se as amostras em ambientes com diferentes humidades e no outro as amostras foram colocadas numa estufa a uma dada temperatura, fazendo-se variar o tempo em que estas permaneceram no seu interior. Por fim, realizaram-se análises em DSC das amostras de papel envelhecidas.

4.3.1 Efeito da humidade do ar no papel

A reação de cura da resina impregnada no papel depende de vários fatores, sendo um deles a quantidade de água presente no mesmo.

Assim, preparam-se três amostras de papel, que foram colocadas numa câmara climática durante 24 horas, à temperatura de 25 ºC e em ambientes com diferentes humidades relativas, de 45 %, 65 % e 90 %. Seguidamente, realizou-se a análise térmica em DSC das amostras preparadas.

Além disso, deixou-se o papel não envelhecido ao ar durante três semanas e voltou-se a colocar os papéis na câmara climática, nas mesmas condições referidas acima. Os parâmetros obtidos que caracterizam os papéis usados encontram-se presentes no *Anexo 2*.

Os dados obtidos diretamente do software de aquisição de dados do DSC, estão representados na *Figura 34*. Na legenda, as curvas representadas com (2) correspondem às amostras de papéis que estiveram mais três semanas expostas às condições atmosféricas.

Em todos os rearranjos feitos nas curvas que se seguem, aplicou-se a metodologia detalhada anteriormente (secção 4.1).

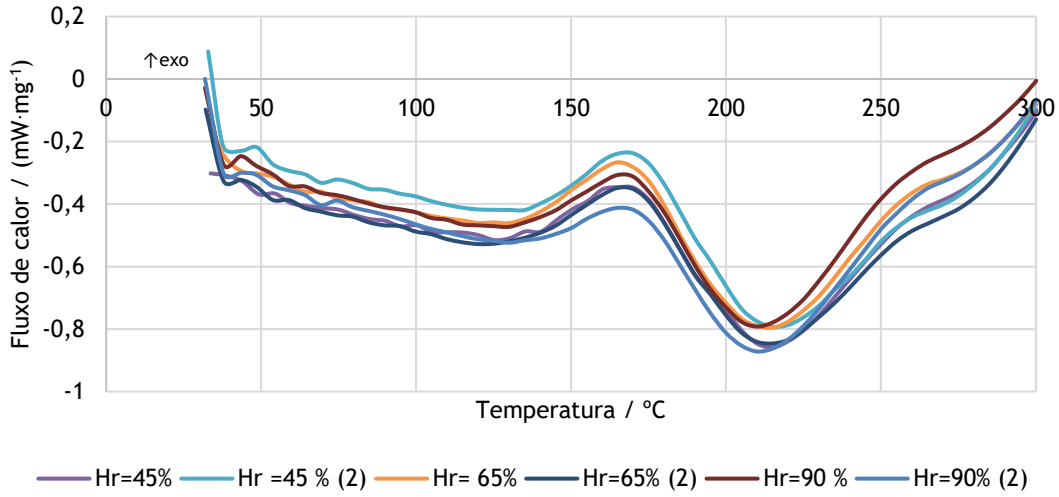


Figura 34 - Termogramas de DSC obtidos diretamente da análise de DSC para o estudo da influência da humidade do ar.

Tendo em conta as curvas obtidas, o próximo passo será então ajustar todos os dados à mesma temperatura, sendo que a gama de temperaturas definida começa a 30 ºC e termina a 250 ºC. Os termogramas obtidos seguindo este ajuste encontram-se representados na *Figura 35*.

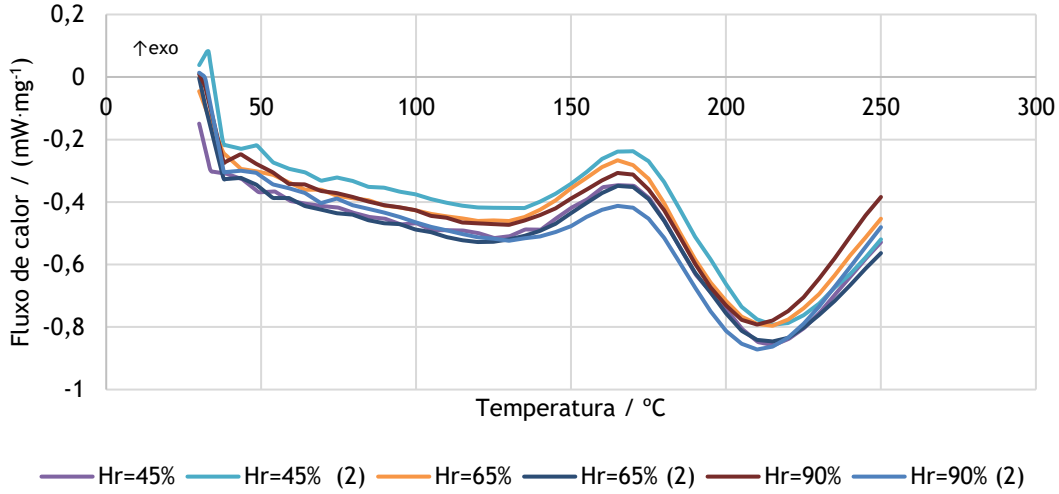


Figura 35 - Ajuste dos valores obtidos pela análise de DSC do estudo da influência da humidade do ar.

O próximo passo a seguir é eliminar a influência do kraft seco nas curvas representadas na *Figura 35*. Assim, foi calculada a razão de kraft seco presente nas amostras analisadas e posteriormente recorreu-se à *Equação (4)* para se obter os resultados pretendidos. Os termogramas obtidos recorrendo a essa análise encontram-se representados na *Figura 36*.

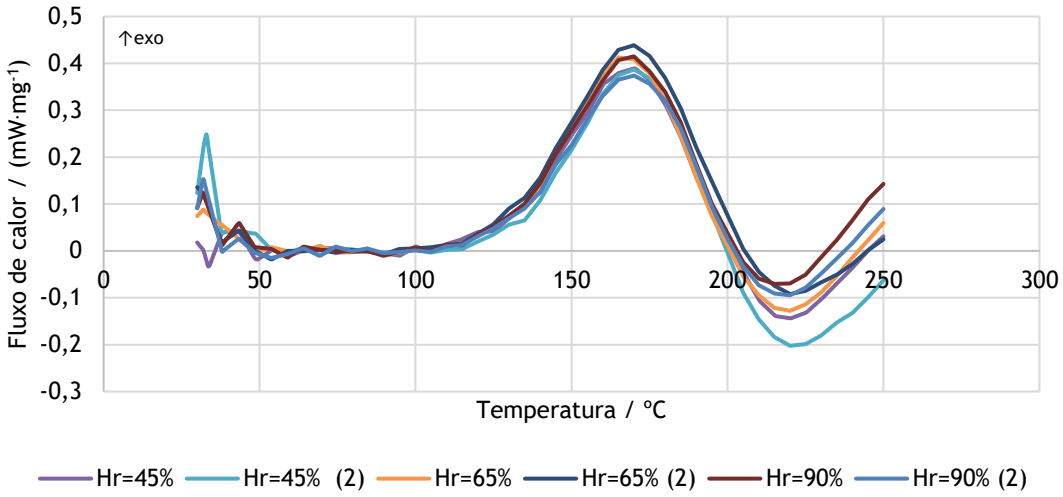


Figura 36 – Termogramas dos papéis analisados, descontando a presença de kraft seco.

Seguidamente, é necessário retirar a influência da água nas curvas obtidas. Para isso, calculou-se a quantidade de água presente em cada uma das amostras e libertada durante a reação, recorrendo à *Equação (5)*, para obter curvas características da resina impregnada. Assim, já estamos em condições para caracterizar a resina. Os termogramas característicos do processo de cura da resina encontram-se na *Figura 37*.

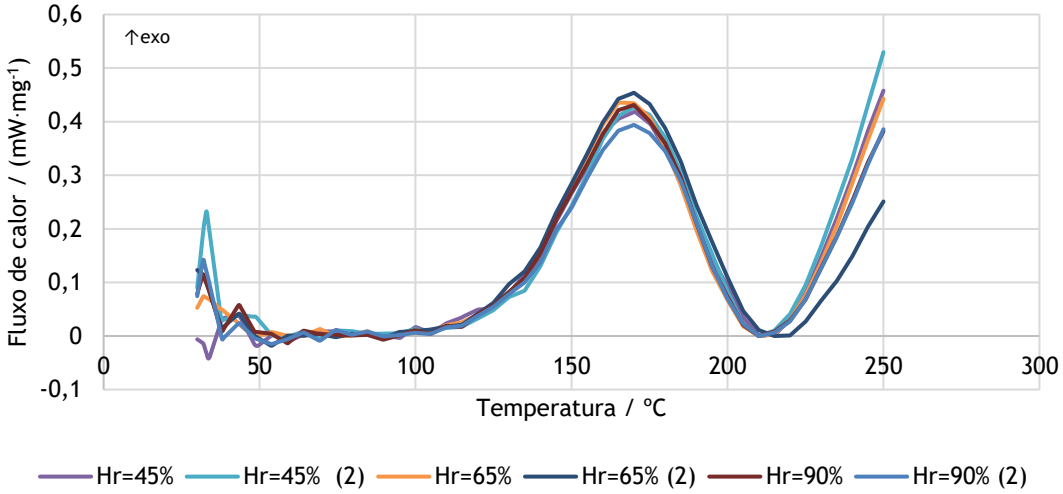


Figura 37 -Curvas características da resina impregnada nos papéis analisados, seguindo o método desenvolvido.

Analisando a curva representativa da resina em estudo, é possível verificar que o processo de cura da resina inicia-se nos 100 ºC e termina por volta dos 220 ºC, tal como se verificou nos estudos já realizados.

Posto isto, estamos em condições de calcular a entalpia do processo de cura da resina, valores esses representados na *Figura 38*.

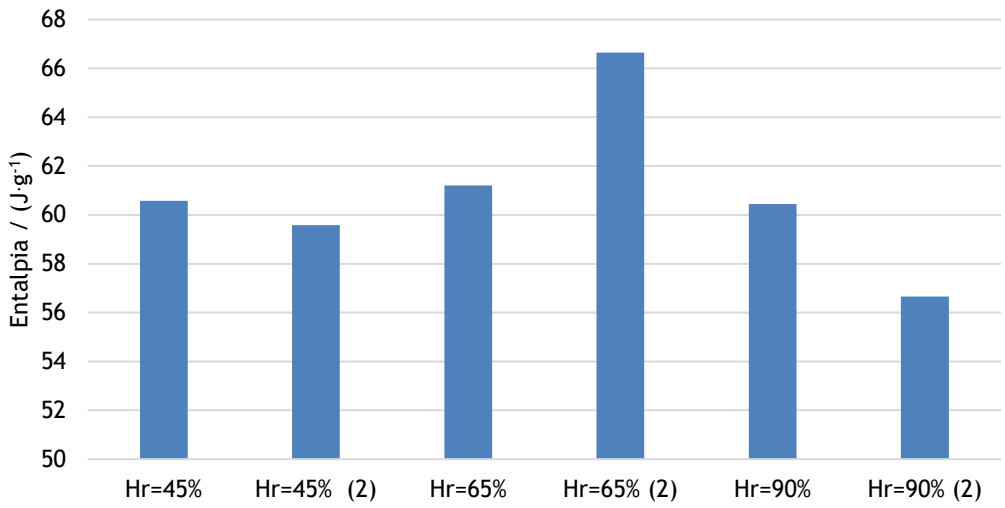


Figura 38 - Entalpia envolvida no processo de cura das resinas impregnadas nas amostras de papel analisadas.

A variação do teor de água do papel, causa alterações na reação de cura da resina, apresentando um valor máximo correspondente ao condicionamento a uma humidade relativa do ar de 65 %, 61,2 $J \cdot g^{-1}$ e 66,6 $J \cdot g^{-1}$, para o ensaio 1 e 2, respetivamente.

Com o aumento da humidade relativa do ar na câmara climática onde se colocou o papel (H_r=90 %), aumenta a quantidade de água presente no mesmo, aumentando a mobilidade da resina, esperando-se uma entalpia de cura menor. Por outro lado, a diminuição da humidade relativa do ar na câmara climática onde se colocou o papel (H_r=45 %), promove a vaporização da água, diminuindo a água presente no papel, pelo que a entalpia de reação envolvida no processo de cura também deveria ser menor.

Para humidades relativas de 45 % os resultados obtidos para o ensaio 1 e 2 são, 60,6 $J \cdot g^{-1}$ e 59,6 $J \cdot g^{-1}$, respetivamente. Para humidade relativa de 90 % os resultados são 60,4 $J \cdot g^{-1}$ e 56,7 $J \cdot g^{-1}$, respetivamente. Logo, independentemente da amostra a analisar, a quantidade de energia envolvida no processo de cura, pouco ou nada se altera. Esta análise leva-nos a concluir que este estudo de envelhecimento da resina foi pouco significativo e que o papel kraft impregnado com resina fenólica é pouco sensível a alterações do ambiente em que se encontra.

4.3.2 Efeito do envelhecimento acelerado

De forma a validar a metodologia desenvolvida neste projeto, provocou-se o envelhecimento do papel kraft impregnado (características apresentadas no *Anexo 2*), colocando-o numa estufa a uma determinada temperatura e durante um tempo pré-definido.

As temperaturas da estufa foram de 80 ºC, 90 ºC e 100 ºC, cujos tempos em que as amostras permaneceram no seu interior foram de 15, 30, 45 e 60 minutos. A gama de temperaturas em estudo encontra-se abaixo da temperatura de cura da resina, contudo muito próxima da temperatura de vaporização da água, pelo que durante a permanência dos papéis na estufa, ocorre vaporização parcial da água presente no papel.

Os dados obtidos diretamente da análise de DSC encontram-se nas *Figuras 39,* pelo que é necessário fazer uma análise detalhada de forma a caracterizar a qualidade da resina.

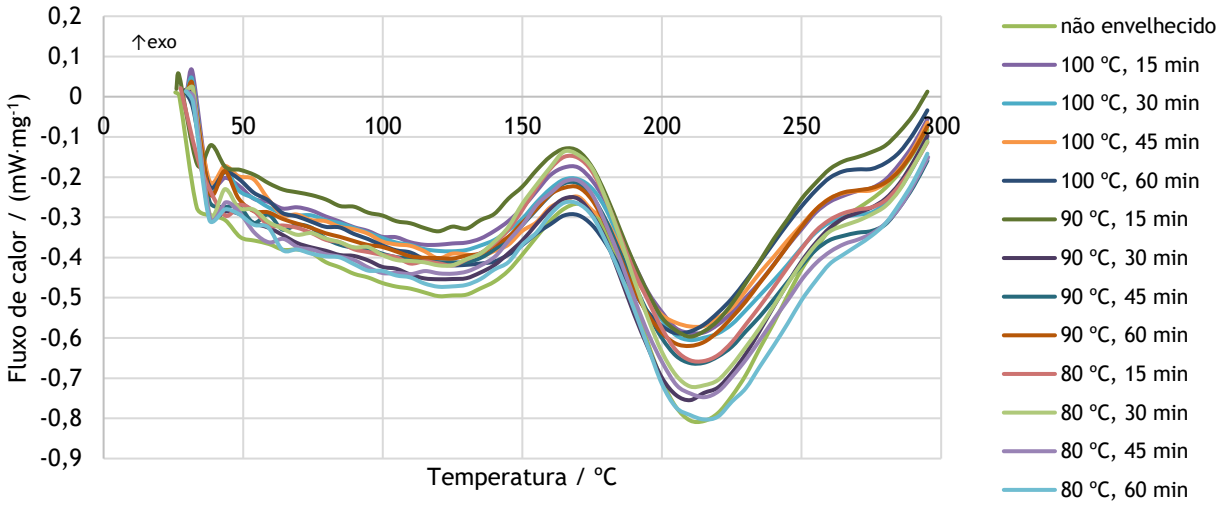


Figura 39 - Termogramas de DSC obtidos diretamente da análise de DSC para o estudo do envelhecimento acelerado.

Tal como nos ensaios anteriores, nestes também se procedeu à metodologia já desenvolvida, começando por ajustar os valores obtidos diretamente do DSC, para as mesmas temperaturas de amostragem, de forma a ser possível compará-los posteriormente. Os termogramas obtidos estão representados na *Figura 40*.

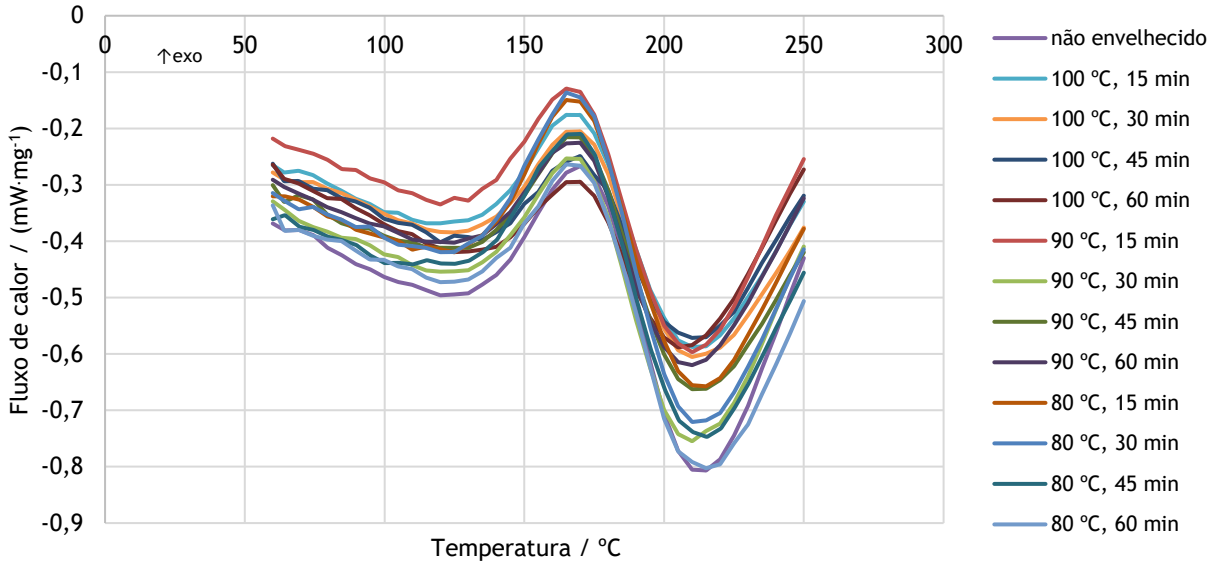


Figura 40 - Ajuste dos valores obtidos pela análise de DSC para o estudo do envelhecimento acelerado.

Segue-se a eliminação da influência do kraft nas curvas obtidas da análise de kraft impregnado. Calculando a razão entre as massas de kraft seco e de cada amostra analisada, e, posteriormente, recorrendo à *Equação (4)*, foi possível obter uma curva mais próxima da resina impregnada. Na *Figura 41* estão representadas as curvas das amostras analisadas, descontando o efeito do papel kraft.

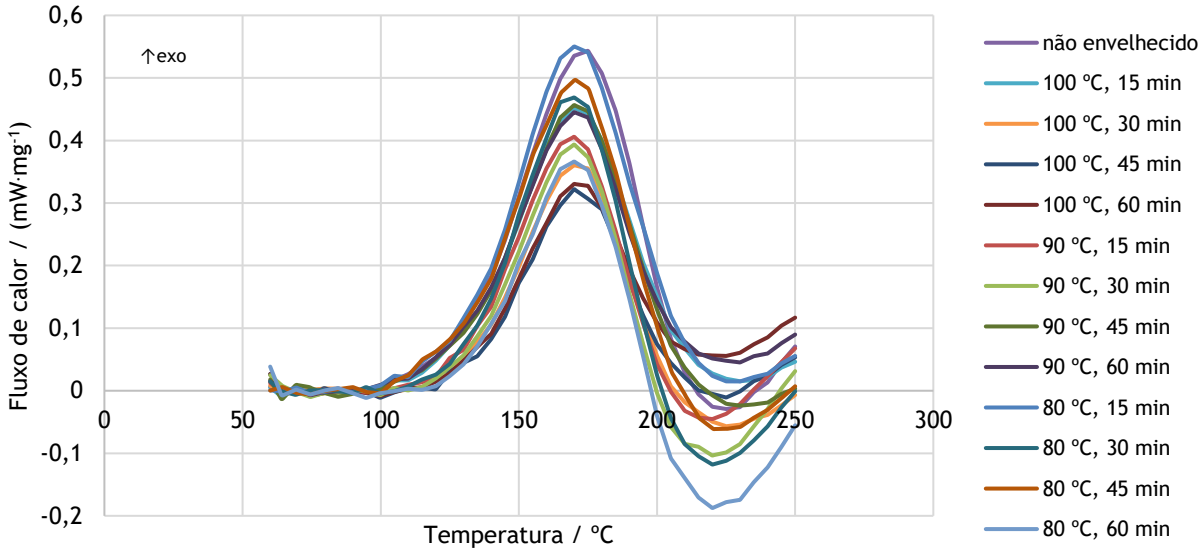


Figura 41 - Termogramas dos papéis analisados, descontando a presença de kraft seco.

De seguida, foi necessário eliminar a influência da água, na curva característica do processo de cura da resina. Determinou-se a massa de água presente em casa amostra de papel e libertada pela reação e recorrendo à *Equação (5)*, foi possível retirar o efeito da água.

Assim, as curvas características das resinas impregnadas nos papéis analisados, seguindo a metodologia desenvolvida, encontram-se representadas na *Figura 42*.

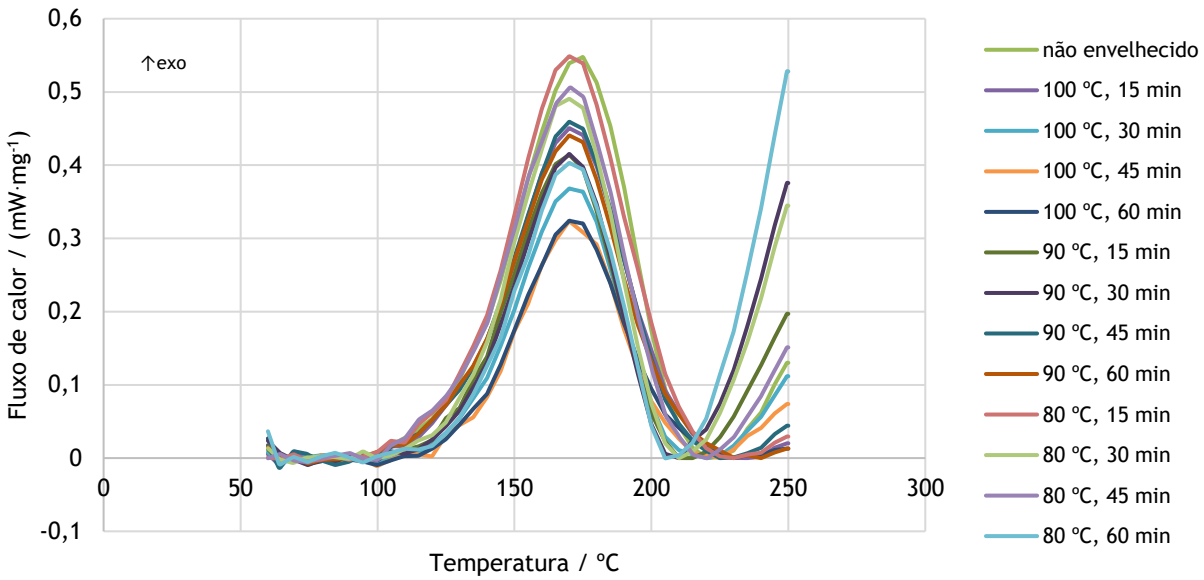


Figura 42 - Curvas características das resinas impregnadas, no estudo do envelhecimento acelerado.

Pela análise das curvas obtidas, verifica-se que a cura da resina se inicia a 100 ºC e termina entre os 200 ºC e 250 ºC, dependendo da amostra analisada. A temperatura máxima, correspondente à temperatura em que a velocidade de cura da resina é maior, verificada em todas as amostras envelhecidas, encontra-se a 170 ºC, tal como na amostra de papel não envelhecido.

Tendo em conta as curvas características da resina, calculou-se a entalpia do processo para cada amostra de papel analisada, valores esses apresentados na *Figura 43*.

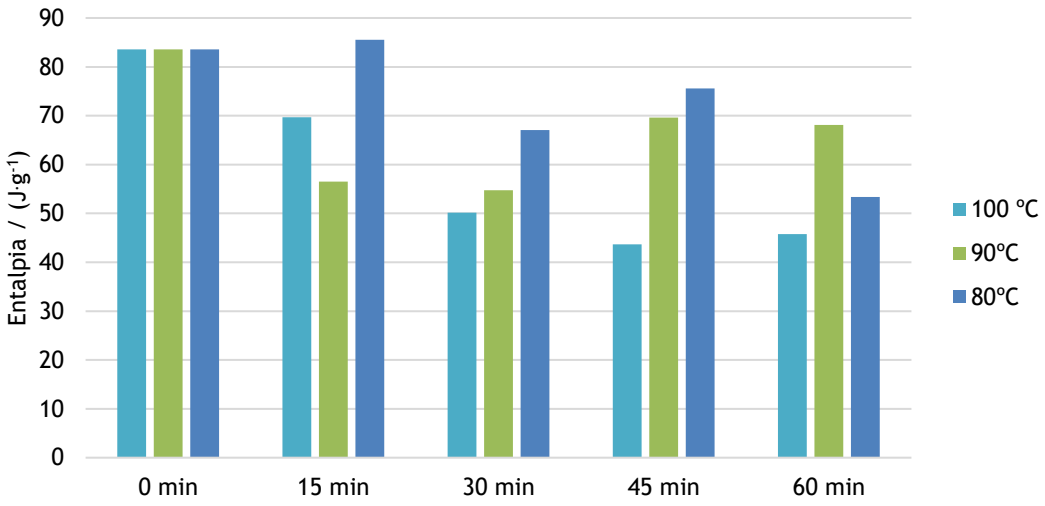


Figura 43 - Entalpia envolvida no processo de cura da resina em estudo.

O papel tem água na sua constituição, desta forma, à medida que colocamos o papel a envelhecer na estufa a 80 ºC, 90 ºC ou 100 ºC, estamos a promover a vaporização da água, logo a quantidade de água presente no papel é menor quando se realiza a análise de DSC. Tendo em conta que a água funciona como agente de mobilidade, a resina não flui tão facilmente pelo que se espera que entalpia da reação obtida pela análise térmica diminui com o aumento da temperatura. Por outro lado, uma maior temperatura na estufa promove o avanço da reação de cura, fazendo com que haja menos resina para reagir durante a análise de DSC.

Pela análise da *Figura 43*, verifica-se que, na maioria dos ensaios, a entalpia de reação nos papéis envelhecidos é inferior à do papel não envelhecido, o que já era de esperar. No entanto, não se observa uma diminuição da entalpia à medida que aumenta o tempo em que a amostra se encontra no interior da estufa. Podemos justificar o sucedido, pelo facto de ao retirar o papel da estufa e fazer medição de DSC, haver sempre água que é absorvida pelo papel durante o tempo em que este se encontra fora da estufa.

Por outro lado, analisando amostras colocadas o mesmo tempo dentro da estufa, mas a temperaturas diferentes, espera-se que quanto maior a temperatura dentro da estufa, mais água se irá evaporar. Assim, a entalpia da reação deverá ser menor para temperaturas maiores. Tendo em conta os dados obtidos, verifica-se em algumas amostras, mas não em todas.

A diferença das entalpias calculadas para os ensaios realizados não é muito significativa, levando a concluir, mais uma vez, que o papel kraft impregnado com resina fenólica, apresenta boa resistência a alterações nas condições onde se encontra.

4.4 Análise de papel kraft não envelhecido em cadinhos selados

A metodologia criada tem como objetivo a separação dos picos exotérmico e endotérmico, que se encontram sobrepostos quando se mede o fluxo de calor em DSC de uma amostra de papel kraft impregnado.

Recorrendo ao DSC do LEPABE, e de forma a verificar possíveis alterações, realizou-se um ensaio em DSC do papel impregnado em estudo, em cadinhos selados de aço. Na *Figura 44* está representado o termograma obtido.

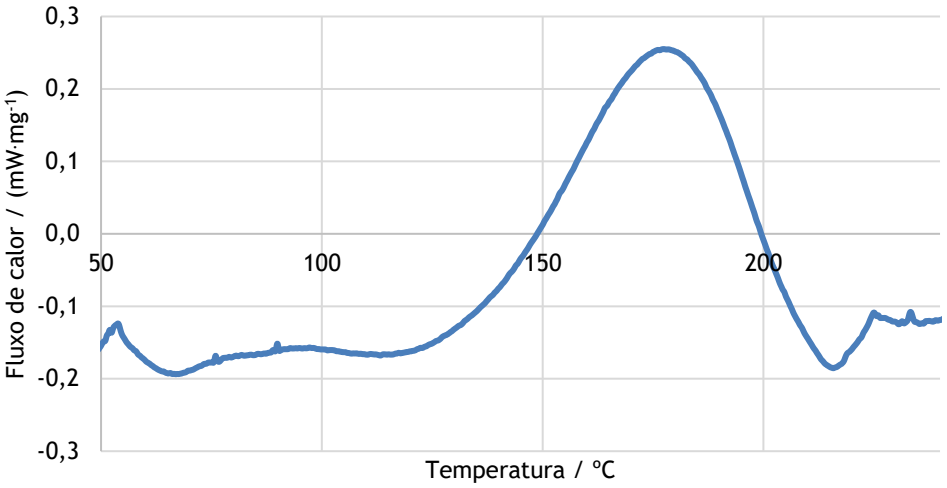


Figura 44 - Termograma obtido pela análise do papel kraft impregnado, recorrendo a cadinho selado.

Pela análise da *Figura 44*, verifica-se que o pico exotérmico, correspondente à reação de cura da resina, encontra-se isolado. Como já vimos anteriormente, o uso de cadinhos de alumínio com tampa perfurada, em DSC de alta pressão, não funciona para deslocar o pico da vaporização da água, porque o sistema é aberto e a água evapora na mesma. A solução para este problema passaria por usar cadinhos selados, que como já verificamos impede que a água se evapore do sistema, conseguindo isolar adequadamente o pico da reação de cura da resina.

O processo de cura da resina inicia-se a uma temperatura ligeiramente superior à considerada na metodologia criada previamente. Isto poderá estar relacionado com o facto de se estar a usar cadinhos de um material diferente. Na literatura a condutividade térmica do aço é menor do que a do alumínio, pelo que já era de esperar um atraso na temperatura inicial de cura da resina aquando da substituição de cadinhos de alumínio pelos de aço. Pelo mesmo motivo, a temperatura a que a velocidade da reação é máxima, temperatura do pico, descola-se para a direita, verificando-se uma temperatura de pico de cura de 177 ºC.

Posteriormente, procedeu-se ao cálculo da área sob a curva na gama de temperaturas correspondente ao processo de cura da resina, tendo-se obtido um valor de 55,2 $J \cdot g^{-1}$, relativo à entalpia do processo de cura.

A entalpia do processo de reação obtida pelo ensaio realizado em cadinho selado é inferior à obtida recorrendo à metodologia desenvolvida ao longo do projeto. Logo, leva-nos a concluir que a metodologia criada não calcula de forma adequada a entalpia do processo de cura. Assim, deve existir um melhoramento do método desenvolvido, tendo em conta que este ainda se encontra na fase inicial.

5 Conclusão

Na produção de termolaminados de alta pressão, na SURFORMA, é importante que a cura da resina se dê nas melhores condições, de forma a garantir a qualidade dos produtos industrializados.

Desta forma, a empresa adquiriu um DSC, com o objetivo de recorrer a esta técnica de análise térmica para caracterizar a cura das resinas. Assim, no decorrer deste projeto de dissertação procedeu-se ao desenvolvimento de uma metodologia para caracterização de papéis impregnados com resinas termoendurecíveis, centrando-se na caracterização da própria resina.

Os papéis usados para a formação de produtos da SURFORMA são essencialmente papel kraft impregnado com resina fenólica e papel decorativo e *overlay* impregnados com resina melamínica. Contudo, para este trabalho, optou-se por analisar o papel kraft para o desenvolvimento de uma metodologia, que posteriormente, poderá ser aplicada a qualquer papel impregnado utilizado na fábrica.

Começou-se por realizar ensaios de papéis retirados diretamente do armazém da fábrica, pelo que os papéis se encontravam em boas condições para serem usados como matérias-primas. Inicialmente realizaram-se ensaios do mesmo papel kraft, mas impregnado com duas resinas diferentes, pelo que se verificou que o comportamento da curva obtida era semelhante, apenas diferindo nos picos de temperatura, sendo que numa das resinas o processo exotérmico apresentava dois picos característicos.

O problema colocado na análise de papéis impregnados usando a técnica de DSC é a sobreposição do pico exotérmico de cura da resina com o pico endotérmico correspondente à vaporização da água. Assim e desenvolvendo uma metodologia de análise, foi possível isolar o pico exotérmico de cura. Para tal, foi necessário descontar a influência do papel kraft seco e da água formada durante a reação química, nas curvas obtidas para as amostras de papel impregnado. Verificou-se que o processo de cura da resina inicia a 100 ºC e termina por volta dos 200 ºC, pelo que estas temperaturas podem variar, dependendo das condições de ensaios utilizadas, como a velocidade de aquecimento.

De forma a comprovar a metodologia desenvolvida, realizou-se um estudo do envelhecimento do papel, verificando-se pequenas alterações nas curvas obtidas bem como nos valores calculados da entalpia do processo de cura da resina termoendurecível. Esta análise leva a concluir que o papel kraft impregnado é bastante resistente a alterações das condições ambientais onde se encontra armazenado.

Pelas análises realizadas, o DSC de alta pressão usado não permite isolar o pico da reação química, sendo necessário rearranjo dos termogramas para uma possível análise da resina. Assim sendo, conclui-se que este equipamento não permite deslocar o pico da evaporação da água para temperaturas maiores, visto que o sistema é aberto e a água evapora. No entanto, usando a metodologia desenvolvida é possível chegar à curva característica da resina.

Como análise adicional, decidiu-se realizar um ensaio do papel kraft não envelhecido recorrendo ao DSC do LEPABE, mas em cadinhos selados. Neste ensaio, verificou-se uma curva em que o pico exotérmico se encontrava isolado, pelo que não foi necessário descontar a curva de kraft seco, nem a da água. Neste ensaio o valor da entalpia do processo de cura da resina é inferior ao calculado pela metodologia criada na análise em cadinhos com tampa, levando-nos a concluir que deve ser feito um estudo mais detalhado para afinar pequenas lacunas existentes na metodologia desenvolvida.

Podemos concluir que a análise de papéis impregnados recorrendo a um DSC de alta pressão poderá ser considerada uma boa técnica, devendo ser encarado como um trabalho em fase inicial, que poderá sofrer alterações de forma a se tornar definitiva.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

O objetivo principal do trabalho desenvolvido foi a criação de uma metodologia para facilitar a caracterização dos papéis impregnados usados como matéria-prima na produção de termolaminados de alta pressão. Para tal recorreu-se à técnica de análise térmica de DSC para se estudar a reação de cura da resina impregnada.

A metodologia desenvolvida permite analisar resinas termoendurecíveis, usadas na SURFOMA, tal como resina fenol-formaldeído, pelo que o objetivo do projeto foi atingido.

6.2 Limitações e Trabalhos Futuros

Durante a realização desta dissertação, a principal limitação enfrentada foi a necessidade de renovar a garrafa do gás de N_2 ao fim de 10 ensaios realizados, o que provocou algumas paragens na parte prática do projeto.

Para além disso os conhecimentos do estudo de papéis impregnados usando a técnica de DSC são escassos pelo que foi necessário experimentar várias análises dos termogramas até que fosse encontrada uma hipótese coerente com o processo de cura das resinas em estudo. Um dos principais obstáculos era conseguir isolar o processo de reação de cura da resina do pico de vaporização da água formada ao longo da reação.

Quanto a trabalhos futuros é importante ter em conta que, apesar de todo o trabalho desenvolvido ao longo destes meses, a caracterização de papéis impregnados usando DSC, deve ser entendido como um trabalho em fase inicial, pelo que deverá sofrer alterações de modo a tornar a metodologia definitiva. Assim sugere-se a determinação do teor de água presente em cada amostra de papel a analisar, bem como testar outros tipos de papéis impregnados com outras resinas, para se verificar se o tratamento de dados realizados se aplica a outros materiais.

6.3 Apreciação Final

A realização do trabalho desenvolvido permitiu a aquisição de novos conhecimentos e conceitos na área dos termolaminados de alta pressão, mais especificamente no comportamento da resina durante a prensagem dos papéis impregnados, bem como contactar diretamente com a área e indústria de laminados e compactos decorativos.

Apesar de não ter tido um contacto direto com a linha de produção diária de laminados da empresa, tive uma pequena experiência no laboratório de I&D em que existia uma prensa piloto e por vezes assisti à realização de prensagens pequenas. Desta forma, consegui ter uma ideia de como funcionaria todo o processo de produção nas prensas industriais para a criação de um produto final.

De uma forma geral, a realização desta dissertação em ambiente empresarial foi bastante produtiva a nível pessoal, permitindo um maior desenvolvimento a nível de responsabilidade, autonomia e capacidade de lidar com situações inesperadas. A nível profissional foi extremamente útil pelo contacto com o mundo da indústria e por poder aplicar conhecimentos adquiridos ao longo do meu percurso académico, bem como captar mais conhecimentos na área de estudo do projeto.

7 Referências

Bernal, C., Couto, A.B., Breviglieri, S.T., Carvalheiro, E.T.G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais – DSC. *Quim. Nova*, **25**, 849-855 (2002).

Carvalho, L., Magalhães, F., Ferra, J. Formaldehyde Emissions from Wood-based Panels-Testing Methods and Industrial Perspectives. *In Chemistry Applications and Role in Polymerization*, Nova Science Publisher, In., Hauppauge, New York, 2012.

Chartoff, R.P., Sircar, A.K. Thermal Analysis of Polymers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2005.

Cruz, C., Olsen, R. HPL: Compendium. *International Committee of the Decorative Laminates*, Bruxelas, Bélgica, 2020.

DFI-Geisler A/S. Compact laminate. 2021. https://www.dfi-geisler.com/en/kompaktlaminat/ (acedido em 19 de fevereiro de 2021).

Figueiredo, A., Evtuguin, D., Monteiro, J., Cardoso, E., Mena, P., Cruz, P. Structure-Surface Property Relationships of Kraft Papers: Implication on Impregnation with Phenol-Formaldehyde Resin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **50**, 2883-2890 (2011).

Fink, J. K. Reactive Polymers: Fundamentals and Applications. *Elsevier*, 2018.

Ghorbani, M., Liebner, F., Herwijnen, H.W.G., Pfungen, L., Krahofer, M., Budjav, E., Konnerth, J. Lignin Phenol Formaldehyde Resoles: The impact of Lignin Type on Adhesive Properties. BioResources, **11**, 6724-6741 (2016).

Guo, Q. Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing. *John Wiley and Sons, New Jersey*, 2016.

Harvey, J., Saadatkhah, N., Dumont-Vandewinkel, G., Ackermann, S. L. G., Patience, G. S. Experimental methods in chemical engineering differential scanning calorimetry – DSC. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **96**, 2518-2525 (2018).

Henriques, A., Coelho, C., Ferra, J.M., Martins, J. M., Magalhães, F. D., Carvalho, L. 1. Introduction of advanced functionalities in laminates for wood-based panels: surface

quality evaluation. *Wood composites: Materials, manufacturing, and engineering*, 1-32, 2017.

Kalantarian, R., Montazeri, N., Zeydi, M. M., Hatam, A., Pizzi, A. Melamine-formaldehyde curing acceleration by TiO_2 - based silver-white pigments catalysis. *European Journal of Wood and Wood Products*, 2021.

Kałędkowski, B., Hetper, J. Synthesis of phenol–formaldehyde resole resins in the presence of tetraalkylammonium hydroxides as catalysts. *Polymer*, **41**, 1679-1684 (2000).

Kandelbauer, A., Wuzella, G., Mahendran, A., Taudes, I., Widsten, P. Using Isoconversional Kinetic Analysis of Liquid Melamine–Formaldehyde Resin Curing to Predict Laminate Surface Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, **113**, 2649–2660 (2009).

Keeling, R. J. Laminated Materials, Plastic. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2000.

Kloeser, L., Kües, U., Schöpper, C., Hosseinkhani, H., Schütze, S., Dantz, S., Malik, I., Vos, H., Bartholme, M., Müller, C., Polle, A., Kharazipour, A. 15. Panel Boards and Conventional Adhesives. *Wood Production, Wood Technology, and Biotechnological Impacts*, 297-346, 2007.

Leng, Y. Thermal Analysis. *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Method*, 2013.

MBPAPERS. *Laminate Industry (Overlay)*. 2021. http://www.mbpapers.com/es/productos/laminate-industry-overlay/ (acedido em 19 de fevereiro de 2021).

Menczel, J., Prime, R. Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications. *John Wiley and Sons*, 2009.

Merline, D.J., Vukusic, S., Abdala, A.A. Melamine formaldehyde: curing studies and reaction mechanism. *Polymer Journal*, **45**, 413-419 (2013).

Micromeritics Instrument Corporation. *Thermal Analysis*. 2021. https://www.micromeritics.com/particle-testing/analytical-testing/thermal-analysis/ (acedido em 20 de março de 2021)

NETZSCH. DSC 204 HP Phoenix® - DSC de alta-pressão. https://www.netzsch-thermal-analysis.com/br/produtos-solucoes/calorimetria-exploratoria-diferencial/dsc-204-hp-phoenix/# (acedido em 3 de maio de 2021)

Pandita, S., Wang, L., Mahendran, R., Machavaram, V., Irfan, M., Harris, D., Fernando, G. Simultaneous DSC-FTIR spectroscopy: Comparison of cross-linking kinetics of an epoxy/amine resin system. *Thermochim Acta*, **543**, 9–17 (2012).

Park, B., Riedl, B., Kim, Y. S., So, W. T. Effect of Synthesis Parameters on Thermal Behavior of Phenol–Formaldehyde Resol Resin. *Journal of Applied Polymer Science*, **83**, 1415-1424 (2002).

Reis, A.B., Yoshuda, C. MP, Reis, A.P. C, Franco, T. T. Application of chitosan emulsion as a coating on Kraft paper. *Polym Int*, **60**, 963-969 (2011).

Seidl, R., Weiss, S., Zikulning-Rusch, E. M. Response surface optimization for improving the processing behavior of melamine formaldehyde impregnation resins. *Journal of Applied Polymer Science*, **138**, 1-17 (2021).

Anexo 1 - Folha de especificação da resina fenólica de base formaldeído 1P20

2021-04-29 16:02:30

LABORATÓRIO QUALIDADE QUÍMICOS
Boletim de Análise

Boletim No. : 152790592602
Data: 2021-04-26 10:12:15
Artigo: QQL0100541 R PF EUR 1P20
Data Amostra: 2021-04-26 10:12:32
Emitido por : Eunice Rodrigues dos Santos
Em : 2021-04-27 13:44:55

Tipo de Análise : Inspecção a tanques de resinas

Tanque: 871

Caracteristica	Método	Unidade	Especificação		Valor
C - Cliente					
pH	I-05-002		8.00	8.60	8.13
Viscosidade	I-05-003	s	16.0	24.0	19.0
Tempo de Gelificação (121	I-03-006	min	15.00	25.00	0.00
Teor em Sólidos (2g;2h;135ºC)	I-03-016	%	62.0	64.0	62.5
Aspecto					Limpido, Castanho Amarelado
Tolerância à Agua	I-03-001	%	120	180	160
M - Cliente indicativa					
Densidade	I-05-001		1.2000	1.2200	1.2040
Teor em Formaldeído Livre	I-03-009	%	0.00	5.00	0.56
Teor em Fenol Livre (por GC)	I-03-003	%	0.00	7.00	2.91

Observações:
III-02-024 Ed 3 Rev 3 22-12-03

Mod. QD040/0

JCL-JCL-09/02

Anexo 2 – Características dos papéis usados na análise do estudo do envelhecimento

Tabela 3 - Parâmetros característicos dos papéis analisados no estudo do efeito da humidade.

Amostra	RC %	VC%	flow %
1º Ensaio	32,6	9,2	4,6
2ª Ensaio	33,1	8,9	4,4

Tabela 4 - Parâmetros característicos dos papéis analisados no estudo do envelhecimento acelerado.

RC %	VC%	flow %
35,9	11,6	5,9