

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Desenvolvimento de uma resina ureia-
formaldeído de baixa emissão de formaldeído
fortificada com melamina***

Tese de Mestrado

de

Nádia Tatiana Neto de Paiva

Desenvolvida no âmbito da disciplina de Dissertação

realizado em

EuroResinas - Indústrias Químicas S.A.



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Orientador na FEUP: Prof. Fernão D. Magalhães

Orientador na EuroResinas - Indústrias Químicas S.A.: Engenheiro João M. Ferra

Departamento de Engenharia Química

Julho de 2010

Agradecimentos

O desenvolvimento deste projecto só foi possível com o apoio de diversas pessoas e instituições, tais como FEUP, ARCP e a EuroResinas, que contribuíram directa e indirectamente para a boa execução do mesmo.

Os meus agradecimentos vão em primeiro lugar para ambos os orientadores, tanto académico, Professor Fernão D. Magalhães, como empresarial, Eng.º João Ferra, por toda a disponibilidade e apoio principalmente na altura em que dúvidas e obstáculos surgiam na realização do projecto.

Ao Professor Jorge Martins e à Professora Luísa Carvalho por todo o conhecimento e disponibilidade transmitidos ao longo do projecto.

Ao Doutor Paulo Ribeiro Cruz por todo o conhecimento, disponibilidade e incentivo demonstrados, bem como por todos os desafios lançados que permitiram um crescimento pessoal e intelectual imenso.

Ao Nuno Costa e à Ana Henriques por toda a ajuda, disponibilidade, conhecimento e espírito de equipa revelados ao longo do projecto, que permitiu a realização do trabalho laboratorial num ambiente excepcional.

À Daniela Martins pela disponibilidade e acompanhamento mostradas ao longo do projecto.

Um agradecimento ao Eng.º João Pereira, pela ajuda nas análises realizadas no ESTV-DEMad Viseu.

Por último um agradecimento muito especial aos meus pais, irmão e amigos próximos, por toda a paciência, suporte e ânimo transmitidos ao longo destes cinco anos de curso, principalmente nestes cinco meses finais.

Resumo

As preocupações actuais em torno dos malefícios do formaldeído para a saúde humana tornaram as legislações cada vez mais apertadas no que toca às emissões do mesmo por parte de produtos usados em edifícios (construção e mobiliário). Este facto levou a indústria de adesivos para produtos derivados de madeira a implementar novas soluções e mecanismos de modo a diminuir significativamente a emissão de formaldeído dos seus produtos.

Sendo a EuroResinas - Indústrias Químicas S.A. a principal produtora de resinas para produtos derivados de madeira em Portugal, esta empresa tem vindo a desenvolver, desde finais do ano transacto, uma nova metodologia que permita a síntese de uma resina ureia-formaldeído com baixa emissão de formaldeído, mediante a incorporação de melamina na sua formulação. A introdução deste composto permite não só um maior consumo do formaldeído presente numa resina ureia-formaldeído convencional como a formação de ligações mais estáveis, diminuindo desta forma a quantidade de formaldeído emitida. Deste modo, o objectivo do presente projecto consiste no desenvolvimento de uma estratégia inovadora para sintetizar esta tipologia de resina, com um bom desempenho no que toca a resistências mecânicas e emissões de formaldeído.

Ao longo do projecto foram sintetizadas várias resinas ureia-formaldeído com incorporação de melamina utilizando diferentes metodologias, sendo estas caracterizadas por Cromatografia por Permeação em Gel (GPC) e por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC). Foram também produzidos painéis de aglomerados de madeira com as resinas previamente sintetizadas, sendo posteriormente submetidos a uma grande variedade de testes para avaliar as suas propriedades físico-mecânicas e nível de emissão de formaldeído.

Os bons resultados obtidos com a última formulação testada indicam que a procura do processo óptimo para síntese deste tipo de resinas poderá ser concluída num futuro próximo

Palavras-Chave: Resinas ureia-formaldeído; Resinas melamina-ureia-formaldeído; Cromatografia por permeação em gel; Cromatografia líquida de alta eficiência; Painéis de aglomerados de madeira.

Abstract

The current concerns about the dangers of formaldehyde to human health have made the laws tighter with respect to its emissions from housing use products (construction and furniture). Therefore, the wood based products industry has to implement new solutions to decrease the formaldehyde release from its adhesives.

Since EuroResinas - Indústrias Químicas SA is the leading producer of adhesive resins for wood products in Portugal. This company has been developing, since late last year, a new methodology for the synthesis of a urea-formaldehyde resin with low formaldehyde emissions, by incorporating melamine in its formulation. The introduction of this compound allows a greater consumption of the formaldehyde present in a conventional urea formaldehyde resin as well as more stable linkages, reducing the amount of formaldehyde emitted. The purpose of the current project was to develop an improved strategy for synthesizing this type of resin, with good performance in terms of mechanical resistance and formaldehyde emissions.

Throughout the project several urea-formaldehyde resins fortified with melamine were synthesized using different methodologies, and characterized using Gel Permeation Chromatography (GPC) and High Performance Liquid Chromatography (HPLC). Wood-based panels were also produced with the previously synthesized resins, and then subjected to a variety of tests to evaluate their physical-mechanical properties and formaldehyde emission levels.

The good results obtained with the final formulation tested indicate that the search for the optimal process may be finished soon.

Keywords: Urea-formaldehyde resins; Melamine-urea-formaldehyde resins; Gel Permeation Chromatography; High Performance Liquid Chromatography; Wood based panels.

Índice

Índice.....	i
Índice de figuras	iii
Índice de tabelas	iv
Notação e Glossário.....	v
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto	1
1.2 Contributos do Trabalho	3
1.3 Organização da Tese.....	3
2 Estado da Arte	5
2.1 Resinas UF	5
2.2 Resinas Mel-UF.....	6
3 Descrição Técnica.....	9
3.1 Processo de Produção de uma Resina UF	9
3.1.1 Processo em meio alcalino-ácido	9
3.1.2 Processo em meio extremamente ácido	10
3.1.3 Síntese de resinas em laboratório.....	11
3.2 Análises Físico-Químicas	12
3.2.1 <i>Gel Permeation Chromatography / Size Exclusion Chromatography (GPC/SEC)</i>	13
3.2.2 <i>High Performance Liquid Chromatography (HPLC)</i>	15
3.3 Produção de Painéis de Aglomerado de Partículas de Madeira.....	16
3.3.1 Encolagem das Partículas de Madeira	17
3.3.2 Prensagem das Partículas de Madeira	18
3.4 Caracterização Físico-Mecânica dos painéis	18
3.4.1 Determinação da Massa Volúmica	18
3.4.2 Determinação da Resistência à Tracção Perpendicular às Faces da Placa de Madeira	19
3.4.3 Determinação do Inchamento em Espessura após Imersão em Água.....	19
3.4.4 Determinação do Teor em Água	20

3.4.5	Determinação do Teor em Formaldeído.....	20
4	Discussão de Resultados	21
4.1	Protocolo 1 - Adição da melamina na fase ácida	21
4.1.1	Produção e caracterização de Resinas	21
4.1.2	Produção e avaliação de painéis.....	24
4.2	Protocolo 2 - Adição da melamina na fase básica	25
4.2.1	Produção e caracterização de Resinas	25
4.2.2.	Produção e avaliação de painéis	28
4.3	Protocolo 3 - Efeito da melamina como agente neutralizante	29
4.3.1	Produção e caracterização de Resinas	29
4.3.2	Produção e avaliação de painéis.....	31
4.4	Protocolo 4 - Adição da melamina em meio neutro ou “fracamente”ácido	31
4.4.1	Produção e caracterização de Resinas	31
4.4.2	Produção e avaliação de painéis.....	34
4.5	Protocolo 5 - Adição da melamina em meio ácido	35
4.5.1	Produção e caracterização de Resinas	35
4.5.2	Produção e avaliação de painéis.....	37
4.6	Comparação entre uma resina do projecto e resinas da concorrência	38
4.7	Estudo da evolução da distribuição dos pesos moleculares de uma resina ao longo da sua síntese.....	41
5	Conclusões.....	43
6	Avaliação do trabalho realizado.....	45
6.1	Objectivos Realizados	45
6.2	Outros Trabalhos Realizados	46
6.3	Limitações e Trabalho Futuro	46
6.4	Apreciação final	46
	Referências.....	47

Índice de figuras

Figura 3.1 Formação de metilolureias por adição de formaldeído à ureia (adaptado de Ferra et al. (2010))	9
Figura 3.2 Condensação das metilolureias e da ureia para formar pontes éter de metileno e metileno (adaptado de Ferra et al. (2010)).....	10
Figura 3.3 Equipamento para síntese de resinas: a) reactor laboratorial; b) viscosímetro de Brookfield; e c) medidor de pH	12
Figura 3.4 Equipamento de GPC/SEC.....	14
Figura 3.5 Equipamento de HPLC	15
Figura 3.6 Painéis de aglomerado de madeira	16
Figura 3.7 Encoladora piloto.....	17
Figura 3.8 Prensa de pratos quentes	18
Figura 4.1 Distribuição dos pesos moleculares das resinas do protocolo 1	23
Figura 4.2 Distribuição da quantidade de ureia e metilolureias das resinas do protocolo 1 ..	24
Figura 4.3 Distribuição dos pesos moleculares das resinas do protocolo 2	27
Figura 4.4 Distribuição da quantidade de ureia e metilolureias do protocolo 2	27
Figura 4.5 Distribuição dos pesos moleculares da resina do protocolo 3.....	30
Figura 4.6 Distribuição dos pesos moleculares das resinas do protocolo 4	33
Figura 4.7 Distribuição da quantidade de ureia e metilolureias do protocolo 4	34
Figura 4.8 Distribuição dos pesos moleculares das resinas do protocolo 5	36
Figura 4.9 Distribuição da quantidade de ureia e metilolureias do protocolo 5	37
Figura 4.10 Distribuição dos pesos moleculares das resinas	39
Figura 4.11 Distribuição da quantidade de ureia e metilolureias	39
Figura 4.12 Monitorização da resina 3FO4 4.06 por GPC/SEC	42

Índice de tabelas

Tabela 4.1 Variáveis de processo e características das resinas do protocolo 1	22
Tabela 4.2 Variáveis de processo e características das resinas do protocolo 1	22
Tabela 4.3 Propriedades físico-mecânicas dos painéis das resinas do protocolo 1	25
Tabela 4.4 Variáveis de processo e características das resinas do protocolo 2	26
Tabela 4.5 Propriedades físico-mecânicas dos painéis das resinas do protocolo 2	28
Tabela 4.6 Variáveis de processo e características das resinas do protocolo 3	29
Tabela 4.7 Distribuição da quantidade de ureia e metilolureias do protocolo 3.....	30
Tabela 4.8 Propriedades físico-mecânicas dos painéis da resina do protocolo 3	31
Tabela 4.9 Variáveis do processo e características das resinas do protocolo 4	32
Tabela 4.10 Propriedades físico-mecânicas dos painéis das resinas do protocolo 4.....	35
Tabela 4.11 Variáveis do projecto e características das resinas do protocolo 5.....	36
Tabela 4.12 Propriedades físico-mecânicas dos painéis das resinas do protocolo 5.....	38
Tabela 4.13 Propriedades físico-mecânicas dos painéis	40
Tabela 4.14 Identificação das diferentes fases durante a síntese	41
Tabela A.1 Propriedades físico-mecânicas dos painéis produzido no protocolo 1 a 150 s	49
Tabela A.2 Propriedades físico-mecânicas dos painéis produzidos no protocolo 2 a 150 s	50
Tabela A.3 Propriedades físico-mecânicas dos painéis produzidos no protocolo 3 a 150 s	51
Tabela A.4 Propriedades físico-mecânicas dos painéis produzidos no protocolo 4 a 150 s	52
Tabela A.5 Propriedades físico-mecânicas dos painéis produzidos no protocolo 5 a 150 s	53
Tabela A.6 Propriedades físico-mecânicas dos painéis produzidos para resinas da concorrência a 150 s	54

Notação e Glossário

Lista de Siglas

ACN	Acetonitrilo
ARCP	Associação de Rede de Competência em Polímeros
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsufóxido
ESTV-DEMad	Escola Superior de Tecnologia de Viseu - Departamento de Engenharia das Madeiras
Fa	Formaldeído
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
GPC	<i>Gel Permeation Chromatography</i> - Cromatografia por permeação em gel
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> - Cromatografia líquida de alta eficiência
MDF	<i>Medium-Density Fiberboard</i> - Partículas de média densidade
OSB	<i>Oriented Strand Board</i> - Fibras longas e orientadas
PB	<i>Particle-board</i> - Aglomerado de partículas
Resinas Mel-UF	Resinas de ureia-formaldeído com menos de 5 % de melamina
Resinas MF	Resinas de melamina-formaldeído
Resinas MUF	Resinas de melamina-ureia-formaldeído
Resinas UF	Resinas de ureia-formaldeído
RM H ⁺ /F	Factor ácido
RM F/(NH ₂) ₂	Razão molar formaldeído / grupos amino
RM F/U _I	Razão molar (formaldeído / ureia) I
RM F/U _{II}	Razão molar (formaldeído / ureia) II
RM F/U _{III}	Razão molar (formaldeído / ureia) III
RM F/(U+M)	Razão molar formaldeído / (ureia + melamina)
SEC	<i>Size-Exclusion Chromatograph</i> - Cromatografia de exclusão de tamanhos
T _{Start}	Temperatura inicial
T _{Stop}	Temperatura final

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

A indústria dos derivados de madeira sofreu, nas últimas décadas, uma grande evolução em Portugal muito por impulsão de empresas como a Sonae Indústria, que têm vindo a apostar no desenvolvimento de mais e melhores produtos derivados da madeira. De entre estes produtos, os mais conhecidos comercialmente consistem nos aglomerados de partículas (PB), de fibras de média densidade (MDF), de partículas longas e orientadas (OSB) e contraplacado. Para todos os tipos de painéis é necessária a utilização de um ligante.

Os ligantes, ou adesivos, mais utilizados na indústria são essencialmente sintéticos, isto é, são polímeros sintetizados a partir de matérias-primas provenientes de combustíveis fósseis. Este género de adesivos é adicionado aos aglomerados de madeira na forma líquida sofrendo o processo de cura na presença de um catalisador e de uma fonte de calor. Um exemplo prático da aplicação e do funcionamento do processo de cura destas resinas é a sua utilização no fabrico de aglomerados de partículas. Neste caso a resina é inicialmente preparada por adição à mesma de um catalisador, de um agente hidrofóbico e de uma dada quantidade de água quando necessária. Posteriormente o sistema adesivo é misturado com a madeira num processo denominado de encolagem. A madeira encolada é finalmente enformada sofrendo um processo de prensagem a temperaturas elevadas (150 a 200 °C) (Pizzi et al., 2003) onde por fim a resina é curada, por acção de calor.

Os adesivos sintéticos dividem-se essencialmente em dois grupos, termoendurecíveis e termoplásticos, que dependem do estado dos adesivos após o processo de cura. As resinas termoendurecíveis mantêm-se insolúveis aquando do processo de cura, não perdendo solidez com o aquecimento. Por outro lado, as resinas termoplásticas perdem solidez com o aumento da temperatura regressando ao estado inicial quando arrefecidas.

De entre a vasta gama de resinas empregue na indústria das madeiras as mais importantes são as aminoresinas, onde se incluem as resinas ureia-formaldeído (UF), as resinas melamina-formaldeído (MF) e as resinas melamina-ureia-formaldeído (MUF).

O uso das resinas UF como o mais importante adesivo na indústria das madeiras deve-se ao seu elevado número de vantagens, incluindo o seu baixo custo, a facilidade de uso sob uma grande variedade de condições de cura e baixa temperatura da mesma, a sua solubilidade à água, elevada resistência à abrasão, dureza e ausência de cor (Conner, 1996). Contudo, estas resinas têm duas grandes desvantagens: hidrólise das ligações causada pela água e humidade e elevadas emissões de formaldeído, tanto durante o processo de produção bem como, ao fim

de algum tempo, a partir dos produtos finais. A libertação de formaldeído a partir de aglomerados de partículas com resina UF é causada essencialmente por duas razões. Pode ocorrer devido à presença de formaldeído livre não reagido no aglomerado bem como à presença de formaldeído formado pela hidrólise das ligações amino-metileno como resultado da temperatura e humidade relativa (Pizzi et al., 2003).

O formaldeído, componente principal de uma resina UF, tem sido fortemente investigado ao longo das últimas quatro décadas devido à grande ambivalência, aquando da sua presença como formaldeído livre. Por um lado, este é necessário para induzir a reacção de endurecimento. No entanto, por outro lado, estudos têm vindo a confirmar que este é prejudicial para a saúde. Este composto é altamente reactivo e combina facilmente com as proteínas do corpo humano causando inflamações nas membranas mucosas da boca, olhos e pele. A presença de uma pequena concentração de formaldeído no ar pode provocar irritações desagradáveis nos olhos e nariz sem danos permanentes nos mesmos (Pizzi et al., 2003). Por estes motivos, em 2004 a *International Agency for Research on Cancer* (IARC) classificou o formaldeído como agente cancerígeno (IARC, 2006).

O presente trabalho irá incidir na sua maioria nas resinas UF fortificadas com melamina e resinas MUF. Estas resinas possuem um processo de fabrico muito semelhante ao das resinas UF e surgem como alternativa a estas últimas para reduzir a emissão de formaldeído e para o melhoramento das propriedades físicas dos painéis de madeira.

Actualmente a EuroResinas - Indústrias Químicas S.A. produz resinas MUF e UF fortificadas com melamina, usando o processo convencional, denominado alcalino-ácido. Recentemente a EuroResinas - Indústrias Químicas S.A. têm vindo a desenvolver resinas MUF e UF fortificadas com melamina, na tentativa de produzir este género de resinas em meio ácido e ou fortemente ácido. O desenvolvimento de uma resina UF fortificada com melamina é objectivo principal do presente trabalho.

A síntese de aminoresinas depende de muitos factores tais como o tempo de condensação em meio ácido, a temperatura e razão molar $F/(NH_2)_2$ iniciais. A ideia inicial centrava-se na optimização da síntese destas resinas por optimização de duas ou mais variáveis projecto. No entanto visto o processo de síntese ter-se demonstrado previamente instável e pouco promissor, foram testados durante os cinco meses de estágio novos procedimentos para produção deste tipo de resinas. A diferença entre os processos testados encontra-se fundamentalmente na adição da melamina.

O projecto no seu todo consistirá na síntese de resinas Mel-UF e na sua caracterização em termos de pesos moleculares por *Gel Permeation Chromatography* (GPC) e de ureia não reagida e metilolureias por *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC). Serão também

produzidos painéis de aglomerados de partículas com as resinas sintetizadas, sendo estes submetidos a diversos testes físico - mecânicos de acordo com as normas portuguesas.

1.2 Contributos do Trabalho

O objectivo primordial da presente tese é o desenvolvimento de uma resina ureia-formaldeído fortificada com melamina. Ao longo dos cinco meses de trabalho foram testados vários procedimentos alternativos, tendo ficado decidido em conjunto com a empresa que o principal objectivo do trabalho seria a obtenção do processo de síntese das resinas Mel-UF mais promissor do ponto de vista de controlo de reacção.

Sendo a melamina o novo elemento desta síntese, o momento da sua incorporação representa o grande dilema para a obtenção da formulação óptima, podendo ser este adicionado na condensação ácida juntamente com a ureia I, na etapa de metilolação antes ou após a ureia II ou juntamente com a ureia III. Todas estas possibilidades foram testadas durante o presente projecto, tendo sido excluídas as duas últimas opções. Pode-se inferir que a adição da melamina numa fase inicial do processo representa uma mais-valia devido à sua copolimerização com a ureia e o formaldeído formando um polímero melamina-ureia-formaldeído.

Uma vez que o tema da presente tese representa o principal objectivo da empresa neste momento, a realização de todos estes testes de despistagem e a descoberta da fase mais promissora para a introdução da melamina consiste num grande avanço na investigação desta tipologia resina.

1.3 Organização da Tese

A presente tese encontra-se dividida em seis capítulos distintos. A introdução consiste essencialmente num capítulo de enquadramento das resinas ureia-formaldeído e melamina-ureia-formaldeído no panorama geral dos adesivos utilizados na indústria dos produtos derivados de madeira, incidindo também nas actuais problemáticas sobre o formaldeído.

Os processos existentes para produção de resinas ureia-formaldeído bem como os desenvolvimentos realizados por uma série de investigadores com a finalidade de encontrar o melhor procedimento para síntese de resinas ureia-formaldeído fortificada com melamina encontram-se discriminados no capítulo de Estado da Arte.

A descrição detalhada de cada um dos processos de síntese de resinas UF e Mel-UF bem como o seu enquadramento na síntese de resinas a nível laboratorial encontra-se descrita no

capítulo de Descrição Técnica. Neste apresenta-se também a descrição sucinta de todas as análises físico-químicas realizadas à resina após a sua síntese tanto na fábrica como em laboratórios com equipamento especializado. É descrito o processo de produção de painéis de aglomerados de madeira produzidos com as resinas sintetizadas, tal como a gama de análises físico-mecânicas realizados posteriormente aos painéis, de modo a avaliar o seu desempenho.

O mais importante desta tese é o capítulo da Discussão dos Resultados. Todos os protocolos seguidos, bem como as resinas sintetizadas a partir destes encontram-se descritos. São também apresentadas todas as análises realizadas às resinas produzidas, bem como as análises efectuadas aos painéis produzidos com essas resinas. Na parte final deste capítulo efectua-se a comparação entre as resinas sintetizadas laboratorialmente e resinas da concorrência, bem como a monitorização da síntese de uma resina por GPC/SEC.

O quinto capítulo consiste na enumeração das principais Conclusões retiradas no final da presente tese.

Finalmente no capítulo seis é efectuada uma reflexão sobre o trabalho realizado e o grau de concretização dos objectivos inicialmente previstos, bem como do trabalho futuro a ser realizado.

2 Estado da Arte

2.1 Resinas UF

As resinas UF são o mais importante grupo de adesivos utilizado na indústria dos aglomerados de partículas de madeira, sendo também as resinas mais relevantes no grupo das aminoresinas (Dunky, 1998). A nível mundial são as resinas mais produzidas, representando 80 % das aminoresinas totais (Conner, 1996). Os restantes 20 % correspondem essencialmente às resinas MUF, sendo uma pequena percentagem reservada às resinas sintetizadas a partir de outros aldeídos e/ou outros compostos amino (Pizzi et al., 2003). A produção anual de resinas UF é de cerca de cinco milhões de toneladas (Dunky et al., 2005), sendo que cerca de 70 % desta é utilizada na indústria das madeiras para várias finalidades: 61 % (da produção usada industrialmente) para aglomerados de partículas, 27 % para aglomerados de fibras de média densidade, 5 % para contraplacados e 7 % para laminados (Conner, 1996).

As resinas UF são termoendurecíveis e consistem na sua essência em moléculas poliméricas e oligoméricas lineares ou ramificadas, que contêm sempre uma dada quantidade de monómeros (Dunky, 1998). São produtos da condensação de aldeídos com compostos contendo grupos amido e amino (Conner, 1996). Estas vingam no mercado devido à sua alta reactividade, bom desempenho e baixo custo. Porém estes possuem uma baixa resistência à água e a degradação hidrolítica dos polímeros UF provoca um enorme enfraquecimento das ligações da resina.

A presença de formaldeído livre é outro dos problemas deste tipo de resinas, sendo a presença deste muito ambivalente. Por um lado este é necessário para induzir a reacção de cura, por outro lado, a presença deste causa emissões de formaldeído durante o processo de prensagem. Ao longo dos últimos 20 anos têm sido tomadas medidas para reduzir a emissão de formaldeído, o que tem originado uma mudança radical na formulação das resinas UF ao longo deste tempo (Dunky, 1998).

A redução nos níveis de emissão de formaldeído dos produtos onde a resina UF é empregue tem sido alcançada através da implementação de um ou mais métodos tecnológicos. Os dois métodos mais utilizados no momento para a redução do nível de emissões de formaldeído são a redução da razão molar F/U bem como a adição de aditivos na resina. Razões molares de 1.6 que eram muito comuns há 10 ou 15 anos atrás são agora reduzidos para valores na ordem de 1.0, podendo em alguns casos apresentar valores inferiores. No entanto, a redução da razão molar F/U origina resinas cujos procedimentos de fabrico são mais sensíveis a perturbações nas condições operatórias e os painéis produzidos com estas possuem menores propriedades físicas e mecânicas. Como a redução da razão molar F/U não consistia, por si só,

numa solução ao problema, tem vindo a ser estudada a implementação de pequenas quantidades de melamina às resinas UF (Conner, 1996).

O processo convencional de produção de uma resina UF é essencialmente dividido em duas etapas: metilolação em meio básico, seguida de uma condensação ácida. A metilolação consiste na adição de uma a três moléculas de formaldeído bifuncional a uma molécula de ureia. É na etapa da condensação ácida que o polímero UF se constrói, isto é, os grupos metilol, a ureia e o formaldeído ainda presentes no sistema reagem de forma a originar moléculas lineares e ramificadas com diferentes massas moleculares (Dunky, 1998).

Devido às emissões de formaldeído e a todos problemas inerentes, nas últimas duas décadas têm sido dedicadas essencialmente à pesquisa de novas soluções que permitam reduzir as emissões de formaldeído, mas que não penalizam as propriedades físico-mecânicas dos painéis produzidos com resinas UF. Para além das metodologias anteriormente expostas, têm vindo a ser implementados novos procedimentos para sínteses de resinas UF em meio fortemente ácido (Williams, 1983).

O processo descrito por Williams elimina a etapa básica convencional conduzindo a reacção inicial em ambiente fortemente ácido, na qual as reacções de metilolação e condensação ocorrem simultaneamente. Este procedimento não só forma metilolureias e os seus produtos condensados, bem como o carácter exotérmico da reacção elimina a necessidade de aplicar calor ao processo. A redução na emissão de formaldeído e o aumento da estabilidade hidrolítica têm sido atribuídos à predominância de mais ligações de metileno estáveis na resina curada, ao contrário do processo alcalino-ácido que origina uma grande quantidade de ligações metileno éter na resina curada (Ferra et al., 2010). A maior desvantagem deste processo encontra-se no controlo da etapa de condensação em ambiente fortemente ácido devido ao carácter exotérmico da reacção (Ferra et al., 2010).

2.2 Resinas Mel-UF

O aparecimento, investigação e desenvolvimento das resinas fortificadas com melamina está relacionado com dois factores: primeiramente com o facto das resinas MF serem extremamente dispendiosas e em segundo porque a melamina quando aplicada a uma resina UF aumenta a capacidade de retenção de formaldeído e dá origem a ligações mais estáveis, diminuindo a emissão do mesmo dos painéis de aglomerado de partículas.

Relativamente às primeiras, estas apresentavam uma resistência à água e humidade muito superior às resinas UF, podendo ser usadas numa vasta gama de produtos derivados de madeira, tais como painéis de madeira para uso exterior e exterior abrigado, assim como em

laminados de papel de alta e baixa pressão (Pizzi et al., 2003). No entanto, a melamina é cinco vezes mais dispendiosa do que a ureia, o que provoca uma grande inflação no preço da resina MF final. Por esta razão, hoje em dia, as resinas MF têm-se tornado mais acessíveis através da introdução de ureia juntamente com a melamina de modo a originar resinas UF fortificadas com melamina, quando a percentagem de melamina é inferior a 5 %, ou MUF, quando a percentagem de melamina é superior a 5 % (Bono et al., 2003).

As resinas UF fortificadas com melamina desenvolvidas ao longo das últimas décadas são agora consideradas como adesivos ligantes tanto para aglomerados de partículas (PB), como para aglomerados de fibras de média densidade (MDF). Estas consistem numa alternativa às resinas UF convencionais com a finalidade de reduzir os níveis de emissões de formaldeído e melhorar as propriedades físicas dos painéis.

As resinas UF fortificadas com melamina produzidas hoje em dia possuem características e propriedades únicas que são diferentes das propriedades das resinas UF. A vasta gama de formulações para síntese destas resinas origina propriedades, desempenho e durabilidade diferentes (Kim et al., 2004; Kim et al., 2007; Pizzi et al., 2003). De entre as propriedades fundamentais de uma resina UF ou MUF é de destacar o tempo de armazenamento, a sua tolerância à água e o período de cura, propriedades que são reformuladas de acordo com a sua aplicação (Bono et al., 2003).

As formulações para síntese de Mel-UF são construídas através da combinação de vários factores. De entre esses factores é de destacar o período de tempo de reacção de cada uma das fases, a eficiência no controlo de pH e temperatura ao longo do processo, razão molar $F/(U+M)$ e o número de fases onde os compostos amino reagem. A combinação e variação destes factores produz diferentes tempos de armazenamento, solubilidade e períodos de cura. Contudo, variando estes factores para obter as propriedades óptimas para uma aplicação específica é bastante mais difícil de alcançar muito devido às interacções entre os vários factores (Bono et al., 2003).

Existem na literatura dois métodos convencionais para síntese de resinas UF fortificadas com melamina. O primeiro método convencional divide-se em três fases igualmente importantes. Na primeira etapa, a reacção de metilolação ocorre por reacção do formaldeído com ureia e melamina num ambiente a pH alcalino (entre 7.0 e 7.8). Esta última pode ou não ser totalmente adicionada nesta etapa do processo. A segunda etapa do processo de síntese consiste na sua essência na reacção de condensação (polimerização) das metilolureias e metilolmelaminas sendo esta realizada em condições neutras ou ligeiramente ácidas (entre 5.5 e 7.5). Na terceira etapa a ureia final é adicionada e reage a um pH fracamente alcalino. O método convencional descrito anteriormente é o mais utilizado para sintetizar industrialmente resinas MUF para a produção de aglomerados de madeira (Shiau et al., 1985).

O segundo método convencional consiste em apenas duas fases distintas. Primeiramente as resinas UF são polimerizadas de modo similar ao procedimento geral das resinas UF, sendo a resina menos viscosa. Posteriormente, a melamina é adicionada e esta reage sob condições neutras (Druet et al., 1991). O procedimento para a síntese de resinas UF é em tudo semelhante ao procedimento descrito no primeiro método convencional, sem a adição de melamina inicial (Breyer et al., 1997)

Nas últimas duas décadas um novo método para sintetizar resinas UF tem vindo a ser desenvolvido. Este consiste basicamente numa síntese em meio fortemente ácido, no qual as reacções de metilolação e de condensação ocorrem simultaneamente (Williams, 1983). A investigação deste novo processo nasceu da necessidade de se sintetizar resinas UF, com baixos níveis de emissão de formaldeído durante e após o processo de cura, bem como a redução do tempo de produção das resinas.

O processo de produção das resinas UF fortificadas com melamina (Mel-UF) com baixa emissão de formaldeído é dividido essencialmente em quatro fases distintas, consistindo essencialmente em duas etapas de condensação em meio ácido e duas etapas de metilolação em meio alcalino, intercaladas entre si.

Sendo a melamina uma matéria-prima mais dispendiosa quando comparada com a ureia e com o formaldeído, é necessário descobrir qual a quantidade óptima desta a adicionar, tendo em conta as características finais da resina pretendida. Shiau (1985) estudou a introdução de 2 a 8 % de melamina nas resinas UF, podendo esta percentagem ser adicionada em uma ou mais fases. Existem três fases distintas onde se poderá proceder à adição da melamina: na metilolação juntamente com a ureia I, antes ou depois desta, na condensação que precede a ureia II ou simultaneamente com a ureia III na fase final da síntese. Dos vários estudos realizados por Shiau (1985), este demonstrou que a adição da melamina é mais eficiente aquando da sua introdução na etapa da metilolação. Contudo, todos estes estudos têm por base o processo em meio alcalino-ácido.

Hse (2008) estudou a introdução da melamina num processo fortemente ácido, sendo esta adicionada após a condensação ácida a um pH entre 4.5 e 6.5.

O processo de síntese de uma resina UF fortificada com melamina que apresente características e propriedades finais dentro dos valores especificados é um dos grandes desafios com que a empresa EuroResinas - Industrias Químicas S.A se depara, e foi neste seguimento que surgiu o tema do presente projecto. Durante o mesmo serão realizados alguns testes essencialmente ao processo de síntese de modo obter a melhor formulação possível.

3 Descrição Técnica

3.1 Processo de Produção de uma Resina UF

As resinas UF constituem o tipo de resinas adesivas mais importante para a produção de painéis de aglomerados de madeira. Estas são na sua essência moléculas poliméricas e oligoméricas lineares ou ramificados (Dunky, 1998). A sua síntese, de acordo com o processo dito convencional, é dividida essencialmente em três grandes etapas: metilolação ou adição alcalina, condensação ácida e adição de ureia final. No entanto, nas últimas décadas o processo extremamente ácido tem vindo a ser investigado, sendo a principal diferença entre este e o convencional o facto de a adição e a condensação ocorrerem em simultâneo num ambiente extremamente ácido.

De seguida serão explicados sucintamente ambos os processos de síntese de resinas UF.

3.1.1 Processo em meio alcalino-ácido

A reacção entre o formaldeído e a ureia ocorre basicamente em duas etapas: metilolação básica e condensação ácida. A metilolação refere-se à adição da primeira ureia ao formaldeído, ocorrendo esta normalmente a 61 °C e a um pH entre 7-7.5, de modo a que não ocorram reacções de condensação paralelamente às reacções de metilolação (Figura 3.1). Esta consiste na adição de uma a três moléculas de formaldeído a uma molécula de ureia de modo a formar metilolureias. Nesta etapa formam-se também produtos secundários como acetais, hemiacetais e produtos da reacção de esterificação (Dunky, 1998). A reversibilidade desta reacção é umas das importantes características destas resinas e é responsável tanto pela baixa resistência à hidrólise causada pelo ataque da humidade ou água, como pela subsequente emissão de formaldeído.

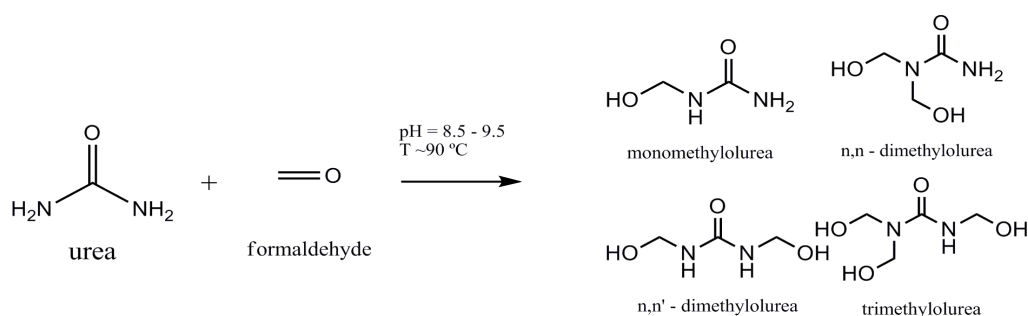


Figura 3.1 Formação de metilolureias por adição de formaldeído à ureia (adaptado de Ferra et al. (2010))

O crescimento do polímero UF ocorre essencialmente na etapa da condensação, onde as metilolureias, a ureia e o formaldeído livre ainda presentes no sistema reagem originando moléculas poliméricas com pesos moleculares médios e elevados (Figura 3.2). O tipo de ligações entre as moléculas de ureia depende das condições usadas: baixas temperaturas e pH fracamente ácidos favorecem a formação de ligações metileno éter (-CH₂-O-CH₂-), ao passo que temperaturas altas e pH's baixos originam ligações metileno (-CH₂-) mais estáveis (Dunky, 1998).

Esta etapa ocorre normalmente a um pH entre 4 e 5 e a uma temperatura a variar dos 80 aos 90 °C. A reacção de condensação origina produtos com ligações metileno éter e metileno, estando estas dependentes das condições a que a reacção é levada a cabo (Dunky, 1998). A reacção prossegue até se atingir a viscosidade desejada, sendo terminada por neutralização a um pH ligeiramente básico.

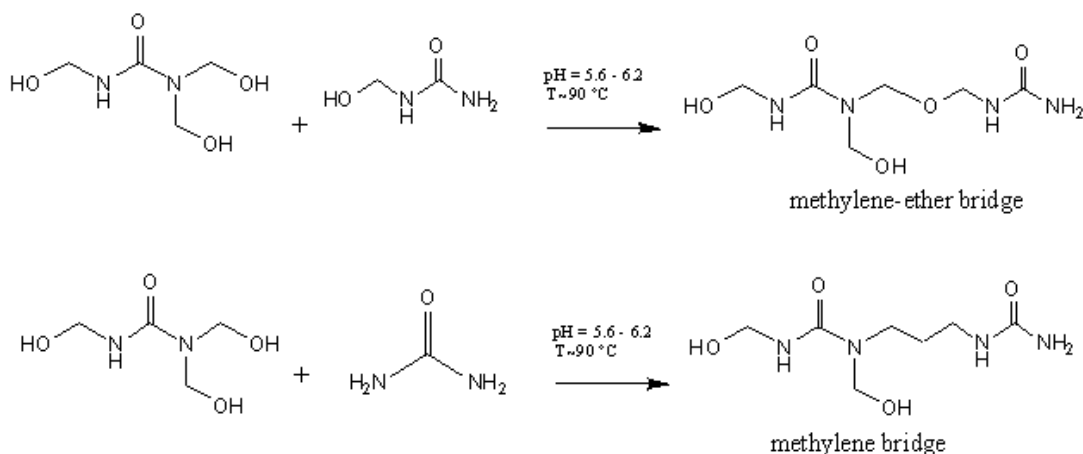


Figura 3.2 Condensação das metilolureias e da ureia para formar pontes éter de metileno e metileno (adaptado de Ferra et al. (2010))

Numa terceira etapa é adicionada uma dada quantidade de ureia final cuja finalidade é diminuir a razão molar F/U para valores entre 1.00-1.15. A adição desta ureia nesta etapa ajuda também no arrefecimento da mistura reaccional.

3.1.2 Processo em meio extremamente ácido

O processo de síntese de resinas UF em meio extremamente ácido tem como base a ocorrência das reacções de metilolação e de condensação simultaneamente. Esta metodologia foi inicialmente descrita por Williams (1983), que desenvolveu um procedimento de síntese de resinas UF dividido em quatro etapas distintas.

O processo inicia-se com a reacção entre o formaldeído e a ureia em ambiente fortemente ácido, pH entre 0.5 e 2.5, onde ocorre a formação das metilolureias e sua posterior condensação. A ureia é adicionada de forma faseada de modo a permitir que o calor libertado pela reacção (reacção exotérmica) eleve a temperatura dos 60 °C iniciais até valores entre 80 e 90 °C. Na segunda etapa ajusta-se inicialmente o pH para valores neutros ou ligeiramente básicos, sendo posteriormente adicionada a ureia necessária para que a razão molar F/U no final na mesma se encontre entre 1.5 e 2.5. Numa terceira etapa ajusta-se novamente o pH para valores ligeiramente ácido de modo a promover uma reacção de condensação complementar, sendo esta terminada por neutralização quando alcançada a viscosidade desejada. Após neutralização da mistura reaccional, é adicionada à mesma uma dada quantidade de ureia, necessária para levar a razão molar para valores entre 1.0 e 1.2, dependendo esta do propósito final da resina. Nesta etapa considera-se que a metilolação se inicia com a adição da ureia final e que se pode prolongar ao longo do tempo de armazenamento, à temperatura ambiente (Williams, 1984).

A exotermicidade da reacção é suficiente para conduzir a reacção até ao nível de condensação desejado, e pode ser controlada por adição segmentada de ureia. Uma das vantagens na utilização do processo em ambiente extremamente ácido é o facto de a duração do processo ser reduzido em cerca de 30 % quando comparado com o processo convencional (Williams, 1984).

3.1.3 Síntese de resinas em laboratório

As resinas foram produzidas ao longo do projecto nas instalações da Sonae Indústria, localizada na Maia. Foram seguidas as metodologias para a síntese das resinas em ambiente ácido e fortemente ácido, tendo sido estudado ao longo dos cinco meses de projecto, o melhor procedimento para produção de resinas UF fortificadas com melamina. Os passos seguidos para as sínteses encontram-se discriminados na secção 4 desta tese.

A síntese de resinas foi efectuada em balões de fundo redondo de 2.5 e 5 L equipados com agitação mecânica e termómetro, estando ambos imersos na mistura reaccional. O controlo de temperatura do balão é efectuada com o apoio de uma manta de aquecimento. O controlo do pH e da viscosidade foram efectuados com o devido equipamento também presente no laboratório (Figura 3.3).

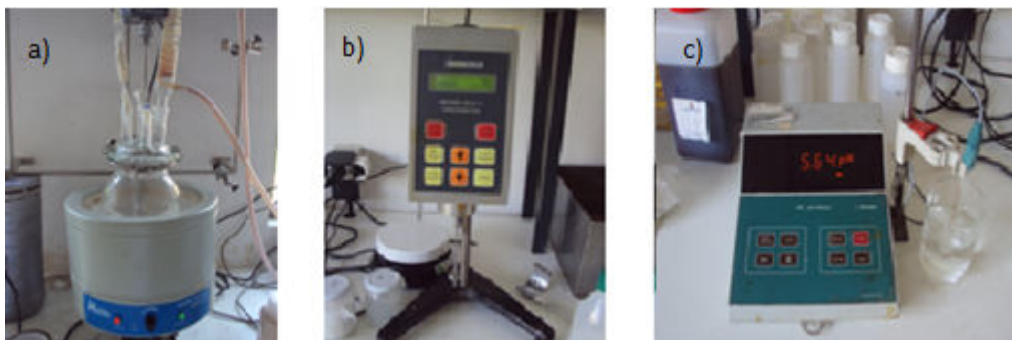


Figura 3.3 Equipamento para síntese de resinas: a) reactor laboratorial; b) viscosímetro de Brookfield; e c) medidor de pH

3.2 Análises Físico-Químicas

A caracterização final das resinas é muito importante para garantir que esta possui as características necessárias dentro das especificações devidas. Deste modo é possível garantir ao cliente a qualidade do produto, bem como o desempenho do mesmo. Assim sendo, após a sua síntese, a resina é submetida a uma série de análises típicas, que constarão do boletim de análise, descritas de seguida.

- ✓ **Viscosidade** - a viscosidade da resina é determinada por um viscosímetro de Brookfield a uma temperatura constante de 25 °C.
- ✓ **pH** - a determinação do pH da resina é efectuada por medição potenciométrica do pH, utilizando para tal um eléctrodo combinado de vidro.
- ✓ **Teor de sólidos** - a determinação do teor de sólidos de uma resina consiste na evaporação dos voláteis de 2 g de resina durante 3 h a uma temperatura de 120 °C.
- ✓ **Reactividade** - a reactividade da resina é determinada por gelificação de uma amostra de resina à temperatura de 100 °C, com adição de um catalisador. Inicialmente uma amostra de resina é diluída a 50 % dos sólidos, adicionando-se 3 mL de sulfato de amónio (catalisador). De seguida coloca-se, num tubo de ensaio, 250 µL da solução preparada anteriormente. A reactividade da resina consiste no tempo necessário para ocorrer a gelificação da mesma.

- ✓ **Densidade de líquidos** - o método de determinação da densidade de líquidos baseia-se na medição da pressão exercida pelo líquido, amostra a analisar, sobre um corpo imerso nesse mesmo líquido. Para tal utiliza-se um densímetro com escala de medição apropriada.

- ✓ **Teor em formaldeído** - o teor em formaldeído de uma resina é medido pelo método do sulfito, com o formaldeído em solução (20 a 55 %). Este método consiste na sua essência na titulação potenciométrica de hidróxido de sódio libertado por reacção entre o formaldeído e o sulfito de sódio.

Para além das análises descritas anteriormente que apenas permitem obter as propriedades básicas da resina, é necessário recorrer a técnicas mais avançadas para determinar outras propriedades da resina. Entre estas encontram-se a distribuição dos pesos moleculares da resina bem como a análise de monómeros e espécies oligoméricas livres, por cromatografia de permeação em gel (GPC) e cromatografia líquida de alta *eficiência* (HPLC). A determinação destas propriedades permite uma melhor percepção das características da resina, bem como do seu desempenho, permitindo comparar diferentes resinas. De seguida encontram-se descritas estas duas técnicas utilizadas durante o presente projecto.

3.2.1 *Gel Permeation Chromatography / Size Exclusion Chromatography* (GPC/SEC)

O conhecimento do peso molecular e da sua distribuição permite compreender as propriedades duma resina. Para tal, recorre-se à cromatografia de exclusão de tamanhos (SEC) ou também designada de cromatografia de permeação em gel, sendo esta metodologia utilizada na separação, purificação e caracterização de biopolímeros e polímeros sintéticos. A maioria das análises GPC são realizadas através da comparação do peso molecular de uma amostra com os padrões de peso molecular conhecido (www.laboratoryequipment.com).

O princípio de funcionamento de cromatografia de permeação em gel consiste numa separação controlada, na qual as moléculas são separadas com base no seu raio ou volume hidrodinâmico molecular. A presença de uma coluna bem calibrada ou de detectores específicos permite a simples obtenção da distribuição dos pesos moleculares de uma amostra. O processo de separação dá-se em colunas cromatográficas cujo enchimento pode ser em sílica gel, esferas de vidro, gel de poliestireno, entre outros. O tamanho das moléculas possui uma grande influência na rapidez com que estas atravessam as colunas, isto é,

moléculas maiores não cabem no interior dos poros do enchimento, passando mais rápido do que as moléculas pequenas que ficam retidas no enchimento.

A análise inicia-se com a passagem contínua da fase móvel (amostra preparada previamente) através do sistema com o auxílio de uma bomba. Inicialmente a fase móvel atravessa um desgaseificador que elimina quaisquer vapores ou gases que destabilizariam o sinal. O equipamento GPC/SEC utilizado no presente projecto possui uma pré-coluna e duas colunas com enchimento de porosidade diferente. Desta forma, a fase móvel vai sofrendo separação por tamanhos ao longo das três colunas. Assim que a amostra elui para fora da coluna, esta passa por um ou mais detectores, sendo o sinal analisado no computador.

No decorrer do projecto o equipamento GPC/SEC utilizado foi constituído por um HPLC Gilson e três detectores, um detector diferencial de índice de refração *Gilson* e um sistema integrado de 2 detectores *Viscotek Dual Detector* (dispersão de luz laser RALLS e viscosimetria) (Figura 3.4). Para injeção é utilizado um injetor Rheodyne 7125. As amostras para análise são preparadas por dissolução de uma pequena quantidade de resina em 3 mL de DMSO (dimetilsufóxido), seguida de agitação vigorosa durante 1 min. Posteriormente a amostra repousa durante 10 minutos, ao fim dos quais esta é filtrada num filtro de 0.45 μm (Ferra et al., 2010).

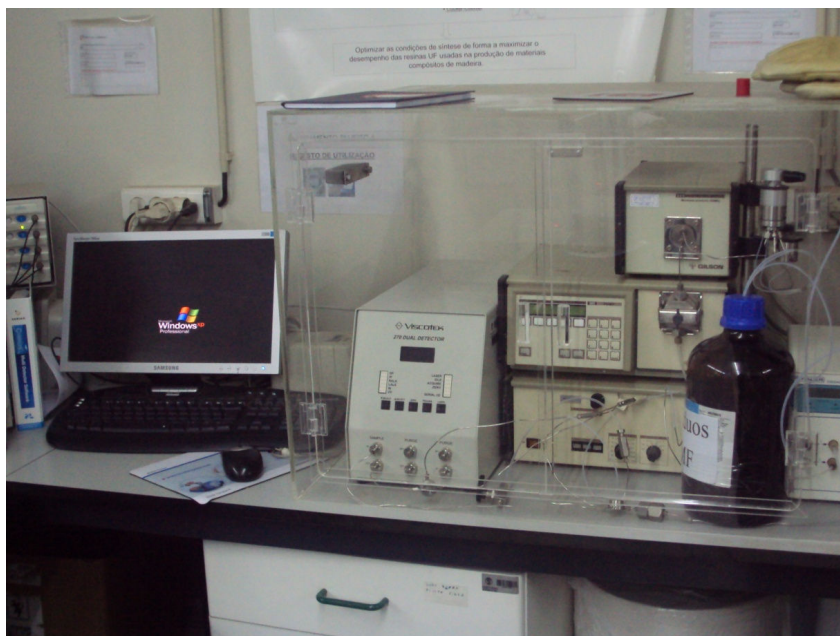


Figura 3.4 Equipamento de GPC/SEC

3.2.2 High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) consiste numa técnica cromatográfica que pode separar uma mistura de compostos, sendo muito utilizada em bioquímica e química analítica para identificar, quantificar e purificar os componentes individuais dessa mesma mistura. Basicamente ocorre a separação dos componentes por migração diferencial, em que uma fase móvel líquida flui ao longo de uma fase sólida estacionária.

Um sistema de HPLC possui um reservatório de fase móvel, uma bomba de alta pressão que move a fase móvel, uma coluna de separação onde existe a fase estacionária (normalmente uma cadeia de carbono hidrofóbica saturada), um detector e um sistema de aquisição.

No decorrer do projecto, as análises em HPLC foram efectuadas num sistema JASCO equipado com um detector de índice de refacção, JASCO RI-2031 Plus. A bomba de alta pressão usada é uma bomba JASCO PU-2080 Plus. A coluna usada foi uma coluna YMC Polyamine II, sendo esta condicionada a 30 °C utilizando um forno externo da JASCO PU-2067 Plus. O caudal da fase móvel foi de 1.5 mL·min⁻¹ (Figura 3.5). As amostras para análise foram preparadas por dissolução da resina em 1 mL de DMF (dimetilformamida). Após agitação vigorosa durante 1 min, esta mistura é diluída em 2 mL de fase móvel, sendo esta uma solução de 90 % acetonitrilo e 10 % água. Quando a fase móvel é adicionada, ocorre floculação e a amostra deve repousar durante 10 minutos. O sobrenadante é finalmente retirado com o auxílio de uma micropipeta (Ferra et al, 2010).



Figura 3.5 Equipamento de HPLC

3.3 Produção de Painéis de Aglomerado de Partículas de Madeira

A produção de painéis de aglomerado de partículas de madeira foi realizada no laboratório da ARCP. Para cada uma das resinas Mel-UF sintetizadas no laboratório da Sonae foram produzidos uma serie de 6 painéis (4 com tempo de prensagem de 150 s, um com 135 s e outro com 120 s). Os painéis de derivados de madeira são constituídos por três camadas. A camada interna é composta por partículas de maiores dimensões, enquanto a camada externa usada nas faces é composta por partículas mais finas (Figura 3.6).



Figura 3.6 Painéis de aglomerado de madeira

Os painéis possuem 220 mm × 220 mm de tamanho e uma espessura entre os 16 -20 mm, dependendo da especificação pretendida. A espessura dos painéis é medida em 5 pontos do painel (centro e cada canto) após terminada a prensagem. A produção dos painéis derivados de madeira é essencialmente dividida em quatro etapas distintas: preparação da matéria-prima, encolagem, formação e a prensagem.

A partícula de madeira é fornecida pela fábrica da Sonae de Oliveira do Hospital, previamente destrocada e seca. Foram utilizadas misturas padrão para a camada interna e para a camada externa, compostas por diferentes proporções de madeira de pinho, eucalipto, serrim de pinho e madeira reciclada. Quando chega ao laboratório a madeira é acondicionada durante 24 horas em câmara climática (70 °C e 20% humidade relativa). O teor de água da partícula é controlado antes de cada ensaio usando uma balança de infravermelhos e esta deverá ser menor do que 2 %.

3.3.1 Encolagem das Partículas de Madeira

A encolagem das partículas de madeira é efectuada numa encoladora piloto (Figura 3.7).



Figura 3.7 Encoladora piloto

A encolagem consiste essencialmente na mistura de um sistema adesivo, previamente preparado, de resina, água, catalisador e parafina. A quantidade a adicionar de cada uma das matérias depende da quantidade de madeira a utilizar, existindo uma proporcionalidade directa entre estas. Devido ao diferente tamanho de partículas de madeira e à humidade presente é necessário encolar separadamente cada uma das camadas de madeira.

Após a encolagem, as partículas de madeira são dispostas numa forma, de tamanho 220 mm x 220 mm x 80 mm, de modo a que as partículas de maior dimensão se encontrem no centro do painel.

3.3.2 Prensagem das Partículas de Madeira

A prensagem dos painéis de aglomerado de partículas é realizada numa prensa de pratos quentes, controlada por computador e equipada com quatro termopares, um sensor de posição (LVDT), uma célula de carga e um transdutor de pressão (Figura 3.8).

Para o controlo da prensa foi desenvolvido uma aplicação em *LabView* que permite a realização de programas de prensagem com tempos de prensagem variados, sendo que os mais usados para o processo de fabrico de painéis de aglomerado de partículas variam entre os 120 e 150 s.



Figura 3.8 Prensa de pratos quentes

3.4 Caracterização Físico-Mecânica dos painéis

Todos os ensaios de avaliação das propriedades físico-mecânicas dos painéis foram realizados nas instalações da ESTV-DEMad de Viseu, normalmente na semana seguinte à produção dos painéis. As análises efectuadas encontram-se descritas de seguida.

3.4.1 Determinação da Massa Volúmica

A massa volúmica dos provetes duma placa de derivados de madeira foi determinada pelo método descrito na Norma Portuguesa NP EN 323 2002.

O princípio desta norma consiste na determinação da massa volúmica como a razão da massa pelo volume de cada provete, ambos medidos com o mesmo teor de água e utilizando estes resultados para estimar a massa volúmica das placas inteiras. Os provetes utilizados para a realização desta análise devem ter uma forma quadrada de 50 × 50 mm.

A massa volúmica, ρ , de cada provete (em kg.m^{-3}) é calculada pela equação, onde m corresponde à massa do provete, em g e b_1 , b_2 e t são dimensões da provete utilizada.

$$\rho = \frac{m}{b_1 \times b_2 \times t} \quad \text{Equação 3.1}$$

A massa volúmica duma placa é obtida pelo cálculo da média aritmética da massa volúmica dos provetes provenientes da mesma placa.

3.4.2 Determinação da Resistência à Tracção Perpendicular às Faces da Placa de Madeira

A resistência à tracção perpendicular às faces de uma placa de aglomerado de partículas de madeira é determinada de acordo com a Norma Portuguesa NP EN 319 2002.

A determinação da resistência à tracção perpendicular às faces dum provete com 50 × 50 mm é efectuada submetendo o mesmo a uma força de tracção aplicada a velocidade constante até à rotura. A resistência à tracção perpendicular é determinada pela relação entre a carga máxima e a superfície do provete.

O cálculo da resistência à tracção perpendicular às faces de cada provete, f_t , expressa em N.mm^{-2} com duas casas decimais, pela seguinte equação, onde $F_{m\acute{a}x}$ é carga de rotura, a é o comprimento e b a largura do provete.

$$f_t = \frac{F_{m\acute{a}x}}{a \times b} \quad \text{Equação 3.2}$$

A resistência à tracção perpendicular às faces de uma placa é a média aritmética dos resultados obtidos nos provetes tirados dessa placa.

3.4.3 Determinação do Inchamento em Espessura após Imersão em Água

O inchamento em espessura de um aglomerado de partículas é obtido pelo método descrito na Norma Portuguesa NP EN 317 2002.

O princípio seguido pela norma para a determinação do inchamento em espessura consiste na medição da espessura do provete, de dimensões 50 × 50 mm, após imersão total em água.

Antes de imersas em água, os provetes devem ser condicionadas a uma temperatura de (20 ± 2) °C e uma humidade de (65 ± 5) %.

O cálculo do inchamento em espessura de cada provete, G_t , expresso em percentagem da espessura de origem é efectuado com o auxílio da seguinte equação, onde t_1 corresponde à espessura do provete antes da imersão e t_2 à espessura do provete após imersão.

$$G_t = \frac{t_2 - t_1}{t_1} \times 100 \quad \text{Equação 3.3}$$

O inchamento em espessura numa placa é igual à média aritmética dos resultados obtidos para o conjunto de provetes numa mesma placa.

3.4.4 Determinação do Teor em Água

O procedimento para a determinação do teor em água dos provetes numa placa de aglomerados de madeira está descrita na Norma Portuguesa NP EN 319 2002.

O teor em água é determinado, por pesagem, e calculado a partir da razão entre a perda de massa dum provete sujeito a secagem até massa constante a (103 ± 2) °C, e a massa do provete final (após secagem). Os resultados obtidos são utilizados para estimar o teor em água da placa inteira. Neste tipo de análise o provete deve ter uma massa mínima inicial de 20 g, não importando a forma e as dimensões do mesmo.

O teor em água, H , de cada provete, em percentagem mássica, é calculado pela seguinte equação na qual m_H é a massa inicial do provete e m_0 é a massa do provete após a secagem.

$$H = \frac{m_H - m_0}{m_0} \times 100 \quad \text{Equação 3.4}$$

O teor em água numa placa é obtido pelo cálculo da média aritmética do teor em água de todos os provetes provenientes da mesma placa.

3.4.5 Determinação do Teor em Formaldeído

O teor de formaldeído de uma placa de aglomerado de madeira é determinado pelo método do perforador, descrito na Norma Portuguesa NP EN 120 2002.

O método do perforador consiste na extracção do formaldeído das amostras por meio de tolueno em ebulição, sendo transferido para água destilada. O teor em formaldeído desta solução aquosa é obtido por espectrofotometria pelo método da acetilacetona.

4 Discussão de Resultados

Ao longo do projecto foram testados vários protocolos para a síntese de resinas Mel-UF, tendo estes sido divididos em 5 fases. De modo a comparar as características das resinas sintetizadas ao longo do projecto com resinas já comercializadas foram realizadas análises de GPC e HPLC, bem como produzidos painéis de aglomerados de partículas com as resinas de empresas concorrentes da EuroResinas.

Por questões de confidencialidade as variáveis processuais temperatura e razão molar F/U_1 apresentam-se codificadas. A gama de temperaturas de operação varia entre 65 e 90 °C, sendo que existe uma ordem crescente de temperaturas da T1 para a T3. O mesmo se passa nas razões molares que aumentam de RM1 até RM7, com uma gama de operação entre 2.5 e 4. É de notar que os valores mínimos e máximos de cada intervalo não correspondem aos extremos da nomenclatura utilizada em cada variável processual.

4.1 Protocolo 1 - Adição da melamina na fase ácida

4.1.1 Produção e caracterização de Resinas

O protocolo 1 consistiu na adição da melamina antes da ureia I e a condensação da resina em meio fortemente ácido (pH entre 3.0-4.0). Nestas condições as resinas durante o processo de síntese apresentam um comportamento misto termoplástico/termoendurecível. A condensação é parada imediatamente após a adição da ureia I, utilizando uma base até atingir pH entre 7.0-8.0.

O procedimento de síntese é essencialmente composto por nove etapas, omitidas por questões de confidencialidade. Foram sintetizadas 10 resinas variando, nas 5 primeiras a razão molar F/U_1 e nas 5 seguintes a temperatura de condensação.

Na Tabela 4.1 encontram-se representadas as variáveis processuais bem como as características das resinas produzidas. As resinas 3FO4 1.01, 1.02 e 1.03 foram as primeiras três resinas sintetizadas por este processo e a única diferença entre elas é o valor da razão molar F/U_1 , de modo a determinar-se o valor mais promissor.

Uma vez que a viscosidade nas duas primeiras resinas apresentava valores muito diferentes, pensou-se que o valor intermédio entre as duas razões molares anteriores fosse o valor óptimo, mas a resina acabou por evoluir muito rapidamente e gelificar. As duas últimas resinas presentes na Tabela 4.1 são repetições da resina 3FO4 1.01 que permitiriam confirmar

a viabilidade desta formulação. No entanto, apesar de nenhuma destas ter gelificado, ambas apresentaram viscosidades de paragem muito diferentes da obtida na resina inicial.

Tabela 4.1 Variáveis de processo e características das resinas do protocolo 1

Ensaio	3FO4 1.01	3FO4 1.02	3FO4 1.03	3FO4 1.04	3FO4 1.05
Data	19-Jan	20-Jan	23-Fev	24-Fev	11-Mar
RM F/U I	RM7	RM5	RM6	RM7	RM7
% Melamina	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
T _{cond} (°C)	T3	T3	T3	T3	T3
t _{cond} (min)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
Tempo <i>após ureia I</i> (min)	0	0	0	0	0
Boletim de Análise					
pH _{final}	8.03	7.40	Gelificou		8.83
Viscosidade _{final} (mPa·s)	60	260	-		130
Reactividade (s)	58.0	64.0	-		54
Teor de Sólidos (%)	61.9	62.6	-		63.0
Densidade (g·cm ⁻³)	1.270	1.270	-		1.264
Fa livre (%)	0.16	0.10	-		0.12

Na Tabela 4.2 encontram-se discriminadas as variáveis processuais bem como as características das resinas produzidas no segundo e terceiro teste realizados nesta etapa do projecto.

Tabela 4.2 Variáveis de processo e características das resinas do protocolo 1

Ensaio	3FO4 1.06	3FO4 1.07	3FO4 1.08	3FO4 1.09	3FO4 1.10
Data	19-Mar	19-Mar	19-Mar	22-Mar	22-Mar
RM F/U I	RM7	RM7	RM6	RM7	RM7
% Melamina	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
T _{cond} (°C)	T2	T1	T3	T1	T1
t _{cond} (min)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
Tempo <i>após ureia I</i> (min)	5	5	5	7	0
Viscosidade (mPa·s) (após Ureia I)	1300	70	Gelificou	1500	Gelificou

O segundo grupo de experiências efectuado nesta fase do projecto teve como objectivo verificar a variação da viscosidade com o tempo após a adição da ureia I. Ou seja, foram sintetizadas três resinas com temperatura de condensação a variar entre T1 e T3 °C.

As três sínteses não foram terminadas sendo apenas verificada a evolução da viscosidade nos cinco minutos após a introdução da última dose da ureia I. Verificou-se claramente que em todas as resinas houve um aumento significativo da viscosidade durante os cinco minutos à temperatura de condensação. A resina 3FO4 1.08 acabou por gelificar no reactor.

O terceiro grupo de experiências realizado com este protocolo destinou-se a verificar a variação da viscosidade com o tempo à temperatura de condensação de T1. Foram sintetizadas as resinas 3FO4 1.09 e 1.10, sendo que a diferença entre estas residu no pH de condensação. Na resina 3FO4 1.09 ainda foi possível retirar amostra cinco minutos após a adição da última porção de ureia I, o que não aconteceu na resina 3FO4 1.10, que gelificou antes da adição da última dose de ureia I. Nesta etapa optou-se por verificar a influência da melamina no pH da mistura reaccional, tendo-se observado um valor fora do meio fortemente ácido (pH superior a 2.5).

Após a sua síntese, as resinas foram caracterizadas por GPC/SEC e HPLC. Na Figura 4.1 encontra-se representada a distribuição dos pesos moleculares, obtida por análise em GPC, das resinas realizadas no primeiro grupo de experiências desta etapa do projecto.

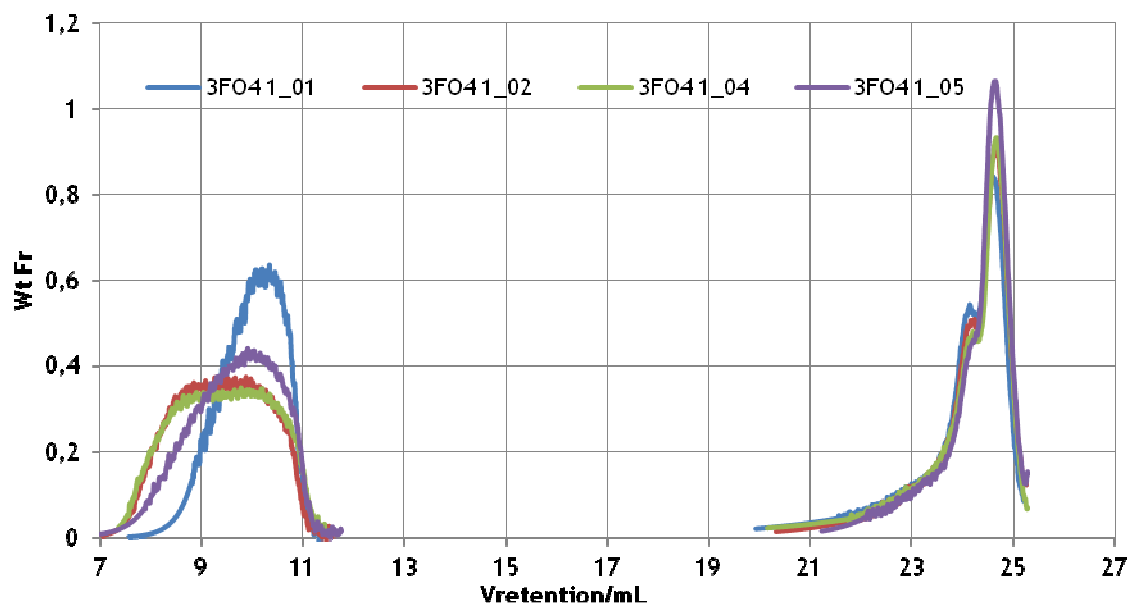


Figura 4.1 Distribuição dos pesos moleculares das resinas do protocolo 1

Por observação desta é possível verificar que ambas as resinas apresentam polímeros com altos e baixos pesos moleculares. Apesar de as resinas 3FO4 1.04 e 1.05 terem a mesma formulação da resina 3FO4 1.01, a sua distribuição de pesos moleculares é mais próxima da distribuição da resina 3FO4 1.02. O intervalo no volume de retenção dos pesos moleculares baixos, [20-26] mL, permite concluir que as quatro resinas são semelhantes, o que não acontece na distribuição dos altos pesos moleculares. Neste caso a resina 3FO4 1.01 apresenta moléculas poliméricas com peso molecular mais baixo do que as restantes resinas, uma vez que o seu intervalo do volume de retenção é entre [8-12] mL e o intervalo das restantes é de [7-12] mL.

A análise em HPLC permitiu determinar a quantidade de ureia e metilolureias presentes na resina final, ou seja, ureia não reagida, monometilolureia e dimetilolureia. Por observação da Figura 4.2 é possível inferir que resinas 3FO4 1.04 e 1.05, que são repetições da resina 3FO4 1.01, apresentam uma maior quantidade de ureia não reagida, possuindo desta forma menos quantidade de monometilolureia e dimetilolureia. Tal como nas análises em GPC/SEC também nesta estas resinas apresentam mais similaridades com a resina 3FO4 1.02.

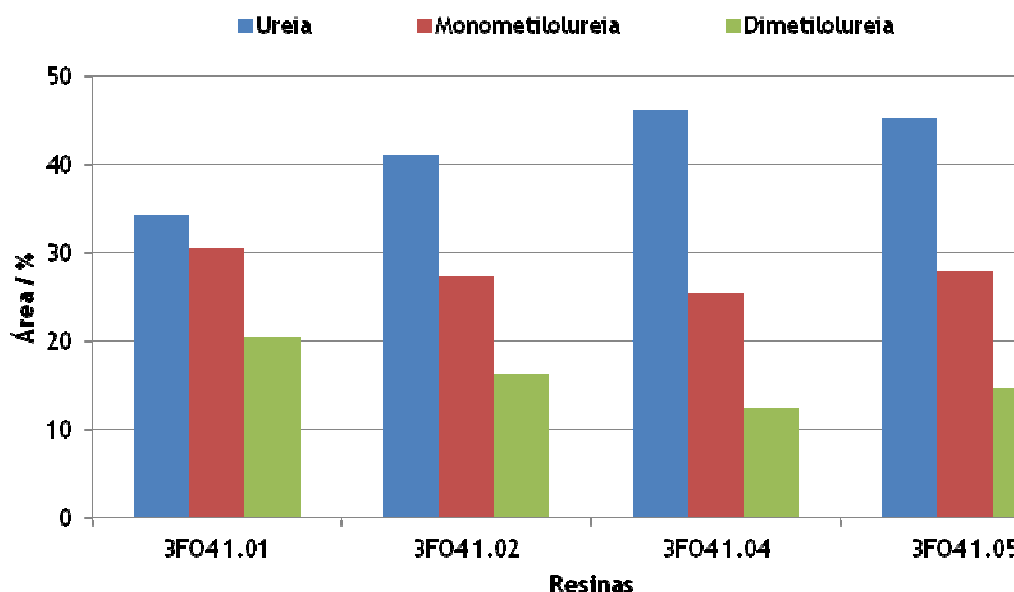


Figura 4.2 Distribuição da quantidade de ureia e metilolureias das resinas do protocolo 1

4.1.2 Produção e avaliação de painéis

O tempo de prensagem considerado foi de 150 s, e a temperatura de prensagem foi de 190 °C. Na Tabela 4.3 encontram-se discriminadas as condições de produção bem como as propriedades físico-mecânicas de cada uma das resinas produzidas (Apêndice A).

Tabela 4.3 Propriedades físico-mecânicas dos painéis das resinas do protocolo 1

Ensaio	3FO4 1.01	3FO4 1.02	3FO4 1.04	3FO4 1.05
Massa Volúmica ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	674	692	666	665
Resistência Interna ($\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$)	0.63	0.64	0.38	0.39
Inchamento em Espessura (%)	14.5	17.4	28.1	31.8
Teor em Água (%)	6.4	6.1	6.3	6.8
Teor de Formaldeído ($\text{mg}/100\text{g}$ placa anidra)	3.9	2.0	3.2	3.0

*Na produção de painéis com as resinas 3FO4 1.01 e 3FO4 1.02 foram utilizadas percentagens de resina superiores à dos painéis com as resinas 3FO4 1.03 e 3FO4 1.04 (aproximadamente 20%).

Por análise dos valores de resistência interna e do inchamento em espessura não é possível concluir nada relativamente à reprodutibilidade do processo de síntese utilizado, uma vez que as duas réplicas da resina 3FO4 1.01 apresentam valores muito inferiores para estas duas características, quando comparadas com a primeira resina, mas também a quantidade de resina utilizada foi diferente. As resinas 3FO4 1.01 e 1.02 apresentam os melhores resultados para cada uma das propriedades, sendo que a segunda resina apresenta melhores resultados em termos de teor de formaldeído.

4.2 Protocolo 2 - Adição da melamina na fase básica

4.2.1 Produção e caracterização de Resinas

Nesta fase do projecto decidiu-se introduzir a melamina a pH entre 7.0-8.0, antes da ureia II, e após a condensação da ureia I em meio fortemente ácido (pH entre 1.0 e 2.5). O protocolo utilizado nesta etapa do projecto está dividido em nove partes distintas.

Numa fase inicial testou-se a viabilidade deste processo produzindo-se quatro resinas nas quais o objectivo era comparar o efeito das variáveis RM F/U_I, RM F/U_{II} e temperatura de condensação da melamina. Numa segunda etapa sintetizaram-se duas resinas iguais em que a única diferença para as quatro anteriores residia na razão molar F/U_I que aumentava para RM3. Na tabela 4.4 encontram-se diferenciadas as variáveis processuais bem como as características das resinas produzidas.

Tabela 4.4 Variáveis de processo e características das resinas do protocolo 2

Ensaio	3FO4 2.01	3FO4 2.02	3FO4 2.03	3FO4 2.04	3FO4 2.05	3FO4 2.06
Data	20-Abr	20-Abr	21-Abr	21-Abr	5-Mai	5-Mai
RM F/U I	RM2	RM1	RM2	RM1	RM3	RM3
% Melamina	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
T _{cond} (°C)	T2	T2	T2	T2	T2	T2
t _{cond} (min)	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
T _{condensação melamina} (°C)	T2	T2	T2	T3	T2	T2
Boletim de Análise						
pH _{final}	8.56	7.87	8.02	8.20		
Viscosidade _{final} (mPa·s)	115.0	142.0	112.5	203.0	Gelificou	Gelificou

As resinas 3FO4 2.01 e 3FO4 2.02 diferem apenas na RM F/U_I, o que provoca apenas uma diferença na viscosidade obtida após a adição da ureia I bem como na viscosidade final. No caso das resinas 3FO4 2.01 e 3FO4 2.03 a diferença reside na RM F/U_{II}, obtendo-se resinas com viscosidades muito semelhantes, o que permite inferir que a variação efectuada não afecta significativamente as características finais da resina. Relativamente às resinas 3FO4 2.02 e 3FO4 2.04 variou-se a temperatura de condensação de melamina, observou-se um aumento de viscosidade final na resina com etapa de condensação da melamina a T3 °C.

As resinas 3FO4 2.05 e 3FO4 2.06 foram produzidas com o objectivo de avaliar o efeito da alteração da RM F/U_I de RM1-RM2 para RM3. Esta variação permitiria que na altura da adição da melamina, houvesse uma maior concentração de formaldeído livre para reagir com esta. No entanto, durante a síntese destas ocorreram muitas falhas directas e indirectas que não permitem que se retirem conclusões sobre estas sínteses. As duas resinas acabaram por gelificar no reactor.

De modo a compararmos as quatro resinas sintetizadas inicialmente com este protocolo, com uma resina industrial convencional, utilizou-se uma resina industrial (R363) com 3 % de melamina para relacionar as resinas em termos físico-químicos e físico-mecânicos. Na Figura 4.3 encontra-se representada a distribuição dos pesos moleculares das resinas laboratoriais e da industrial. Por observação da figura seguinte é possível desde logo inferir que as resinas produzidas em laboratório apresentam uma distribuição de pesos moleculares muito diferente da resina industrial. No que toca aos altos pesos moleculares é possível inferir que a resina industrial possui no intervalo de volume de retenção [7-9] mL uma elevada quantidade de polímero de alto peso molecular, facto que não se verifica nas restantes resinas. As restantes resinas apresentam maior quantidade de polímero de elevado peso molecular no intervalo de

volume de retenção [9-11] mL. Relativamente às quatro resinas produzidas laboratorialmente a distribuição dos pesos moleculares é muito semelhante tanto nos baixos como nos altos pesos moleculares.

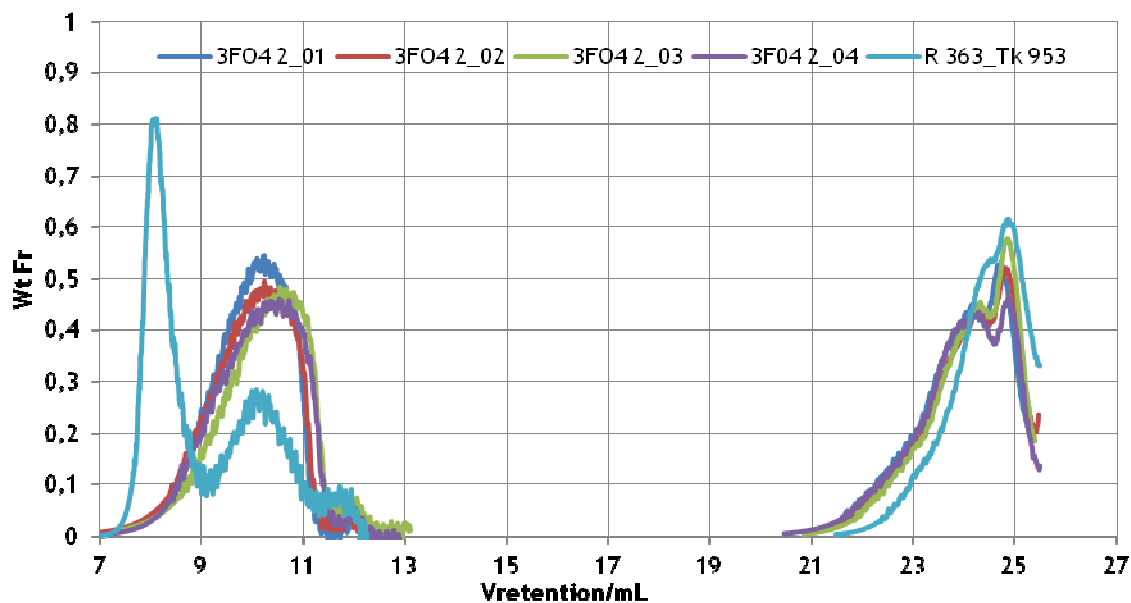


Figura 4.3 Distribuição dos pesos moleculares das resinas do protocolo 2

A distribuição da percentagem de ureia e metilolureias obtida por análise em HPLC pode ser visualizada na Figura 4.4.

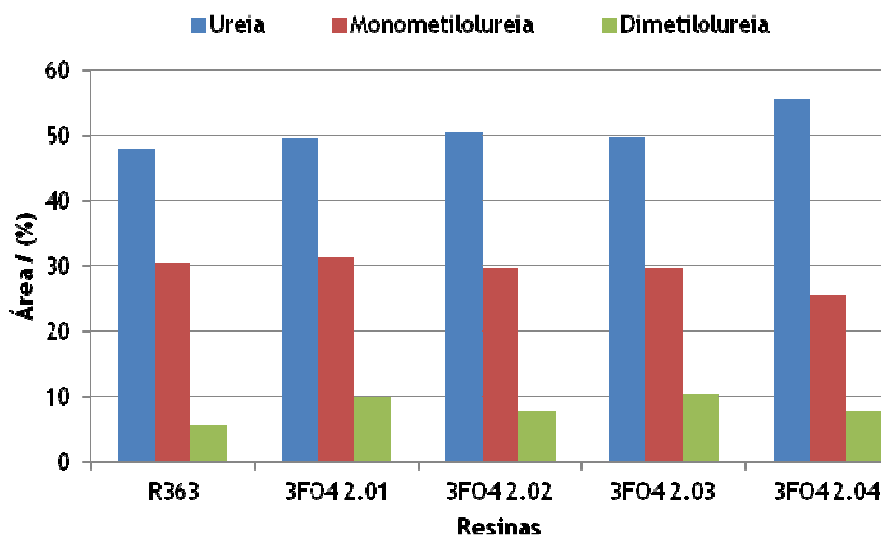


Figura 4.4 Distribuição da quantidade de ureia e metilolureias do protocolo 2

Os resultados indicam que a resina 3FO4 2.04 apresenta a maior percentagem de ureia não reagida. Isto poderá ser devido à temperatura de condensação da melamina ser superior na síntese desta resina. Este facto permite inferir que a condensação da melamina a temperaturas mais elevadas origina menos ureias substituídas, e por isso uma maior quantidade de ureia não reagida.

4.2.2. Produção e avaliação de painéis

Os painéis foram produzidos nas condições *standard*, tempo de prensagem de 150 s e temperatura de prensagem de 190 °C, estando presentes os resultados dos mesmos na Tabela 4.5 (Apêndice A).

Tabela 4.5 Propriedades físico-mecânicas dos painéis das resinas do protocolo 2

Ensaio	R363	3FO4 2.01	3FO4 2.02	3FO4 2.03	3FO4 2.04
Massa Volúmica ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	656	644	642	647	645
Resistência Interna ($\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$)	0.49	0.13	0.18	0.21	0.21
Inchamento em Espessura (%)	24.7	38.3	38.1	38.5	35.7
Teor em Água (%)	5.8	6.2	6.1	5.9	6.1
Teor de Formaldeído ($\text{mg}/100\text{g}$ placa anidra)	4.6	3.2	2.7	3.0	2.5

Comparando as propriedades mecânicas dos painéis produzidos com as resinas laboratoriais e a resina industrial é possível observar que a melhor resina no que toca a resistência interna e inchamentos é a R363, mas em contrapartida possui um teor de formaldeído mais elevado que as resinas laboratoriais.

As resinas sintetizadas em laboratório apresentam resistências internas muito menores do que o valor obtido para a resina de referência, embora o teor de formaldeído seja bastante menor, o que permite concluir que esta não é a melhor formulação para síntese deste tipo de resinas.

4.3 Protocolo 3 - Efeito da melamina como agente neutralizante

4.3.1 Produção e caracterização de Resinas

Nesta etapa do projecto optou-se por testar a utilização da melamina como agente neutralizante em substituição da base utilizada. Desta forma, a melamina é condensada após a condensação da ureia I, a pH compreendido entre 3.0-5.0. Tal ideia surgiu do facto de, aquando da síntese das resinas do protocolo 1, se ter verificado que a adição da melamina a pH extremamente ácido elevava este para valores entre 3.0-5.0.

Para testar o efeito da melamina como agente neutralizante foram sintetizadas duas resinas. Em ambos os casos a percentagem de melamina foi de 6 %. A Tabela 4.6 apresenta as variáveis processuais bem como as características das resinas produzidas segundo este protocolo.

Durante ambas as sínteses foram retiradas amostras ao longo da adição da melamina, de modo a averiguar qual a sua influencia no pH. Foi possível verificar que a adição da primeira porção de melamina aumentou imediatamente o valor do pH da mistura reaccional para 5.0, mantendo-se inalterado até adição da totalidade desta. Quando à resina 3FO4 3.01, esta começou a dar indícios de gelificar mal se terminou a adição da melamina, optando-se neste caso por se adicionar 4 mL de soda. Antes de se tomar esta decisão iniciou-se a toma de uma amostra para medição de pH e de viscosidade, acabando esta por gelificar no interior da pipeta volumétrica.

Tabela 4.6 Variáveis de processo e características das resinas do protocolo 3

Ensaio	3FO4 3.01	3FO4 3.02
Data	12-Mai	12-Mai
RM F/UI	RM3	RM3
% Melamina	6.0	6.0
T _{cond} (°C)	T2	T2
t _{cond} (min)	30.0	30.0
T _{condensação melamina} (°C)	T2	T2
Boletim de Análise		
pH _{final}	8.90	-
Viscosidade _{final} (mPa·s)	210.0	Gelificou

A resina 3FO4 3.02 foi uma repetição da resina 3.01 servindo esta para provar a termoplaticidade da resina, bem como a influência da melamina no pH da reacção. No entanto, após a adição da melamina a resina acabou por gelificar. Como a síntese destas duas resinas foi bastante complexa de controlar laboratorialmente pode-se concluir a inviabilidade do procedimento a nível industrial.

Relativamente às análises de GPC/SEC realizadas à resina 3FO4 3.01, encontra-se representada na Figura 4.5 a distribuição dos pesos moleculares da mesma. É possível observar que esta resina apresenta altos e baixos pesos moleculares, com uma polidispersão em tudo semelhante às resinas produzidas de acordo com o protocolo 2.

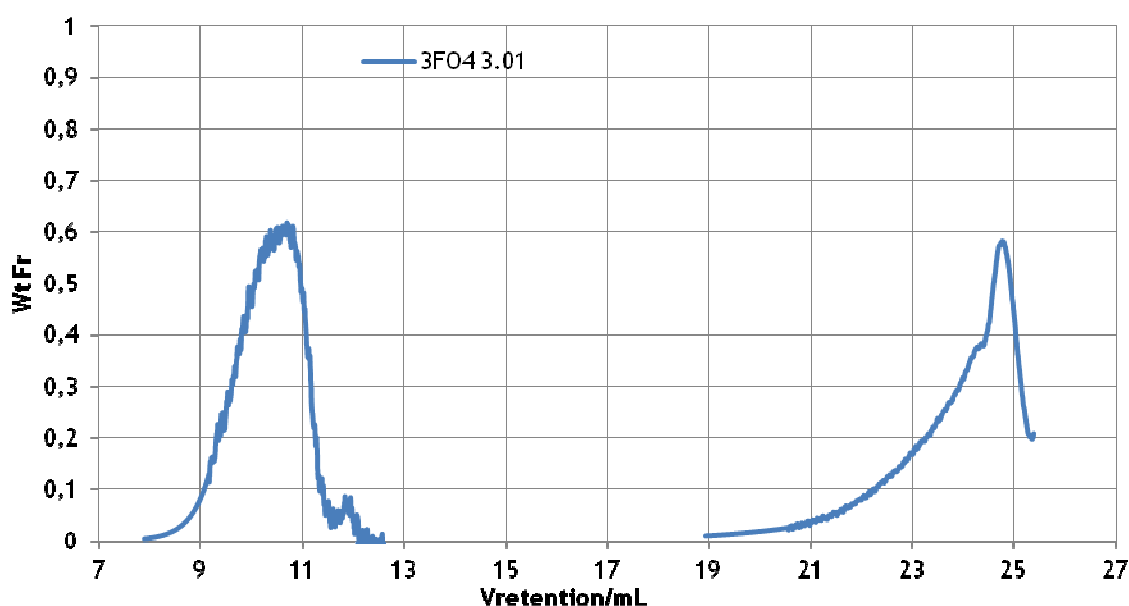


Figura 4.5 Distribuição dos pesos moleculares da resina do protocolo 3

Na Tabela 4.7 encontram-se expressas as percentagens de ureia e metilolureias não reagidas ao longo da síntese da resina. A presença de elevadas percentagens de ureias não substituídas representa normalmente bons valores de reactividade, porem não foi verificado para este caso, uma vez que a reactividade desta resina foi superior a 120 s.

Tabela 4.7 Distribuição da quantidade de ureia e metilolureias do protocolo 3

Resina	Ureia	Metilolureias	Dimetilolureias
3FO4 3.01	47.6	30.9	12.4

4.3.2 Produção e avaliação de painéis

Os painéis foram produzidos nas condições E1, com um tempo de prensagem de 150 s, podendo observar-se os resultados obtidos na Tabela 4.8 (Apêndice A).

Tabela 4.8 Propriedades físico-mecânicas dos painéis da resina do protocolo 3

Ensaio	3FO4 3.01
Massa Volúmica ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	633
Resistência Interna ($\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$)	0.43
Inchamento em Espessura (%)	28.6
Teor em Água (%)	4.7
Teor de Formaldeído (mg/100g placa anidra)	3.4

Apesar das dificuldades de controlo da reacção deste protocolo, a resina apresenta um comportamento excepcional, uma vez que permite cumprir as especificações pretendidas (teor de formaldeído menor que 4.0 e resistência interna superior a 0.40).

4.4 Protocolo 4 - Adição da melamina em meio neutro ou “fracamente” ácido

4.4.1 Produção e caracterização de Resinas

Nesta fase do projecto optou-se pela adição da melamina antes e após a ureia II, sendo esta fase dividida em dois sub-protocolos distintos. A característica principal comum a ambos os sub-protocolos é o facto de a reacção de condensação ser terminada por viscosidades, isto é após a adição da melamina, deixou-se a mistura reaccional a reagir até obtenção de uma viscosidade de 500 cP. Para tal durante um dado período de tempo foram retiradas amostras, em intervalos de tempo pré-definidos, para medição de viscosidade e pH. Esta parte do processo seria realizada a pH's com valores entre 5.0-6.5, onde haveria maior condensação de ureia e melamina. Na primeira etapa foram produzidas duas resinas e na segunda foram produzidas quatro resinas. Na Tabela 4.9 encontram-se discriminadas as variáveis processuais bem como as características das resinas produzidas de acordo com os dois sub-protocolos desta fase.

Tabela 4.9 Variáveis do processo e características das resinas do protocolo 4

Ensaio	3FO4 4.01	3FO4 4.02	3FO4 4.03	3FO4 4.04	3FO4 4.05	3FO4 4.06
	Protocolo 4.1		Protocolo 4.2			
Data	19-Mai	19-Mai	16-Jun	17-Jun	23-Jun	23-Jun
RM F/UI	RM7	RM3	RM4	RM3	RM3	RM3
% Melamina	3	3	3	3	3	3
T _{cond} (°C)	T2	T2	T2	T2	T2	T2
t _{cond} (min)	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
T _{condensação melamina} (°C)	T2	T2	T2	T2	T2	T2
Boletim de Análise						
pH _{final}	8.80	8.75	8.27	8.34	8.82	8.23
Viscosidade _{final} (mPa·s)	72.0	73.0	75.0	85.0	64.0	130.0
Teor em sólidos (%)	63.3	64.4	63.6	64.0	64.6	63.4
Reactividade (s)	120	120	> 120	> 120	107	93

As resinas 3FO4 4.01 e 4.02 foram sintetizadas de acordo com o protocolo 4.1, sendo a única diferença entre elas a razão molar F/U₁. Em ambas as sínteses verificou-se que o pH inicial após adição de ácido apresentava um valor entre 1.5 e 2.5.

O objectivo em ambas as sínteses era adicionar uma dada quantidade de soda após a ureia I que eleva-se o pH para valores entre 5.0-6.5. No entanto, em nenhuma tal foi alcançado, tendo-se optado por seguir as sínteses com valores de pH a rondar os 7.5. No entanto, tal como se veio a confirmar no fim, o facto de este valor ser elevado condicionou as condições para a ocorrência da co-polimerização da ureia com a melamina, tendo-se obtido resinas com baixos valores de viscosidade e elevadas reactividades.

Com o protocolo 4.2 foram sintetizadas quatro resinas com valores de pH para condensação da melamina e da ureia entre 5.5 e 7.0, sendo que a quantidade média de soda adicionada foi de 0.8 mL. Ao longo das sínteses verificou-se que apenas as resinas com pH próximo de 6.0 é que adquiriram viscosidades superiores a 500 cP, valor de paragem da reacção de condensação estabelecido previamente. No entanto apenas a resina 3FO4 4.06 terminou com uma viscosidade superior a 100 cP, valor ainda assim fora da especificação, que diz que a resina deverá terminar com uma viscosidade entre 150 e 300 cP. Relativamente à reactividade das resinas verificou-se que a resina 3FO4 4.06 apresentou o melhor valor ainda assim muito elevado para os valores especificados (50 - 60 s).

Comparando as duas resinas iniciais por análise em GPC/SEC é possível observar-se que a resina 3FO4 4.02 condensou mais originando uma resina final com mais polímero de alto peso molecular que as restantes apresentando também uma elevada quantidade de polímero de baixo peso molecular (Figura 4.6). Tal facto não ocorreu no caso da resina 3FO4 4.01 que apresenta apenas polímeros de baixo peso molecular.

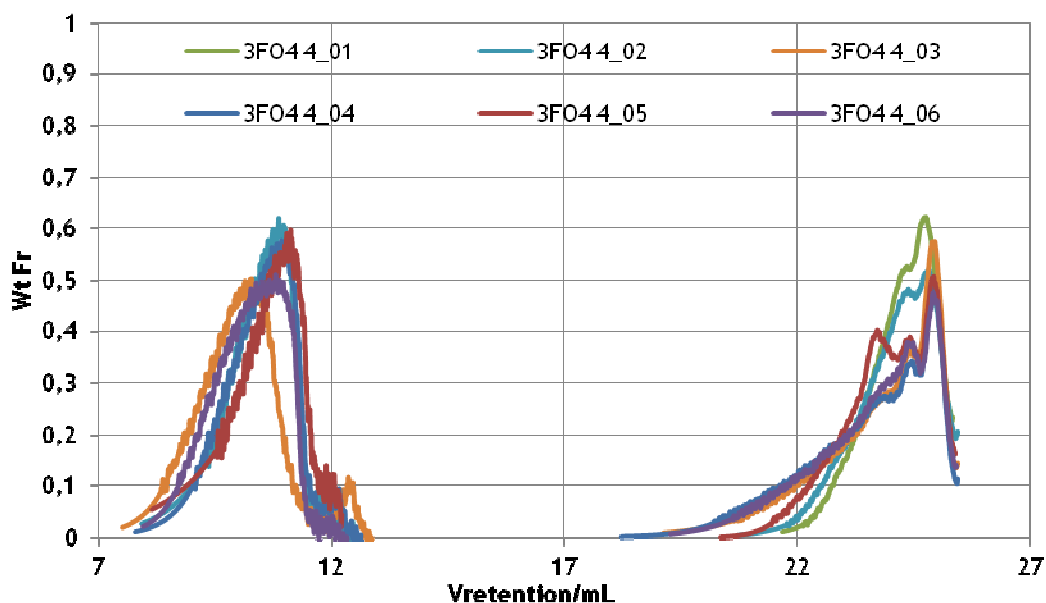


Figura 4.6 Distribuição dos pesos moleculares das resinas do protocolo 4

No que toca às quatro sínteses efectuadas de acordo com o protocolo 4.2 ambas apresentam polímeros de alto e baixo peso molecular, muito semelhantes. É possível observar uma similaridade entre as resinas que condensaram mais (3FO4 4.03 e 4.06) e as que condensaram menos (3FO4 4.04 e 4.05) relativamente aos polímeros de elevado peso molecular.

Em relação às análises em HPLC é possível verificar que quando comparadas as duas resinas iniciais relativamente à quantidade de ureia e dimetilolureia se observa que a resina 3FO4 4.01 apresenta menos ureia não reagida. Tal era de esperar pois como a razão molar F/U₁ desta resina era superior à da resina 3FO4 4.02, a quantidade de ureia adicionada foi menor acabando por ser esta quase toda consumida pelo formaldeído livre.

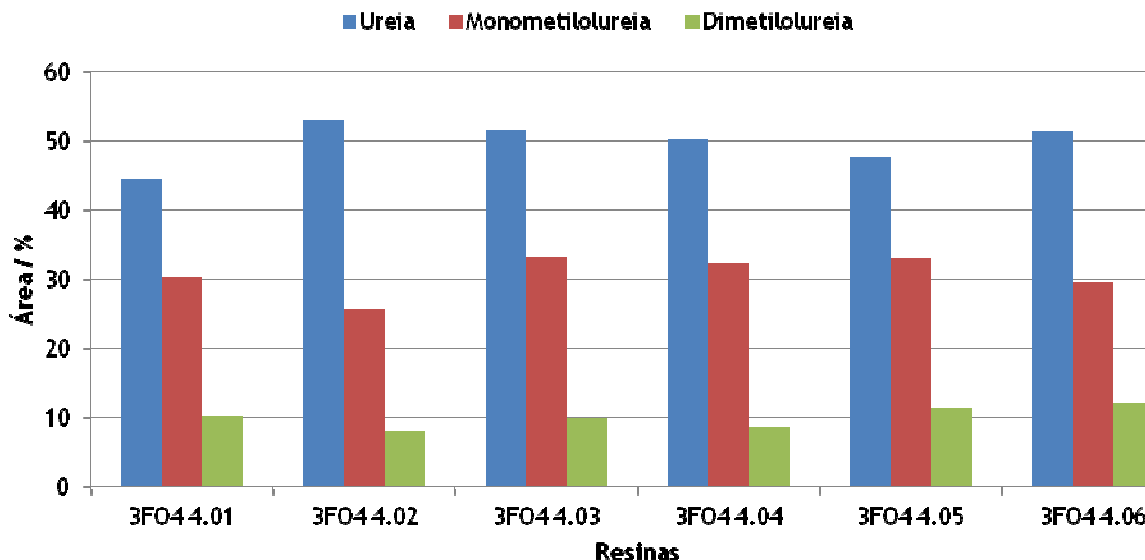


Figura 4.7 Distribuição da quantidade de ureia e metilolureias do protocolo 4

Relativamente às quatro sínteses realizadas de acordo com o protocolo 4.2 é possível demonstrar que estas apresentam percentagens de ureia não reagidas muito semelhantes, bem como de monometilolureias e dimetilolureias (Figura 4.7). Verificou-se que as resinas que adquiriram mais viscosidade após a adição da melamina são as que apresentam mais ureia não reagida. Tal poderá estar relacionado com o facto de nestas resinas a melamina ter copolimerizado em maior quantidade com o formaldeído e com a ureia, restando menos formaldeído livre para a restante ureia reagir.

4.4.2 Produção e avaliação de painéis

Os painéis foram produzidos nas condições E1, com um tempo de prensagem de 150 s encontram-se na Tabela 4.10 representadas as condições de produção bem como os resultados obtidos (Apêndice A).

As resinas 3FO4 4.01 e 4.02 apresentaram valores de reactividade muito elevados tendo-se optado por não produzir painéis com as mesmas.

Relativamente ao teor em formaldeído as quatro resinas apresentam valores bastante satisfatórios. Já era de esperar que a resina 3FO4 4.04 apresentasse um resultado mais favorável, uma vez que o facto de a sua síntese ter sido um pouco mais demorada, tornou possível um maior consumo de formaldeído durante a mesma. No entanto, os resultados obtidos para a resistência interna e do inchamento apresentam-se afastados dos valores pretendidos (resistência interna superior a 0.40 e inchamento em espessura inferior a 15 %).

Tabela 4.10 Propriedades físico-mecânicas dos painéis das resinas do protocolo 4

Ensaio	3FO4 4.03	3FO4 4.04	3FO4 4.05	3FO4 4.06
Massa Volúmica ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	648	640	627	637
Resistência Interna ($\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$)	0.37	0.30	0.28	0.32
Inchamento em Espessura (%)	29.9	32.8	33.2	28.5
Teor em Água (%)	5.1	5.1	6.0	6.7
Teor de Formaldeído ($\text{mg}/100\text{g}$ placa anidra)	2.7	2.4	3.0	2.8

4.5 Protocolo 5 - Adição da melamina em meio ácido

4.5.1 Produção e caracterização de Resinas

Nesta fase optou-se pela adição da melamina em fase ácida, pH entre 3.5-4.0, antes da ureia I. Este protocolo é semelhante ao protocolo 1 com a excepção do pH de condensação que é ligeiramente superior. Após a adição da ureia I a mistura reaccional fica a reagir até se atingir a viscosidade de 500 cP. Para tal durante um dado período de tempo foram retiradas, a cada 15 minutos, amostras para medição da viscosidade e do pH. Esta parte do processo seria realizada a pH's com valores entre 4.5-6.0, onde haveria maior condensação de ureia e melamina. O procedimento a utilizar pode ser dividido em nove partes distintas.

Na tabela 4.11 encontram-se apresentadas as variáveis processuais bem como as características das seis resinas sintetizadas nesta última fase do projecto. Os testes a este protocolo foram realizados simultaneamente aos testes ao protocolo 4.2, sendo a parte final do projecto mais dedicada a este protocolo devido aos bons resultados obtidos para as duas primeiras sínteses.

A diferença essencial entre as seis sínteses é o pH a que a ureia I é adicionada à mistura reaccional e como consequência o volume de soda adicionada após a melamina. Ao longo das sínteses pode se verificar que quando menor o pH da reacção mais rapidamente a reacção evolui, isto é, o número de tomas de amostras que se consegue tirar após a adição da ureia I diminui drasticamente com a diminuição do pH. A resina 3FO4 5.04 foi uma repetição da 5.01, mas uma vez que o pH apresentou um valor muito inferior ao esperado (4.0-4.5), a resina evoluiu muito rapidamente e acabou por gelificar.

Com a síntese das últimas duas resinas pode-se verificar que para pH mais elevados dever-se-á deixar a mistura reaccional reagir até viscosidades mais elevadas, uma vez que após a

adição da segunda e terceira ureia, a resina acaba por terminar com viscosidade inferior a 100 cP.

Tabela 4.11 Variáveis do projecto e características das resinas do protocolo 5

Ensaio	3FO4 5.01	3FO4 5.02	3FO4 5.03	3FO4 5.04	3FO4 5.05	3FO4 5.06
Data	1-Jun	15-Jun	16-Jun	17-Jun	02-Jul	02-Jul
RM F/UI	RM7	RM7	RM7	RM7	RM7	RM7
% Melamina	3	3	3	3	3	3
T _{cond} (°C)	T2	T2	T2	T2	T2	T2
t _{cond} (min)	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
Boletim de Análise						
pH _{final}	8.21	9.18	8.80	-	9.67	9.10
Viscosidade _{final} (mPa·s)	430.0	140.0	95.0	Gelificou	185.0	76.0
Teor de sólidos %	63.4	63.41	64.17	-		
Reactividade (s)	74	110	48	-		

Relativamente às análises em GPC/SEC é possível observar na Figura 4.8 a distribuição dos pesos moleculares das três resinas sintetizadas na fase inicial deste protocolo.

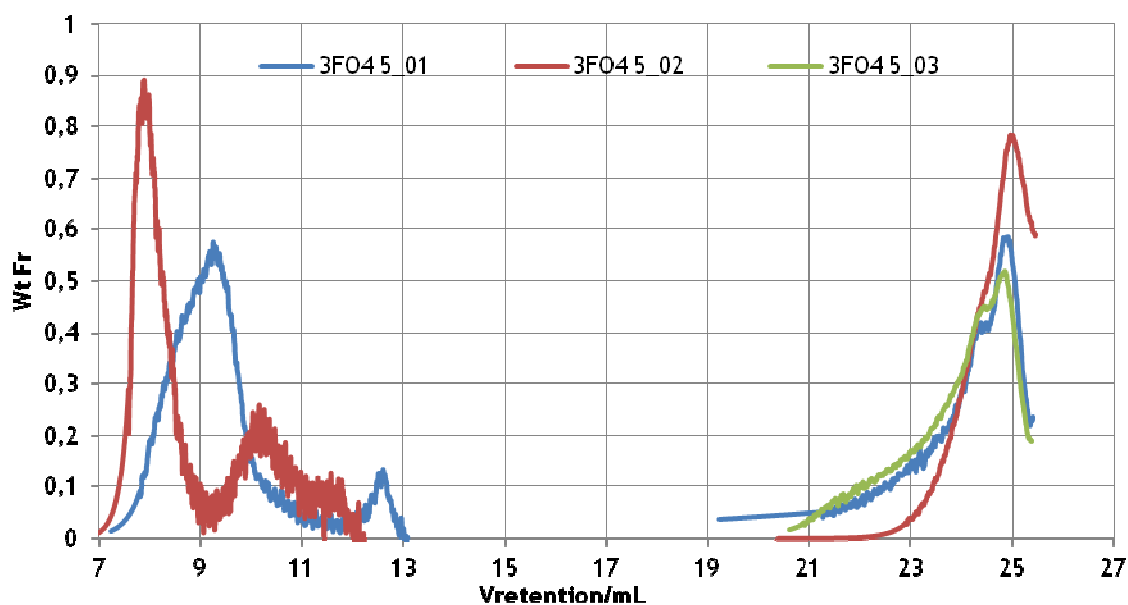


Figura 4.8 Distribuição dos pesos moleculares das resinas do protocolo 5

A resina 3FO4 5.03 apresenta apenas polímeros de baixo peso molecular, como ureia e ureias substituídas, muito devido ao baixo grau de polimerização alcançado durante a sua síntese.

Quanto às restantes resinas analisadas estas apresentam uma distribuição de pesos moleculares ligeiramente diferentes das resinas produzidas nos protocolos anteriores, bem como diferentes polidispersões. As resinas 3FO4 5.05 e 5.06 não foram analisadas em GPC/SEC devido a problemas no equipamento em questão.

No que toca às análises em HPLC (Figura 4.9) inferiu-se que o aumento do pH da reacção de condensação, promove um aumento na quantidade de ureia não reagida, originando uma diminuição constante na quantidade de monometilureias e dimetilureias.

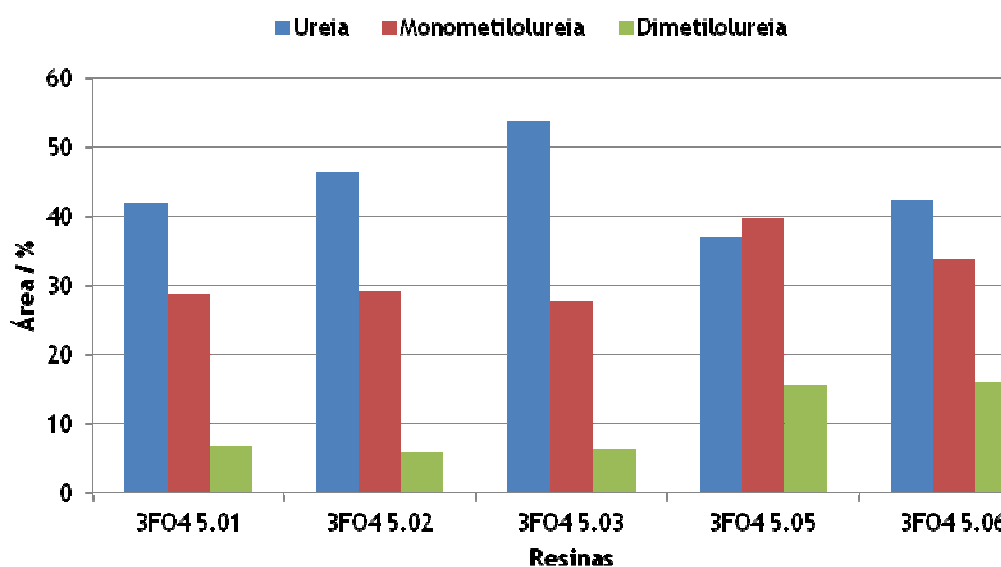


Figura 4.9 Distribuição da quantidade de ureia e metilureias do protocolo 5

Contrariamente às restantes resinas deste protocolo, a resina 3FO4 5.05 apresenta uma maior quantidade de monometilureias do que de ureia não reagida, o que indicará uma reacção de condensação menos predominante ao longo da sua síntese. As resinas 3FO4 5.01 e 5.06 foram sintetizadas quase nas mesmas condições apresentando desta forma uma distribuição de ureia e ureias substituídas muito semelhante.

4.5.2 Produção e avaliação de painéis

Os painéis foram produzidos nas condições E1, com um tempo de prensagem de 150 segundos encontrando-se os resultados obtidos na Tabela 4.12 (Apêndice A).

Tabela 4.12 Propriedades físico-mecânicas dos painéis das resinas do protocolo 5

Ensaio	3FO4 5.01	3FO4 5.02	3FO4 5.03	3FO4 5.05	3FO4 5.06
Densidade ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	637	634	641	628	622
Resistência Interna ($\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$)	0.44	0.35	0.36	0.41	0.44
Inchamento em Espessura (%)	28.9	29.6	29.9	31.1	30.9
Teor em Água (%)	5.4	5.0	5.1	4.8	4.7
Teor de Formaldeído ($\text{mg}/100\text{g}$ placa anidra)	2.7	2.5	2.7	3.3	2.8

No geral os resultados apresentaram valores favoráveis de todas as características relativamente próximos do esperado. Os resultados permitem concluir que o aumento significativo do pH da reacção provocou uma diminuição na resistência interna dos painéis. No que toca à emissão de formaldeído, todas as resinas apresentaram valores inferiores ao limite imposto por lei (4mg). Em relação aos restantes parâmetros verifica-se que os valores são muitos semelhantes entre as resinas sintetizadas para os diferentes valores de pH de reacção.

4.6 Comparação entre uma resina do projecto e resinas da concorrência

Após se ter alcançado o protocolo mais promissor para a síntese deste tipo de resinas, decidiu-se analisar em GPC/SEC e HPLC amostras de duas resinas de empresas concorrentes, que produzem resinas ureia-formaldeído fortificadas com melamina bem cotadas no mercado. De modo a não se comparar apenas as propriedades físico-químicas destas resinas mas também as propriedades físico-mecânicas, foram também produzidos painéis dessas duas resinas.

De entre os protocolos testados ao longo da tese, o que originou resinas com melhores propriedades físico-químicas e físico-mecânicas foi o protocolo 5, sendo estas as resinas que irão ser comparadas com as resinas da concorrência. Uma comparação preliminar das resinas através de análise em GPC/SEC permite observar uma grande similaridade entre a distribuição de pesos moleculares da resina 3FO4 5.02 e as resinas de empresas concorrentes, sendo esta visível na Figura 4.10. É possível afirmar-se pela visualização dos resultados destas análises que as resinas são sintetizadas por processos muito similares.

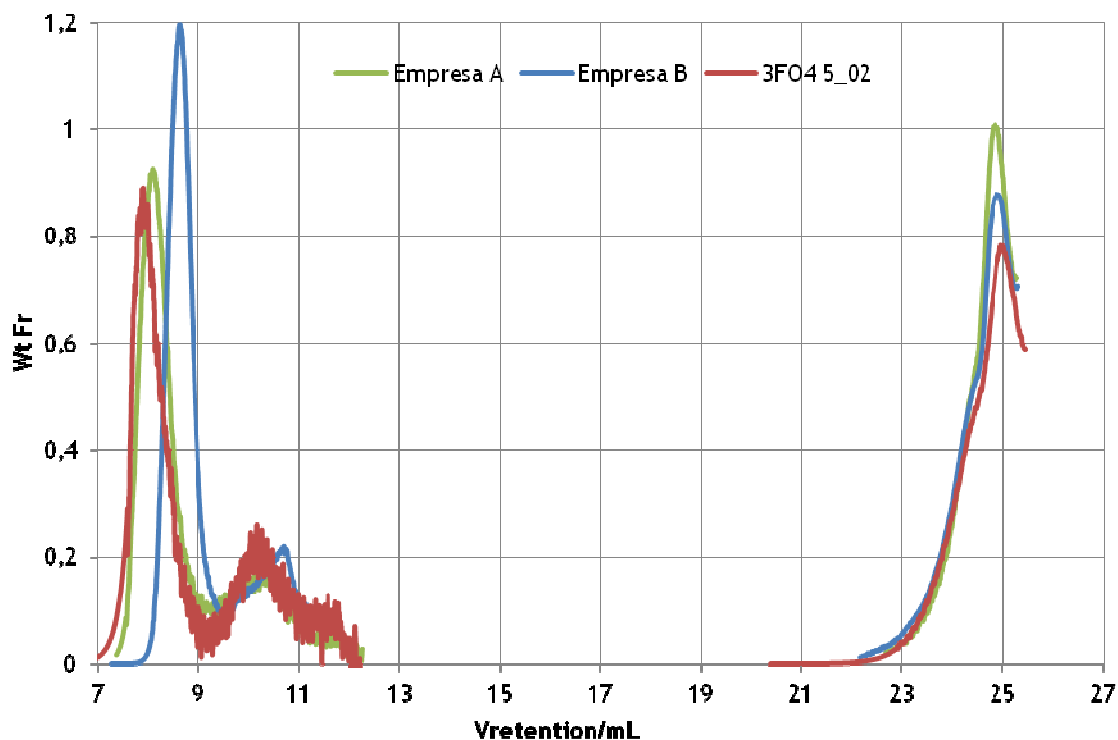


Figura 4.10 Distribuição dos pesos moleculares das resinas

Relativamente à distribuição da quantidade de ureia e de ureias substituídas presentes em cada resina é possível inferir, por observação da Figura 4.11 que existe uma ligeira diferença em relação à quantidade de ureia não reagida entre as resinas da concorrência e uma maior diferença para a resina produzida no presente projecto.

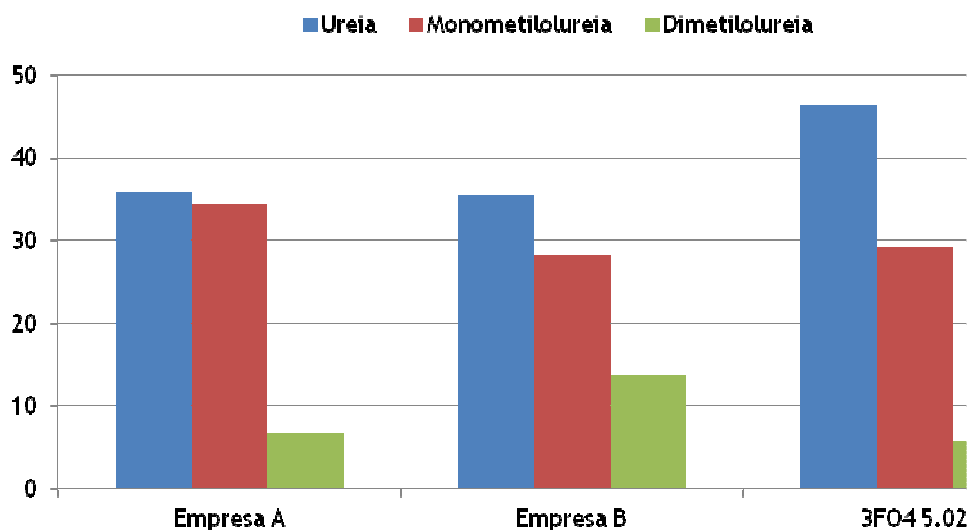


Figura 4.11 Distribuição da quantidade de ureia e metilolureias

A presença de elevadas quantidade de ureias substituídas indica que o grau de polimerização da resina foi menos elevada no caso da resina 3FO4 5.02, tendo este sido muito similar nas duas resinas da concorrência. Tal como anteriormente referenciado a presença de uma grande quantidade de monometilolureia e dimetilolureia poderá indicar que as duas resinas da concorrência serão mais reactivas do que a laboratorial. No entanto, na globalidade existe uma grande semelhança entre as três resinas em estudo.

Em relação às propriedades físico-mecânicas foram produzidos painéis de aglomerado de partículas de madeira para cada uma das resinas em estudo, encontrando-se as condições de produção e os resultados obtidos discriminados na Tabela 4.13 (Apêndice A).

Tabela 4.13 Propriedades físico-mecânicas dos painéis

Ensaio	3FO4 5.02	Empresa A	Empresa B
Densidade ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	634	635	628
Resistência Interna ($\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$)	0.35	0.40	0.43
Inchamento em Espessura (%)	29.6	32.3	29.0
Teor em Água (%)	5.0	6.2	4.7
Teor de Formaldeído ($\text{mg}/100\text{g}$ placa anidra)	2.5	3.1	2.9

De um modo geral é possível observar-se pelos resultados que três resinas são muito similares, contudo a melhor das três resinas será a da empresa B pois apresenta ao mesmo tempo valores muito bons tanto de resistência interna como de teor de formaldeído. É de salientar que a resina da empresa B possui na sua constituição 6 % de melamina contra os 3 % das restantes resinas em estudo. Esta diferença contribui muito para os valores obtidos nas suas propriedades físico-mecânicas. A resina produzida neste projecto apesar de apresentar o menor valor de resistência interna possui o melhor valor de teor em formaldeído. É então possível afirmar-se que apesar de esta não ser melhor do que as já comercializadas encontra-se muito perto de atingir as capacidades físico-mecânicas destas últimas.

4.7 Estudo da evolução da distribuição dos pesos moleculares de uma resina ao longo da sua síntese

De modo a melhorar o conhecimento das reacções de polimerização que ocorrem ao longo da síntese de resina Mel-UF, efectuou-se uma monitorização *off-line* em GPC/SEC. Para tal, durante a síntese da resina 3FO4 4.06, foram retiradas amostras nos pontos mais importantes da sua síntese. A Tabela 4.14 apresenta a informação sobre as amostras recolhidas ao longo da síntese.

Tabela 4.14 Identificação das diferentes fases durante a síntese

Amostras	Tempo de reacção (min)	Etapa da Reacção	T (°C)	pH
1	30	Após a condensação da ureia inicial	T2	1.5-2.5
2	55	Durante condensação da melamina	T2	5.5-7.0
3	115	Durante condensação da melamina	T2	5.5-7.0
4	165	Após a metilolação da segunda ureia	T1	> 7.5
5	180	Após adição da última ureia	35	> 7.5

A Figura 4.12 representa a distribuição dos pesos moleculares obtidos ao longo das amostras. A síntese inicia-se com uma reacção de polimerização entre o formaldeído e ureia inicial, onde as metilolureias são formadas e imediatamente condensadas para formar metiloureas. Forma-se então um polímero UF pouco condensado de baixo peso molecular (amostra 1).

Posteriormente é adicionada a melamina a pH medianamente ácido, formando-se assim metilolmelaminas, que condensadas originam polímero com ligações de metileno. A amostra 2 foi recolhida 10 min após a adição de toda a melamina, sendo possível visualizar a evolução do pico referente aos baixos pesos moleculares, ao passo que o pico dos altos pesos moleculares se mantém sensivelmente igual. A reacção de polimerização prosseguiu durante mais um determinado tempo ocorrendo o consumo de grande parte das metilolureias e metilolmelaminas, podendo-se observar que aos 115 min de reacção um deslocamento do pico dos altos pesos moleculares para a zona de menor volume de retenção. Por outro lado, o pico referente aos baixos pesos moleculares deixou de ser predominante deslocando-se também ligeiramente para a esquerda.

A amostra 4 foi recolhida após a adição da segunda ureia numa etapa em que apenas ocorria metilolação do formaldeído não reagido com esta ureia formando-se metilolureias. O pico correspondente aos baixos pesos moleculares torna a ficar mais nítido, deslocando-se para zonas de volume de retenção superior. Na distribuição dos pesos moleculares correspondente à resina final (amostra 5) é notória a presença do pico referente aos baixos pesos moleculares que indica a presença da ureia não reagida. Verifica-se uma estabilização no pico alusivo aos altos pesos moleculares, o que era de esperar pois uma vez finda a etapa de condensação apenas ocorre formação de metilolureias, oligómeros.

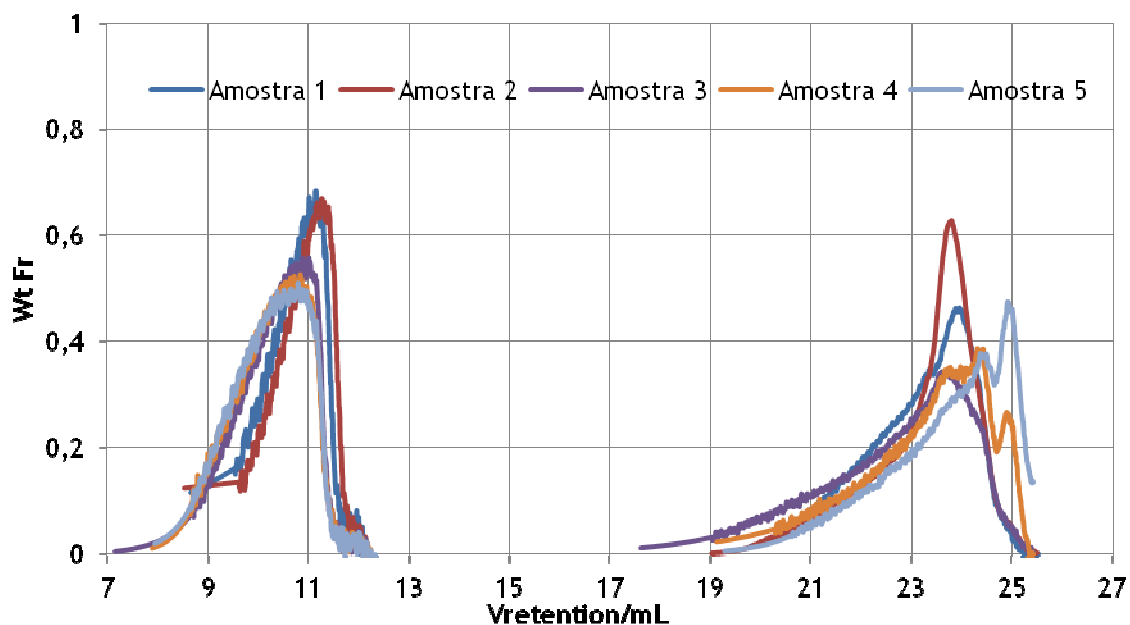


Figura 4.12 Monitorização da resina 3FO4 4.06 por GPC/SEC

5 Conclusões

O principal objectivo da presente tese foi o desenvolvimento de uma resina UF de baixa emissão de formaldeído fortificada com melamina. Após uma longa série de testes em que foram avaliados procedimentos de síntese inovadores, pode-se concluir que a formulação deste tipo de resinas foi notoriamente melhorada. O último protocolo desenvolvido permitiu obter resultados bastante promissores, em termos do desempenho mecânico e emissões de formaldeído, após aplicação da resina em painéis de aglomerado de madeira.

A estratégia seguida para esta formulação consiste na copolimerização da melamina com a ureia em ambiente medianamente ou fortemente ácido, originando a formação de um copolímero de melamina-ureia-formaldeído.

A comparação do desempenho das resinas desenvolvidas no presente projecto com resinas de duas empresas concorrentes, consideradas de elevado desempenho, permitem afirmar que a última formulação testada tem um comportamento equivalente a essas.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objectivos Realizados

De seguida apresentam-se os objectivos estipulados e o seu grau de realização:

- ✓ **Síntese de resinas Mel-UF:** este objectivo foi cumprido efectuando-se vários testes de despistagem a novas formulações, tendo-se obtido um procedimento promissor, com o qual se produziram resinas com características próximas das presentes em resinas de empresas concorrência.

- ✓ **Caracterização das resinas Mel-UF:** este objectivo foi cumprido, tendo-se determinado as propriedades físico-químicas das resinas sintetizadas através de análises simples de pH, reactividade, teor em sólidos e viscosidade. Estas resinas foram também caracterizadas no que toca à sua distribuição dos pesos moleculares, por GPC, bem como na presença de ureia não reagida na resina final, por HPLC.

- ✓ **Produção e caracterização dos painéis de aglomerados de partículas de madeira produzidos com as resinas Mel-UF:** este objectivo foi cumprido, tendo-se produzido painéis com quase todas as resinas produzidas ao longo do processo. Estes foram posteriormente sujeitos a uma série de ensaios físico-mecânicos que permitiam a avaliação do desempenho final da resina.

- ✓ **Optimização do processo de produção por planeamento factorial de experiências:** este objectivo não foi cumprido. Até ao último mês do projecto ainda se pensou ser possível realizar este objectivo, verificando-se posteriormente a impossibilidade de tal acontecer, focando o trabalho apenas na investigação do melhor procedimento para a síntese das resinas Mel-UF.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

O controlo do teor de água presente em cada um dos tipos de partículas de madeira utilizado para a produção dos painéis de aglomerados de madeira é muito importante pois esta propriedade afecta bastante as propriedades dos painéis. Assim antes de cada produção é necessária a determinação precisa do teor de água. O teor de água foi determinado por colocação de 3 amostras com cerca de 3 g de madeira na estufa a 103 °C, por um período mínimo de 3 horas. Foi realizado um estudo sobre influência do tempo de permanência da madeira na estufa na medição do teor de água. Verificou-se que se as amostras de madeira permanecerem na estufa durante uma semana, a diferença entre o teor de água determinado ao fim de três horas e ao fim de uma semana é de um ponto percentual. Um estudo mais aprofundado desta influência deveria ser realizado num futuro próximo de modo a melhorar a qualidade de produção dos painéis.

6.3 Limitações e Trabalho Futuro

Sendo a síntese deste género de resinas um processo muito complexo do ponto de vista de controlo das condições laboratoriais, e uma vez que este se tratava de um primeiro contacto com a síntese laboratorial, as resinas apenas puderam ser realizadas na presença de pelo menos duas pessoas. Por outro lado os problemas que ocorreram ao longo do projecto com os reservatórios de formaldeído que vinham de Sines acabaram por atrasar um pouco o desenvolvimento do trabalho. O formaldeído é produzido em Sines, tendo de ser acondicionado e transportado a 60 °C de modo a evitar a formação de paraformaldeído.

Tendo-se possivelmente obtido uma formulação com um desempenho já suficientemente bom, o trabalho futuro da empresa consistirá na optimização laboratorial desse procedimento, de modo a melhorar as características finais da resina. Posteriormente, seguir-se-á um conjunto de testes industriais, antes da sua eventual comercialização.

6.4 Apreciação final

Os testes realizados permitiram descartar hipóteses anteriormente levantadas e alcançar um procedimento promissor, comprovado pelas análises realizadas às resinas após a sua síntese.

A comparação entre as resinas produzidas e as já comercializadas por empresas concorrentes demonstrou uma franca melhoria das nossas resinas, sendo estas já muito semelhantes às existentes no mercado.

Referências

- Bono, A., Beng, Y. K., Siambum, N. J. (2003). Melamine-Urea-Formaldehyde (MUF) Resin: The Effect of Number of Reaction Stages and Mole Ratio on Resin Properties. *Jurnal Teknologi*, 38, 43-52.
- Breyer, R. A., Hollis, S. G., & Jural, J. J. (1997). *Patente N.º 5,681,917*. U.S.
- Conner, A. H. (1996). Urea-Formaldehyde Adhesive Resins. *Polymeric Materials Encyclopedia*, 11, 8496-8501.
- Druet, B., & Rochet, G. (1991). *Patente N.º 5,008,365*. U.S.
- Dunky, M. (1998). Urea-Formaldehyde (UF) adhesive resins for wood. *Adhesion & Adhesives*, 18(2), 95-107.
- Dunky, M., Grostad, K. (2008). European market for wood adhesives - actual status and trends. *Cost Action E34*, 202-205.
- Ferra, J., Mendes, A., Costa, M., Magalhães, F.M., Carvalho, L. (2010). Characterization of urea-formaldehyde resins by GPC/SEC and HPLC techniques: ageing history. *J. of Adhesion Sci. and Tech.*, 24(8), 1535-1551
- Ferra, J., Mendes, A., Costa, M., Carvalho, L., Magalhães, F.M. (2010). Monitoring two urea-formaldehyde resins synthesis processes by GPC/SEC. *Polymer International (Submitted)*.
- Heger, F. (1984). *Patente N.º 4,454,277*. U.S.
- Hse, C.-Y. (2009). Development of melamine modified urea formaldehyde resins based on strong acid pH catalyzed urea formaldehyde polymer. *For. Prod. J.*, 59(5), 19-24.
- Hse, C.-Y., Fu, F., Pan, H. (2008). Melamine-modified urea formaldehyde resin for bonding particleboards. *For. Prod. J.*, 58(4), 56-61.
- IARC (2006). Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans, World Health Organization - International Agency For Research On Cancer. 88.
- Kim, M. G., No, B. (2004). Syntheses and Properties of Low-Level Melamine-Modified Urea-Melamine-Formaldehyde Resins. *J. Appl. Poly. Sci.*, 93(6), 2559-2569.
- Kim, M. G., No, B. Y. (2007). Evaluation of Melamine-Modified Urea-Formaldehyde Resins as Particleboard Binders. *J. Appl. Polym. Sci.*, 106(6), 4148-4156.
- Pizzi, A., Mittal, K. L. (2003). *Handbook of Adhesive Technology* (2nd ed.). New York: Marcel Dekker.

Pizzi, A., Zanetti, M. (2003). Low Addition of Melamine Salts for Improved Melamine-Urea-Formaldehyde Adhesive Water Resistance. *J. Appl. Poly. Sci*, 88(2), 287-292.

Shiau, D. W., Smith, E. (1985). *Patente N.º 4,536,245*. U.S.

Williams, J. H. (1983). *Patente N.º 4,410,685*. U.S.

Williams, J. H. (1984). *Patente N.º 4,482,699*. U.S.

Anexo A - Resultados de propriedades físico-mecânicas dos painéis

Tabela A. 1 Propriedades físico-mecânicas dos painéis produzidos no protocolo 1 a 150 s

	3FO4 1.01	3FO4 1.02	3FO4 1.04	3FO4 1.05
Massa Volúmica ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	668	-	660	670
	680	692	683	654
	676	702	672	649
	670	682	652	684
	675	691	664	669
Média	674	692	666	665
Resistência Interna ($\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$)	0.63	-	0.36	0.40
	0.66	0.58	0.41	0.37
	0.64	0.64	0.39	0.31
	0.58	0.65	0.39	0.41
	0.66	0.67	0.35	0.46
Média	0.63	0.64	0.38	0.39
Inchamento em Espessura (%)	17.1	17.9	27.8	32.5
	13.3	17.2	26.9	30.1
	13.4	21.2	30.1	29.9
	12.3	15.9	27.0	33.3
	16.2	14.7	28.9	33.1
Média	14.5	17.4	28.1	31.8
Teor em Água (%)	6.4	6.6	6.3	7.1
	6.6	5.9	6.1	6.8
	6.5	5.7	6.3	7.0
	6.6	5.7	6.3	6.4
	6.1	6.5	6.4	6.9
Média	6.4	6.1	6.3	6.8
Teor de Formaldeído (mg/100g placa anidra)	3.9	2.0	3.2	3.0

Tabela A. 2 Propriedades físico-mecânicas dos painéis produzidos no protocolo 2 a 150 s

	R363	3FO4 2.01	3FO4 2.02	3FO4 2.03	3FO4 2.04
Massa Volúmica (kg·m ⁻³)	650	657	639	644	638
	659	631	642	649	653
	663	644	642	645	650
	651	644	646	648	637
Média	656	644	642	647	645
Resistência Interna (N·mm ⁻²)	0.44	0.19	0.13	0.22	0.18
	0.50	0.21	0.24	0.25	0.24
	0.51	0.02	0.18	0.18	0.23
	0.51	0.10	0.16	0.20	0.19
Média	0.49	0.13	0.18	0.21	0.21
Inchamento em Espessura (%)	23.7	40.0	37.1	38.4	34.7
	26.0	38.0	38.8	37.9	37.4
	24.7	38.0	39.4	39.5	36.4
	24.5	37.1	36.9	38.0	34.2
Média	24.7	38.3	38.1	38.5	35.7
Teor em Água (%)		6.4	6.2	5.9	6.1
	5.7	6.1	6.3	5.8	5.9
	5.7	6.1	5.8	6.0	5.9
	5.7	6.3	5.9	5.9	6.3
Média	5.8	6.2	6.1	5.9	6.1
Teor de Formaldeído (mg/100g placa anidra)	4.6	3.2	2.7	3.0	2.5

Tabela A. 3 Propriedades físico-mecânicas dos painéis produzidos no protocolo 3 a 150 s

	3FO4 3.01
Massa Volúmica ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	639
	629
	628
	635
Média	633
Resistência Interna ($\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$)	0,45
	0,39
	0,40
	0,49
Média	0,43
Inchamento em Espessura (%)	27,5
	28,8
	28,8
	29,4
Média	28,6
Teor em Água (%)	5,0
	4,7
	4,5
	4,7
Média	4,7
Teor de Formaldeído (mg/100g placa anidra)	3,4

Tabela A. 4 Propriedades físico-mecânicas dos painéis produzidos no protocolo 4 a 150 s

	3FO4 4.03	3FO4 4.04	3FO4 4.05	3FO4 4.06
Massa Volúmica ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	646	640	624	637
	631	633	627	623
	655	631	629	649
	661	656	629	639
Média	648	640	627	637
Resistência Interna ($\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$)	0.35	0.27	0.33	0.26
	0.37	0.27	0.27	0.27
	0.36	0.31	0.24	0.37
	0.39	0.36	0.27	0.37
Média	0.37	0.30	0.28	0.32
Inchamento em Espessura (%)	31.1	31.0	33.2	28.6
	32.1	34.5	33.0	28.3
	27.5	33.0	33.6	28.2
	28.7	32.7	33.1	29.0
Média	29.9	32.8	33.2	28.5
Teor em Água (%)	5.3	5.2	5.8	6.8
	4.8	5.1	5.9	6.6
	4.9	5.1	6.0	6.6
	5.3	4.9	6.1	6.7
Média	5.1	5.1	6.0	6.7
Teor de Formaldeído (mg/100g placa anidra)	2.7	2.4	3.0	2.8

Tabela A. 5 Propriedades físico-mecânicas dos painéis produzidos no protocolo 5 a 150 s

	3FO4 5.01	3FO4 5.02	3FO4 5.03	3FO4 5.05	3FO4 5.06
Massa Volúmica ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	634		628	639	632
	639	617	645	619	623
	628	628	639	629	625
	646	649	650	625	607
Média	637	634	641	628	622
Resistência Interna ($\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$)	0.42	0.37	0.33	0.39	0.43
	0.46	0.32	0.37	0.44	0.47
	0.40	0.32	0.35	0.33	0.45
	0.46	0.37	0.40	0.46	0.42
Média	0.44	0.35	0.36	0.41	0.44
Inchamento em Espessura (%)	30.7	30.3	30.3	31.3	31.2
	28.9	27.7	28.0	29.6	30.9
	27.2	29.2	31.3	31.3	30.1
	28.7	31.1	29.9	32.3	31.5
Média	28.9	29.6	29.9	31.1	30.9
Teor em Água (%)	5.4	5.0	5.2	5.0	4.6
	5.3	5.0	5.0	5.0	4.5
	5.3	5.0	4.9	4.6	4.7
	5.4	4.9	5.2	4.6	4.8
Média	5.4	5.0	5.1	4.8	4.7
Teor de Formaldeído ($\text{mg}/100\text{g}$ placa anidra)	2.7	2.5	2.7	3.3	2.8

Tabela A.6 Propriedades físico-mecânicas dos painéis produzidos para resinas da concorrência a 150 s

	Empresa A	Empresa B
Massa Volúmica ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	633	633
	625	637
	627	624
	655	616
Média	635	628
Resistência Interna ($\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$)	0.38	0.37
	0.38	0.47
	0.38	0.43
	0.45	0.45
Média	0.40	0.43
Inchamento em Espessura (%)	34.5	29.1
	32.1	30.3
	32.3	27.3
	30.1	29.2
Média	32.3	29.0
Teor em Água (%)	6.3	4.7
	6.1	4.6
	6.1	4.8
	6.2	4.6
Média	6.2	4.7
Teor de Formaldeído (mg/100g placa anidra)	3.1	2.9