

# Mestrado Integrado em Engenharia Química

## *Desenvolvimento de uma metodologia on-line para o controlo de síntese de resinas ureia formaldeído usando FT-NIR*

### Tese de Mestrado

de

Inês Borges Marques

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

EuroResinas - Indústrias Químicas S.A



Orientador na FEUP: Prof. Fernão D. Magalhães

Orientador na EuroResinas - Indústrias Químicas S.A: Eng<sup>a</sup>Nádia Paiva



Universidade do Porto  
Faculdade de Engenharia

**FEUP**

Departamento de Engenharia Química

Julho de 2014







## Agradecimentos

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

Um agradecimento especial à minha orientadora empresarial, a Engenheira Nádia Paiva, pela disponibilidade e orientação da parte prática do projeto e por todos os conhecimentos transmitidos e esclarecimento de dúvidas no decorrer do projeto.

Ao Professor Fernão Magalhães pelo apoio, orientação, conhecimento científico e por todo o seu trabalho de revisão da tese.

Ao Eng<sup>o</sup> João Ferra e aos Professores Luisa Carvalho, Jorge Martins por todo o conhecimento e disponibilidade transmitidos ao longo do projeto.

À Ana Henriques, Liliana Carneiro, Ângela Dias, Carolina Peixoto, Sandra Monteiro, Neuza Tavares e Ana Antunes e Margarida Nogueira por todo o companheirismo e pelos variados momentos de boa disposição proporcionados, ao longo destes 5 meses.

Aos meus pais e à minha irmã, pela disponibilidade, compreensão e constantes incentivos que sempre me transmitiram.

A todos os amigos que me acompanharam ao longo deste percurso e que sempre me incentivaram e me divertiram.

---

## Resumo

As resinas de ureia-formaldeído são as mais utilizadas pelas indústrias de painéis de aglomerados de madeira, principalmente devido à sua reatividade e excelente capacidade de adesão à madeira. Por outro lado, tem como aspectos negativos uma resistência à humidade muito limitada e elevada emissão de formaldeído.

A síntese de resina ureia formaldeído é produzida por três etapas: adição, condensação e neutralização (adição da ureia final). Ao longo do projeto foram sintetizadas várias resinas com retirada de tomas para a medição de viscosidade e aquisição de espetros por NIR, tendo como finalidade a criação do método.

O objetivo deste projeto foi o desenvolvimento de um método *on-line* para controlo da síntese ureia formaldeído, a partir da Transformada de Fourier no Infravermelho Próximo (NIR), de modo a obter uma avaliação rápida e fiável tanto de laboratório como em escala industrial.

Para a compreensão da síntese de resina UF, recorreu-se a métodos espectroscópicos, como a espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR), que é um método rápido e não destrutivo, sendo cada vez mais utilizado em análises químicas em processos industriais.

**Palavras-Chave:** Resinas ureia-formaldeído; espectroscopia do infravermelho próximo; análise multivariada

---

## Abstract

The urea-formaldehyde resins are the most used by the wood pellet industry panels, mainly due to their reactivity and excellent capacity for adhesion to wood. On the other hand, one has negative aspects very limited resistance to moisture and high formaldehyde emission.

The synthesis of urea formaldehyde resin is produced by three steps: the addition, neutralization and condensation (plus the final urea). Throughout the project various resins for removal of portions for viscosity measurement and for acquisition of NIR spectra, with the purpose of creating the method were synthesized.

The aim of this project was to develop a method for *on-line* monitoring of urea formaldehyde synthesis from the Fourier Transform Near Infrared (NIR) to obtain a rapid and reliable assessment of both laboratory and industrial scale.

To understand the synthesis of UF resin, we used the spectroscopic methods such as near infrared spectroscopy (NIR) region, which is a rapid and nondestructive, being increasingly used in chemical analysis in industrial processes.

**Keywords:** Urea-formaldehyde resins, Near-infrared spectroscopy, Multivariate analysis

---



## Declaração

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

*Assinar e datar*

---

# Índice

Índice de figuras .....	ii
Índice de tabelas .....	iii
Notação e Glossário .....	v
<b>1 Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto.....	1
1.2 Contributos do Trabalho.....	2
1.3 Organização da Tese .....	2
<b>2 Estado da Arte .....</b>	<b>3</b>
2.1 Resinas UF .....	3
2.2 Caracterização das resinas UF por NIR.....	4
<b>3 Descrição Técnica.....</b>	<b>8</b>
3.1 Processo de Produção de uma Resina UF.....	8
3.1.1 Processo em meio alcalino-ácido.....	8
3.1.2 Equipamento para síntese laboratorial de resinas UF .....	9
3.2 Análises Físico-Químicas.....	11
3.3 Espectroscopia NIR.....	11
3.3.1 Princípios teóricos da espectroscopia NIR .....	11
3.3.2 Equipamento NIR com Transformada de Fourier .....	12
3.4 Calibração Multivariada .....	14
3.5 Etapa de Calibração .....	15
3.6 Criação do Método .....	15
<b>4 Discussão de Resultados .....</b>	<b>20</b>
4.1 Fase 1 - Construção do método .....	20
4.1.1 Síntese de Resinas .....	20
4.1.2 Seleção Espectral .....	23
4.1.3 Seleção Pré-Processamento .....	27

4.2	Validação Laboratorial .....	28
4.2.1	Síntese .....	28
4.3	Validação Industrial.....	31
5	Conclusões .....	33
6	Avaliação do trabalho realizado.....	34
6.1	Objectivos Realizados.....	34
6.2	Outros Trabalhos Realizados.....	34
6.3	Limitações e Trabalho Futuro .....	34
6.4	Apreciação final .....	35
	Referências .....	37

## Índice de figuras

Figura 2.1	Reação de polimerização da resina UF (Armin, Isenmann) .....	4
Figura 2.2	Principais bandas de absorção em NIR e a sua localização no espectro electromagnético (adaptado de Osborne 2000) .....	5
Figura 3.1	Formação de metilolureias por adição de formaldeído à ureia (adaptado de Nádía Paiva et al.2010).....	9
Figura 3.2	Condensação das metilolureias e da ureia para formar pontes éter de metileno e metileno (adaptado de Nádía et al.2010) .....	10
Figura 3.3	Balão utilizado para síntese de resinas UF .....	10
Figura 3.4	Espectro Electromagnético (Hein,2008) .....	12
Figura 3.5	Representação esquemática de um espectrofotómetro FT-NIR com espectrofotómetro de Michelson (Costa,2000) .....	14
Figura 3.6	Modelo geral do processo de calibração multivariada .....	15
Figura 5.1	Exemplo de um Espectro Infravermelho Próximo .....	22
Figura 5.2 A	Evolução da viscosidade ao longo da etapa de condensação das resinas R1-R5 ..	23
Figura 5.2 B	Evolução da viscosidade da etapa de condensação das resinas R6-R10 .....	23

Figura 5.3 A Escolha da primeira região espectral adequada.....	24
Figura 5.3 B Escolha da segunda região espectral adequada .....	25
Figura 5.3 C Escolha da terceira região espectral adequada .....	25
Figura 5.3 D Escolha da quarta região espectral adequada.....	26
Figura 5.3 E Escolha da quinta região espectral adequada .....	26
Figura 5.4 Calibração para a escolha do pré-processamento .....	28
Figura 5.5 A Comparação da viscosidade obtida e a prevista pelo modelo da resina 11 .....	29
Figura 5.5 B Comparação da viscosidade obtida e a prevista pelo modelo da resina 12 .....	29
Figura 5.5 C Comparação da viscosidade obtida e a prevista pelo modelo da resina 13 .....	30
Figura 5.5 D Comparação da viscosidade obtida e a prevista pelo modelo da resina 14 .....	30
Figura 5.6 Calibração para a escolha do pré-processamento da validação laboratorial.....	31
Figura 5.7 A Comparação da viscosidade obtida e a prevista pelo modelo da RI 1 .....	32
Figura 5.7 B Comparação da viscosidade obtida e a prevista pelo modelo da RI 2.....	32

## Índice de tabelas

Tabela 5.1 Boletim de análise de resinas.....	20
Tabela 5.2 Variáveis de processo e características das resinas .....	21
Tabela 5.3 Escolha do pré-processamento para a criação do método .....	27
Tabela 5.4 Escolha do pré-processamento para a nova criação do método.....	31

## Notação e Glossário

M	Número de amostras
p	Número de variáveis do espetro
$X_i$	Dados espectrais da amostra i
$Y_m$	Valor médio da variável de referência
$Y_i^{meas}$	Valor da variável de referência
$Y_i^{pred}$	Valor da variável prevista

### Lista de Siglas

ABES	Automatic Boding Evaluation System
$^{13}\text{C-NMR}$	Carbon nuclear magnetic resonance- Ressonância magnética nuclear
DMA	Dynamic mechanical analysis- Análise mecânica diferencial
DSC	Differential scanning calorimetry- Calorimetria diferencial de varredura
DTGS	Sulfato de Glicerina Deuterado
Fa	Formaldeído
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
FT-NIR	Fourier Transformer Near-Infrared-infravermelho próximo com transformada de Fourier
InGaAs	Índio-gálio-arsénio
MCT	Tulereto de mercúrio e cádmio
MDF	<i>Medium-Density Fiberboard</i> - Aglomerado de fibras de média densidade
NIR	<i>Near Infrared - Infravermelho próximo</i>
PB	<i>Particle-board</i> - Aglomerado de partículas de madeira
PbS	Sulfureto de Chumbo
PCA	Principal Component Analysis
PRESS	Predictive Residual Error Sum of Squares
PLS	Partial Least Squares- Mínimos quadrados parciais
Resinas UF	Resinas de ureia-formaldeído
RMSECV	Root mean square error of cross validation- raiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada
RMSEE	Root Mean <i>Standard Error of Estimation</i>
SEP <sub>bias</sub>	Correcção do erro do valor médio de previsão
RPD	Residual prediction deviation- Desvio residual de previsão
UF	Ureia-Formaldeído
SD	Desvios aos valores de referência
SEC	Size exclusion chromatography- cromatografia de exclusão de tamanhos
TMA	Thermal Mechanical Analysis
UF	Ureia-Formaldeído
USDA	United States department of Agriculture - Departamento da Agricultura dos Estados Unidos

# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Iwakiri (2005) define o adesivo como material com propriedades aderentes, ou seja, um material que apresenta a capacidade de manter unidos outros materiais nas suas superfícies, formando uma ligação superficial forte e duradoura.

Existem duas classes de adesivos: os naturais e os sintéticos. Os adesivos naturais são derivados de animais e vegetais. Os adesivos sintéticos dividem-se em duas classes, os termoplásticos, que fundem através do aquecimento e solidificam com baixa resistência a altas temperaturas e os adesivos sintéticos termoendurecíveis que são ótimos para usos estruturais, pois durante o seu processo de cura sofrem mudanças químicas irreversíveis, garantindo resistência à humidade e a cargas, além de não apresentar modificações com a variação de temperatura.

Os três tipos mais importantes de resinas termoendurecíveis são as aminoresinas (onde se inserem as resinas ureia formaldeído (UF), as resinas de melamina-formaldeído (MF) e as resinas de melamina-ureia-formaldeído (MUF)), as resinas fenol-formaldeído (PF) e os isocianatos.

As resinas UF começaram a ser produzidas no ano de 1931 de modo a serem utilizadas na indústria da madeira. Com o passar dos anos esta resina tem sido reformulada de modo a poder cumprir com requisitos ambientais, isto é, a razão molar de formaldeído/ureia (F/U) tem vindo a diminuir de modo a prevenir a existência de formaldeído livre.

As indústrias de painéis utilizam em larga escala os adesivos sintéticos para a colagem de madeira e dos seus produtos, como é o caso da resina ureia-formaldeído. Segundo Roffael & Scheneider (1983), 90% dos painéis de derivados de madeira existentes no mundo são produzidos com resinas UF.

O desenvolvimento de novos adesivos permite a expansão das indústrias que utilizam madeiras, principalmente ao considerarmos que o custo do adesivo em relação ao custo total dos painéis de derivados de madeira é elevado nos países em desenvolvimento.

Assim, novos estudos a fim de se encontrar matérias-primas alternativas para produção de adesivos também devem ser efetuados.

Atualmente a empresa EuroResinas - Indústrias Químicas, S.A., do Grupo Sonae Indústria dedica-se à produção de formaldeído, posteriormente utilizado pela própria empresa na

fabricação de resinas para produzir aglomerado de partículas de madeira (PB) e aglomerado de fibras de média densidade (MDF).

As resinas ureia-formaldeído (UF) são os principais adesivos usados na fabricação de painéis de aglomerado de madeira. Apesar da sua importância económica e da sua história de utilização, as resinas só serão compreendidas a partir de métodos espectroscópicos, como a espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR), que é um método rápido e não destrutivo, sendo cada vez mais utilizado em análises químicas em processos industriais. (Lessmann,2008)

Este projeto consistirá principalmente no desenvolvimento de um método *on-line* para o controlo de síntese de resinas UF a partir da espectroscopia de infravermelho próximo (NIR).

A descoberta da espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) é atribuída a Herschel em 1800 quando investigava qual a cor da radiação solar que produzia mais calor, utilizando para isso um prisma de vidro, transparente à radiação, que decompõe a luz solar. Com o auxílio de um termómetro, verificou que ocorria um aumento inesperado de temperatura ao colocar o mesmo na zona logo acima da região vermelha do espectro, descobrindo assim, o que hoje se chama de radiação infravermelho próximo (Naes *et al.*, 2002).

Ao longo deste projeto vão efetuar-se várias sínteses de resinas UF (ureia formaldeído), utilizando a espectroscopia de infravermelho próximo para a criação do método. Contudo, como a espectroscopia de infravermelho próximo origina espectros complexos que apresentam sobreposições e bandas de combinações, não é possível uma interpretação direta dos mesmos. É necessária então a utilização de métodos estatísticos multivariados, uma vez que a espectroscopia origina uma grande quantidade de dados (Wise, *et al.*, 2003). Recorre-se a técnicas quimiométricas que permitem extrair essa informação dos espectros, possibilitando identificar padrões de evolução dos materiais em processo, agrupamento de amostras e detecção de amostras anómalas, permitindo também estimar valores de parâmetros analíticos após metodologias de calibração prévia. (Santos, 2007)

Finalmente, o desenvolvimento do método *on-line*, surge depois de efectuada a criação do método com as resinas sintetizadas, em que é realizada uma comparação entre a viscosidade Brookfield e a viscosidade prevista pelo método.

## 1.2 Contributos do Trabalho

As resinas UF são as mais usadas no fabrico de derivados de madeira e as propriedades destes materiais dependem em larga medida da sua qualidade. O controlo em linha da conversão da reação de condensação durante a sua síntese é uma tarefa difícil. O único método que tem demonstrado algum êxito baseia-se na monitorização do progresso da reação através da

medição em linha dos espectros FT-NIR via fibra óptica, por análise de bandas relacionadas com o consumo de grupos  $-NH_2$  durante os estados iniciais da síntese. Desta forma, nesta tese pretende-se explorar a técnica FT-NIR para a monitorização *on-line* do progresso da reação de polimerização e desenvolver métodos que permitam o controlo automático dos reatores. Tal permitirá a otimização dos processos, possibilitando um aumento da reprodutibilidade dos produtos, bem como uma diminuição do tempo de produção e dos custos e consequentemente aumentar a competitividade da indústria nacional.

### 1.3 Organização da Tese

Esta tese organiza-se em torno de seis partes fundamentais: introdução, estado da arte, descrição técnica, criação do método *on-line* por NIR, discussão de resultados e por fim uma reflexão do trabalho realizado.

A introdução consiste no enquadramento das resinas ureia-formaldeído no panorama geral dos adesivos utilizados para a produção de painéis de aglomerados de madeira.

No estado da arte, está presente a história das resinas UF, a caracterização de resinas UF em traços gerais, a importância da espectroscopia do infravermelho próximo (NIR) e o uso da quimiometria para interpretação do NIR.

Os princípios de síntese de resinas UF, bem como o seu enquadramento na síntese de resinas a nível laboratorial, estão descritos no terceiro capítulo, descrição técnica.

No quarto capítulo são analisados e interpretados os resultados obtidos.

No quinto capítulo são apresentadas as conclusões retiradas no final da presente tese.

O último capítulo trata-se de uma reflexão sobre o trabalho realizado durante a tese e o grau de concretização dos objetivos inicialmente previstos.

E finalmente as referências bibliográficas empregadas são listadas.



## 2 Estado da Arte

### 2.1 Resinas UF

A ureia foi identificada pela primeira vez por Rouelle em 1773. A sua síntese foi descoberta por Wolher em 1824 tendo marcado o início da química orgânica sintética sendo o primeiro produto natural a ser sintetizado em laboratório. Butlerov descobriu o formaldeído em 1859. (Nocanda, 1998).

A reacção entre ureia e formaldeído foi investigada por Tollens, em 1884, que isolou um material amorfo insolúvel. Mais tarde, em 1894, Holzer levou a cabo a reacção na presença de um ácido diluído e obteve-se um precipitado branco, que foi considerado ser di-ureia metileno (Nocanda, 1998). No mesmo ano, Goldschmidt, explorou a reacção adicional sob condições neutras e foi capaz de caracterizar e isolar os produtos (Nocanda, 1998).

A primeira investigação sistemática foi realizada por Hamburger e Einhorn, que foram capazes de isolar os produtos intermédios importantes para a formação resinas UF, monometilolureia e dimetilolureia. Outros intermediários foram isolados e estudados por um inglês, AE. Dixon, em 1918. Uma série de desenvolvimentos resultou finalmente no reconhecimento comercial dos novos e importantes plásticos termoendurecíveis, que foram chamados de "ureia-formaldeído" (Nocanda, 1998).

Segundo Mariotto (2013) a ureia é um composto sólido, cristalino, branco, praticamente inodoro e incombustível, com ponto de fusão a 132,7 °C sendo uma das principais matérias-primas para a produção de resinas ureia-formaldeído. (Koschevic, Dos Santos, Rovaris, 2013) É industrialmente produzida a partir da desidratação do carbamato de amónio a altas pressões e temperaturas. (Lessmann, 2008)

Mariotto (2013) afirma que o formaldeído é um gás à temperatura ambiente, sendo geralmente misturado à água para formar uma solução clara, incolor, irritante, com odor penetrante e forte efeito lacrimojante. (Koschevic, Dos Santos, Rovaris, 2013). Os painéis de derivados de madeira são produzidos a partir de partículas (aglomerado de partículas de madeira), de fibras (MDF) ou de folha de madeira (contraplacado), sendo usada uma resina termoendurecível como ligante. As resinas mais utilizadas no fabrico destes produtos são as resinas de UF, devido à sua excelente adesão aos produtos lenho-celulósicos, excelente coesão interna, facilidade de manuseamento e de aplicação, ausência de cor após endurecimento e baixo preço (Cruz, 2006).

No mundo são produzidas por ano aproximadamente 5 milhões de toneladas de resina UF (Dunky, et al, 2008), representando cerca de 80% da produção mundial de aminoresinas. A quase totalidade da produção nacional é consumida no fabrico de painéis de madeira. Pode-se afirmar que cerca de 80% destas resinas produzidas em Portugal, são produzidas na Bresfor na Gafanha da Nazaré e na EuroResinas em Sines (Cruz, 2006).

As resinas UF começaram a ser produzidas no ano de 1931 de modo a serem utilizadas na indústria da madeira. Com o passar dos anos esta resina tem sido reformulada de modo a poder cumprir com requisitos ambientais, isto é, a razão molar de formaldeído/ureia (F/U) tem vindo a diminuir de modo a prevenir a existência de formaldeído livre. (Matos, 2012)

A resina UF é a combinação de dois compostos químicos que resultam em polímeros lineares e ramificados, ligados tridimensionalmente quando a resina se encontra curada, como se pode observar na Figura 2.1. Tem como principal vantagem a reactividade, baixo custo e excelente capacidade de adesão à madeira. Por outro lado tem como desvantagem uma baixa resistência à humidade e elevadas emissões de formaldeído quando aplicado nos painéis de aglomerado de madeira.

A reacção de síntese mais comum envolve 3 etapas: a reacção de metilolação (ou adição), a reacção de condensação e a neutralização. Na reacção de adição, a ureia reage com formaldeído na presença de um catalisador básico levando à formação de metilolureias, nomeadamente: mono, di, tri e tetrametilolureias, (esta última nunca foi identificada possivelmente por impedimentos estéricos, não ocorre a tetra-substituição, (Lessmann, Valter 2008)). A segunda etapa processa-se em meio ácido, com (pH ácido compreendido entre 5 e 6) e consiste na condensação das metilolureias. A última etapa consiste na neutralização (adição da ureia final). (Dunky, 1998). Esta abordagem vai ser desenvolvida mais à frente na Descrição Técnica.

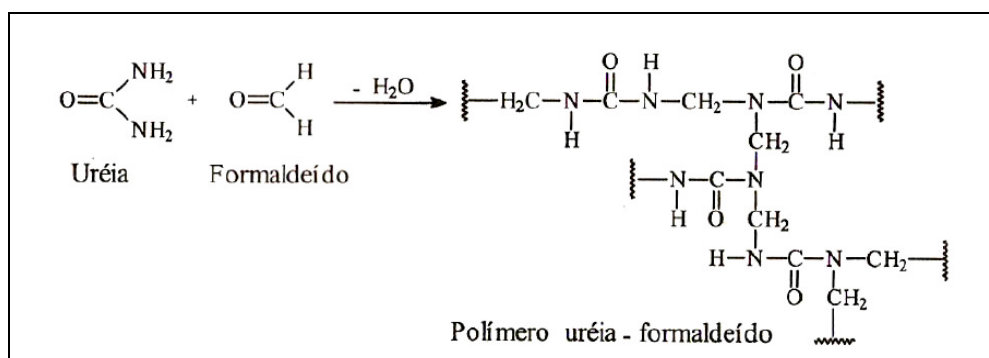


Figura 2.1- Reacção de polimerização da resina UF Fonte: Prof. Armin Isenmann.

## 2.2 Caracterização das resinas UF por NIR

Para caracterizar a resina UF líquida várias ferramentas têm sido usadas, nomeadamente  $^{13}\text{C}$ -NMR (Nuclear Magnetic Resonance) (Ebdon e Heaton, 1997, Kim e Amos, 1990) e FTIR (Myers 1981, Jada, 1990) para a investigação da estrutura da resina, e SEC (Katuscák et al, 1981, Billiani et al, 1990) para determinação dos pesos moleculares (MWD). Mais recentemente, as capacidades da espectroscopia FT-NIR (Fourier Transform Near-Infrared) têm sido exploradas, tendo esta técnica se mostrado ser útil para monitorizar *on-line* o consumo dos grupos  $-\text{NH}_2$  durante as etapas iniciais da síntese (Minipoulou et al, 2003).

O estudo da cura das resinas é mais difícil uma vez que a insolubilidade dos produtos é uma limitação importante para a utilização de certas técnicas de análise (Carvalho et al, 2006). Várias técnicas experimentais tais como  $^{13}\text{C}$ -NMR (Maciel, 1983, Tohmura et al, 2000) no estado sólido e FTIR (Myers, 1981) permitiram uma melhor compreensão da cura ácida a alta temperatura da resina UF (Carvalho et al, 2006). A cura química pode ser monitorizada por DSC (Chow e Steiner, 1975, Szesztay et al, 1993) permitindo estimar o grau de cura química, assim como o calor da reação. A cura mecânica pode ser monitorizada por TMA (Thermal Mechanical Analysis) (Ebwele et al, 1994; Yin, 1994), DMA (Dynamic Mechanical Analysis) (Umemura et al, 1996) ou ABES (Automated Bonding Evaluation System) (Humphrey, 1999).

A espectroscopia no infravermelho próximo por Transformada de Fourier (FT-NIR) é uma técnica de análise para obter o espectro infravermelho mais rapidamente. Um espectro NIR é geralmente apresentado em unidades de absorvância:  $A = \log(1/R)$  ou  $A = \log(1/T)$  onde R é a refletância e T a transmitância, sendo estes os dois modos de aquisição espectral mais importantes (Páscoa, 2006). Teoricamente o sinal para certos valores espectrais é proporcional à concentração de certos tipos de ligações químicas.

A região espectral do infravermelho próximo está presente no intervalo entre os 750 a 2500 nm ( $400\text{-}12000\text{ cm}^{-1}$ ) em relação ao comprimento e número de onda (Pasquini, 2003). Dentro desta gama destacam-se os grupos funcionais C-H, N-H e O-H, conforme se apresenta na Figura 2.2.

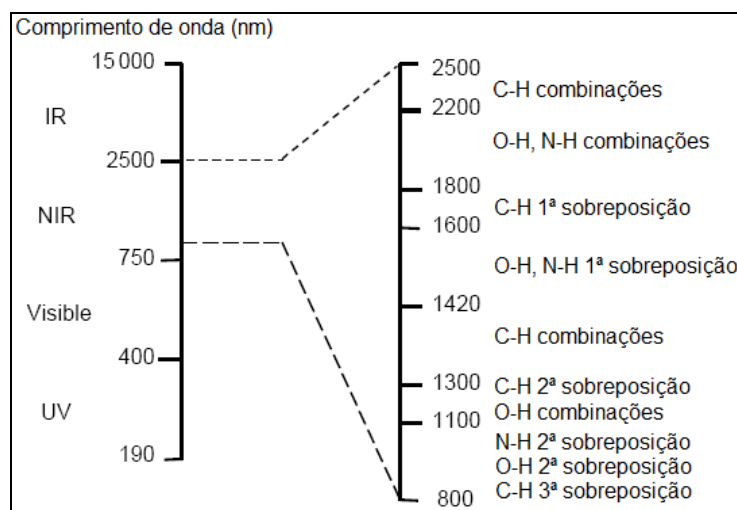


Figura 2.2 - Principais bandas de absorção em NIR e a sua localização no espectro electromagnético (adaptado de Osborne 2000)

De acordo com Jamrógiewicz (2012), até aos anos 60, o NIR não era uma técnica muito conhecida. A partir dos anos 70, a tecnologia o NIR começou a ser estudado e aprofundado, graças principalmente ao trabalho desenvolvido por Karl Norris no Departamento Americano de Agricultura (USDA), cujo sucesso motivou o interesse de várias indústrias, nomeadamente: combustíveis e polímeros, sendo finalmente alargada às farmacêuticas e bioquímicas devido à necessidade de rigorosa regulação destas indústrias (Ciurczak, 2006).

Apesar de complexa a espectroscopia de infravermelho próximo apresenta as seguintes vantagens: os espetros podem ser recolhidos sem preparação da amostra, rápida na obtenção de espetros, cálculos e apresentação de resultados; o método não é destrutivo nem invasivo quer para sólidos quer para líquidos. Por outro lado apresenta como desvantagens: são poucos seletivos, pelo que têm de ser usadas técnicas quimiométricas adequadas aos dados do modelo de onde se deseja extrair as informações; não existem modelos precisos que relacionem a interação entre a luz infravermelha e a matéria, pelo que a calibração é muitas vezes empírica; a construção de modelos de calibração robustos e precisos é por vezes difícil, implicando a utilização de um número razoavelmente grande de amostras para que se possam abranger todas as variações das propriedades químicas e/ou físicas. (Leitão, 2012)

Nos últimos anos o NIR evoluiu ao ponto de se tornar numa técnica indispensável para a investigação científica. (Jamrógiewicz, 2012)

Um dos estudos desenvolvidos no contexto das resinas UF foi a determinação da viscosidade durante a síntese usando a espectroscopia de infravermelho próximo. O objetivo principal deste estudo foi desenvolver uma técnica quimiométrica que pode ser utilizada para a determinação *on-line* ou *offline* da viscosidade da resina durante a sua síntese. (Henriques *et al.*, 2010)

Para a síntese das resinas UF através do processo convencional, as regiões espectrais [7502-6098] e [5000-4246]  $\text{cm}^{-1}$  foram adotadas como as mais importantes para a implementação de métodos de calibração. Os modelos de calibração para a viscosidade foram desenvolvidos tendo em conta não só a região espectral como os diferentes métodos de pré-processamento. O melhor modelo usado na região espectral entre [5000-4246] foi a primeira derivada com vetor de normalização. (Henriques *et al.*, 2010)

Outro dos estudos desenvolvidos foi a determinação da razão molar das resinas UF e MUF usando a espectroscopia de infravermelho próximo. O objetivo deste estudo foi: determinar tanto para sistemas de UF e MUF a viabilidade de espectroscopia FT-NIR para estimar a razão molar U/F; comparar o uso de diferentes métodos de pré-processamento e identificar a melhor região espectral de interesse e utilizar o PCA (Principal Component Analysis) para identificar como as diferenças na composição da resina influenciar as regiões espectrais. (Henriques *et al.*, 2010).



## 3 Descrição Técnica

### 3.1 Processo de Produção de uma Resina UF

A síntese de resinas UF pode ser efectuada por dois métodos distintos: o processo alcalino-ácido e o método fortemente ácido, sendo o primeiro processo utilizado na síntese de resinas alvo de estudo desta tese. O processo fortemente ácido tem como base a ocorrência das reacções de metilolação e de condensação simultaneamente, sendo esta metodologia inicialmente descrita por Williams (1983). O processo meio alcalino ácido consiste na adição de uma a três moléculas de formaldeído a uma molécula de uréia de modo a formar metilolureias, na condensação onde as metilolureias, a ureia e o formaldeído livre ainda presentes no sistema reagem originando moléculas poliméricas com pesos moleculares médios e elevados e por fim na neutralização, onde é adicionada uma quantidade de ureia final, cuja finalidade é diminuir a razão molar F/U para valores entre 1.00-1.15.

#### 3.1.1 Processo em meio alcalino-ácido

A reacção entre a ureia e o formaldeído ocorre em três etapas: metilolação, condensação e neutralização (adição de ureia final). A metilolação refere-se à adição da primeira ureia que vai reagir, com uma solução aquosa de formaldeído a um pH alcalino a cerca de 60 °C. Esta reacção tem como principais produtos a formação de metilolureias, tais como as mono-, di- e trimetilolureias (Figura 3.1). Nesta etapa formam-se também produtos secundários como acetais, hemiacetais e produtos da reacção de esterificação (Dunky, 1998).

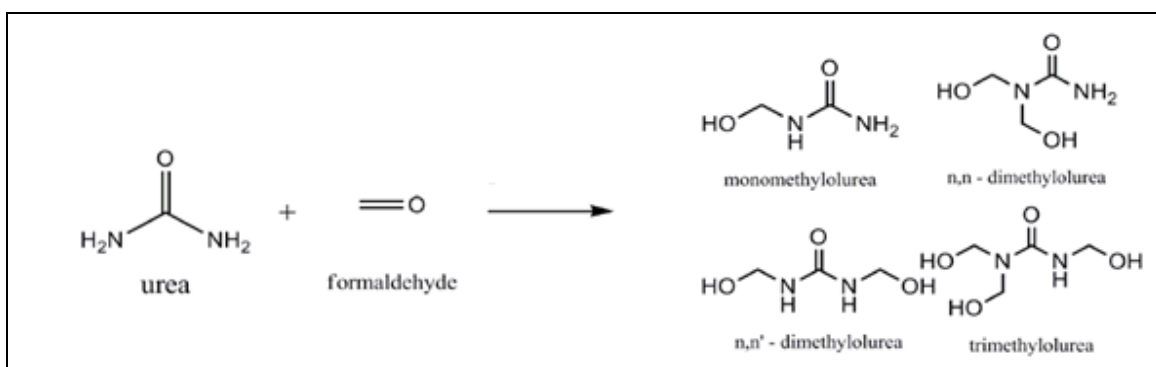


Figura 3.1- Formação de metilolureias por adição de formaldeído à ureia (Paiva et al. 2010)

A etapa de condensação é iniciada por um catalisador ácido. O pH da mistura reacional é ajustado para um pH ácido entre 4 e 6, a uma temperatura entre 90 e 95 °C. Nesta reacção, vão formar-se ligações de metileno e metileno-éter entre as unidades de ureia (Figura 3.2),

resultando em moléculas poliméricas de resina UF e na libertação de algum formaldeído e de alguma água. A reação vai decorrer até ser atingida a viscosidade pretendida.

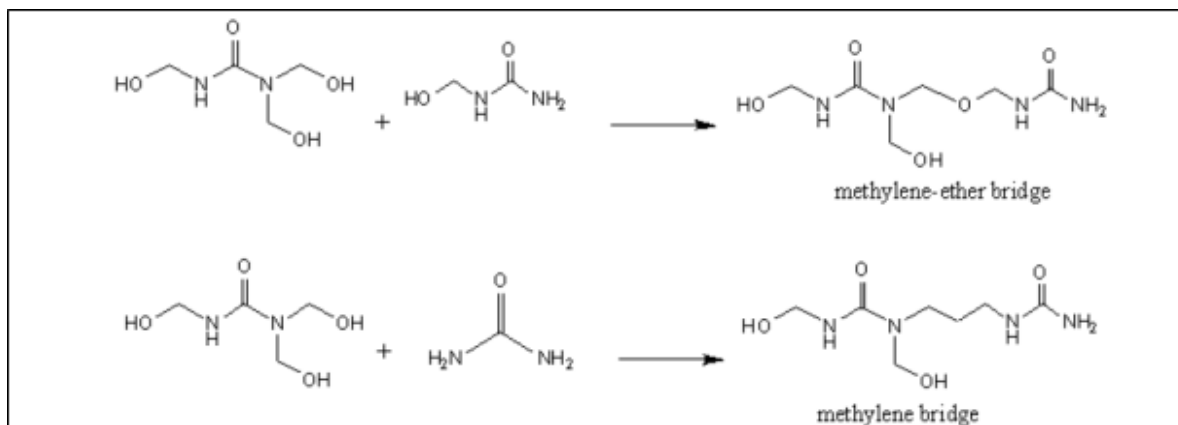


Figura 3.2- Condensação das metilolureias e da ureia para formar pontes éter de metileno e metileno (Paiva et al. 2010)

Na última etapa da síntese de uma resina, enquanto se arrefece a mistura reacional polimérica de pH francamente alcalino, adiciona-se uma quantidade de ureia final, para uma razão molar F/U entre 1.00-1.15.

### 3.1.2 Equipamento para síntese laboratorial de resinas UF

As resinas UF foram produzidas nas instalações do Laboratório da SONAE (CIDI - Centro de Investigação, Desenvolvimento e Inovação), no Centro de Inovação do UPTec.

Para a realização da síntese de resinas UF no laboratório utilizou-se um balão de fundo redondo, que é apresentado de seguida na Figura 3.3.

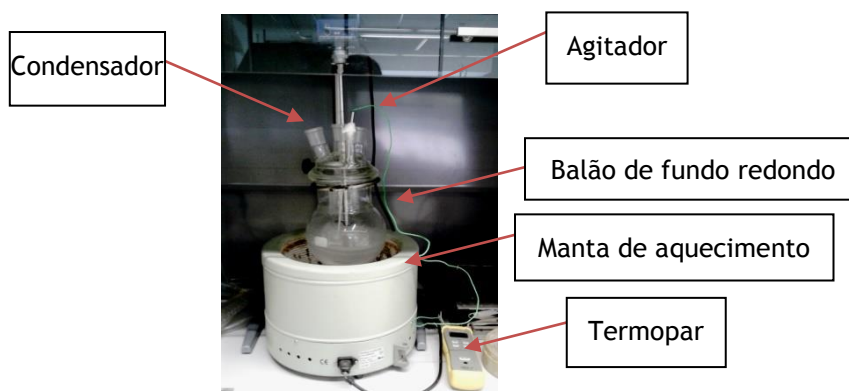


Figura 3.3 - Balão utilizado para síntese de resinas UF

No primeiro método, tal como mostra a figura as resinas são produzidas num balão de fundo redondo com 2,5 L de capacidade, equipados com agitação mecânica, termómetro e um condensador, estando o termómetro imerso na mistura reacional. A temperatura do reactor é controlada manualmente com recurso de uma manta de aquecimento. Relativamente ao

controlo do pH, a sua realização é feita no medidor de pH e a viscosidade, no viscosímetro Brookfield.

## 3.2. Análise Físico-Química

A caracterização físico-química das resinas é importante, pois permite verificar se o produto se encontra dentro dos limites de especificação definidos para assegurar a fiabilidade das resinas.

Para a sua realização foram determinados os seguintes parâmetros: pH, viscosidade, reatividade, teor de sólidos, formaldeído livre e densidade de líquidos.

**pH:** Para a medição do pH foi utilizado um medidor de pH equipado com um eléctrodo de vidro.

**Viscosidade:** As medidas de viscosidade foram obtidas utilizando um viscosímetro digital da marca Brookfield, a uma temperatura constante de 25 °C.

**Teor de sólidos:** A determinação do teor de sólidos foi obtida com base na massa da cápsula (g) e a massa com resina (g) após a homogeneização da solução e secagem durante 3 h a uma temperatura de 120 °C.

**Densidade de líquidos:** Utiliza-se um densímetro, instrumento que indica a densidade de líquidos sem o auxílio de uma balança. Este método baseia-se na medição da pressão exercida pelo líquido, sobre um corpo imerso nesse mesmo líquido.

**Formaldeído livre:** Para a determinação do pH do formaldeído livre, transferiu-se para um gobelé 50 ml de resina e adicionamos 10 ml de sulfato de amónio. De seguida misturou-se bem com uma vareta de vidro. Com o cronómetro, após 15 minutos, determinou-se o pH da solução. O valor de formaldeído é determinado a partir do valor de pH obtido por interpolação de valores tabelados de formaldeído livre em função do pH.

**Reatividade:** Consiste no tempo necessário para ocorrer a gelificação. É determinada por gelificação de uma amostra de resina à temperatura de 100°C, com adição de um catalisador.

## 3.3 Espectroscopia NIR

### 3.3.1 Princípios teóricos da espectroscopia NIR

A espectroscopia de infravermelho próximo apresenta, assim, sobreposições e combinações vibracionais moleculares, sendo que as transições ocorridas não seguem as regras de selecção da mecânica quântica. As ligações químicas que apresentam os maiores desvios são as que envolvem o átomo mais leve (H), sendo, por isso, a espectroscopia NIR particularmente sensível às ligações C-H, N-H, O-H e S-H. As combinações resultam de duas ou mais vibrações

a ocorrer simultaneamente (Osbourne, 1993). A radiação infravermelha (IV) corresponde aproximadamente ao espectro electromagnético que se situa entre as regiões do visível e dos microondas, como se pode observar na Figura 3.4. (Carvalho Lopes, 2008).

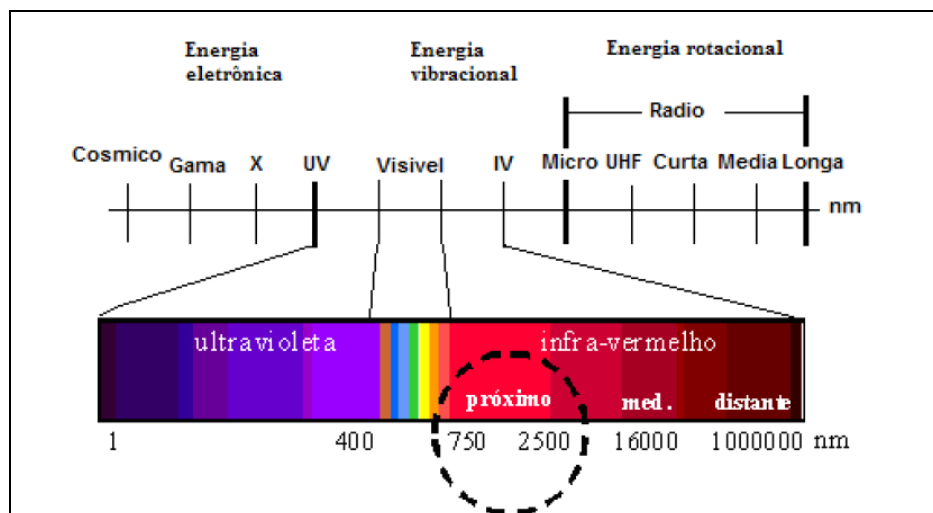


Figura 3.4- Espectro electromagnético (Hein et al., 2008)

Para ocorrer absorção por parte de uma molécula, é necessário que a radiação incidente na mesma provoque excitação vibracional, de modo a que a energia corresponda à diferença de dois estados energéticos vibracionais (Naes et al., 2002). Ao absorver radiação de infravermelho (IV) vai verificar-se uma transição entre os níveis de energia vibracionais, que mediante a frequência e quantidade da mesma, pode indicar qual o tipo e número de ligações entre átomos e grupos funcionais (Santos, 2009).

A espectroscopia de infravermelho próximo NIR, origina espectros complexos que apresentam sobreposições e bandas de combinações, pelo que não é possível uma interpretação direta dos mesmos, a fim de ser possível determinar uma propriedade da amostra. São necessárias as intensidades medidas em vários comprimentos de onda para construir uma calibração, na medida em que um composto se revela em diferentes partes do mesmo espectro (Costa, Alves e Menezes, 2001). Para tal, é preciso recorrer a métodos matemáticos e estatísticos, realizando uma calibração multivariada, a partir de vários comprimentos de onda (Almeida, 2009).

### 3.3.2 Equipamento NIR com Transformada de Fourier

Quando queremos obter um espectro NIR é imprescindível a utilização de um espectrofotómetro, equipamento que é constituído por uma fonte de infravermelho, um conjunto de lentes, um local para colocar as amostras e um detector. Na origem da luz podemos ter lâmpadas de halogéneo, quartzo ou LED. Na detecção, os exemplares de silício

lidam com as ondas de baixo comprimento, enquanto os detectores de sulfureto de chumbo (PbS) e índio-gálio-arsénio (InGaAs) são direccionados para os comprimentos de onda maiores (Silva, Rodrigues e Eusébio, 2008).

Os equipamentos baseados na Transformada de Fourier começaram a aparecer na década de 70 do século XX (Borin, 2003). O espectrofotómetro com Transformada de Fourier tem como resultado do processo de análise um interferograma, o qual contém informação sobre todas as frequências do espectro IV. A operação matemática da transformada de Fourier é depois aplicada, quer por acção de um microprocessador acoplado ao espectrofotómetro, quer por um computador associado externamente ao aparelho, distribuindo assim a energia absorvida pela amostra por cada comprimento de onda, apresentado assim os valores de cada frequência, resultando numa compreensão e leitura dos resultados simplificada (Almeida, 2009).

Quando a radiação deixa a fonte é imediatamente direccionada para um interferómetro de Michelson, onde se dá a codificação espectral, sendo esta peça composta por um repartidor de feixe (*beam splitter*) e dois espelhos, sendo um móvel e outro fixo. Neste acessório divide-se e combina-se a radiação, para assim produzir uma interferência dependente do comprimento de onda (Simões, 2008). A radiação que sai do interferómetro é direccionada para o detector, passando antes pela amostra.

O detector responde electricamente às radiações que recebe depois de estas passarem pela amostra, gerando assim o interferograma, contendo as informações relativas às frequências e características do espectro (Silva, Rodrigues e Eusébio, 2008).

Os detectores mais usados neste tipo de aparelhos são os de sulfato de triglicerina Deuterado (DTGS) e o detector de sulfureto de mercúrio e cádmio (MCT) (Silva, Rodrigues e Eusébio, 2008).

O tratamento matemático da transformada de Fourier é aplicado ao interferograma, sendo este convertido numa curva de energia (espectro), que facilita a leitura dos resultados (Araujo, 2007). Na Figura 3.5 podemos visualizar um interferograma e o espectro que resulta depois de aplicada a transformada de Fourier (Silva, Rodrigues e Eusébio, 2008).

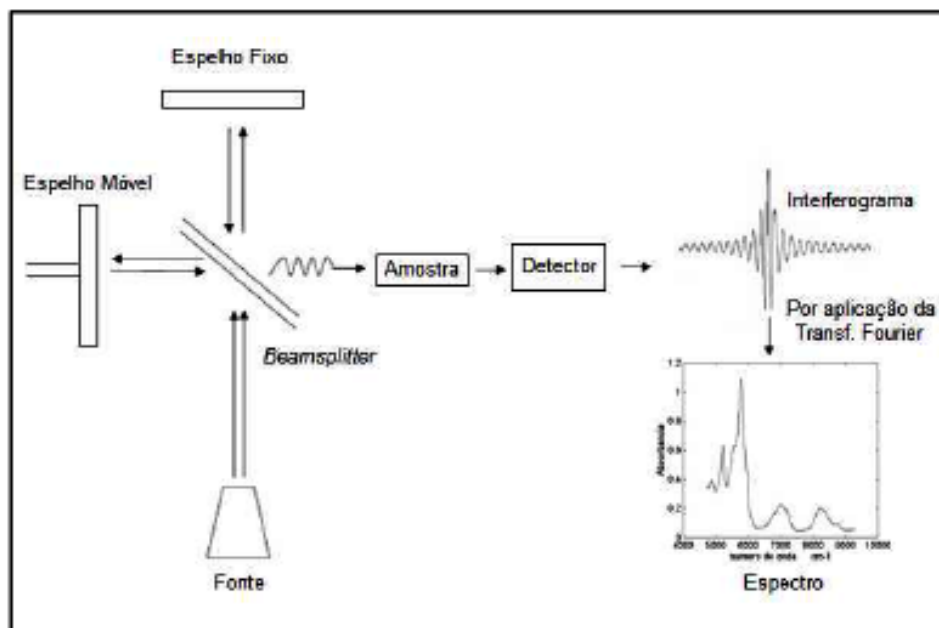


Figura 3.5- Representação esquemática de um espectrofotómetro FT-NIR com espectrofotómetro de Michelson (Costa, 2000)

Deste modo um interferograma é formado pela soma de todas as ondas de diferentes amplitudes e frequências que chegam ao interferómetro. Contudo, apesar de o interferograma conter toda a informação fornecida pelo espectrofotómetro, a forma como a apresenta não é muito útil, assim esta informação é convertida num espectro, relacionando as intensidades com as respectivas frequências, através da transformada de Fourier (Perkins, 1986).

Estes equipamentos possuem algumas características que os distinguem, como por exemplo, o facto de todas as frequências serem analisadas simultaneamente, permitindo uma diminuição do tempo de análise para uma desejada relação sinal-ruído, o número de onda ter maior exactidão e terem uma resolução constante em toda a gama espectral (Ilharco, 2009). Uma outra vantagem destes equipamentos FT-NIR é que permitem a leitura de espectros de amostras em movimento, permitindo uma monitorização *on-line* (Berntsson, et al, 1999).

### 3.4 Calibração multivariada

Como o espectro infravermelho próximo origina espectros complexos que apresentam sobreposições e bandas de combinações, não é possível uma interpretação directa dos mesmos, a fim de ser possível determinar uma propriedade da amostra. São necessárias as intensidades medidas em vários comprimentos de onda para construir uma calibração, na medida em que um composto se revela em diferentes partes do mesmo espectro. Para tal é necessário recorrer a métodos necessários e estatísticos, realizando uma calibração multivariada, a partir de vários comprimentos de onda. (Leitão, 2012).

A calibração multivariada é uma área da quimiometria que se aplica na determinação quantitativa de uma propriedade da amostra pelos seguintes passos, (Leitão 2012). Podemos observar também através da Figura 3.6.

- Selecção de amostras representativas;
- Obtenção dos sinais de análise e respectivos valores de referência;
- Tratamento matemático dos sinais obtidos;
- Selecção do modelo que relaciona as propriedades a serem determinadas com os seus respetivos sinais;
- Validação do modelo.

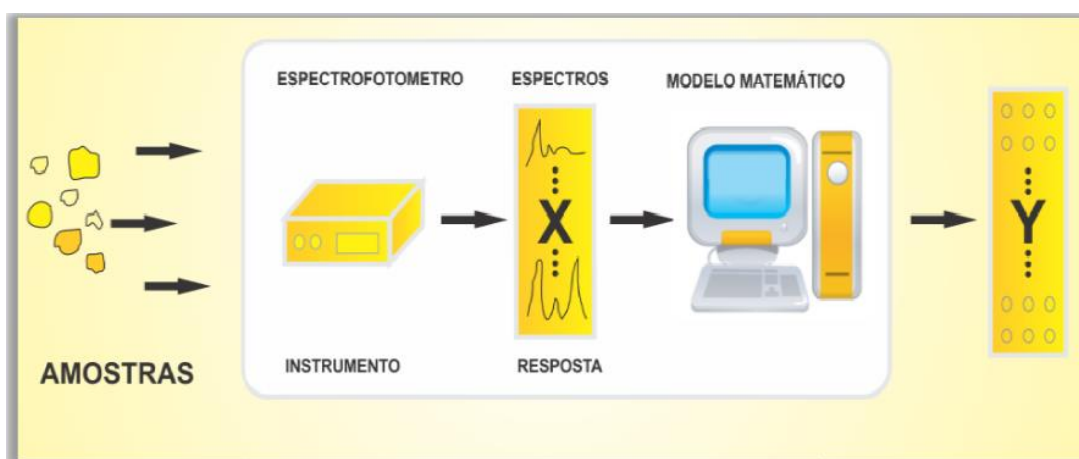


Figura 3.6- Modelo geral do processo de calibração multivariada (Ferreira et al, 1999)

### 3.5 Etapas do processo de calibração

De modo a que se possa desenvolver e interpretar o espectro NIR é fundamental reunir amostras representativas, que reproduzam os parâmetros físico-químicos da amostra que se pretende analisar (Catita, 2005).

Tomando como partida o objectivo da análise a efectuar, é necessário um critério para a escolha das amostras, pré-processamentos e algoritmos para que se possa desenvolver e validar o método (Catita, 2005).

De acordo com o sistema de dados a ser estudado, para obtermos uma calibração multivariada, temos de ter em conta as especificidades e características do mesmo, para que a escolha recaia no método que melhor se ajuste (Simões, 2008).

### 3.6 Criação do método

Um modelo é construído e validado pela utilização de vários conjuntos de amostras. O primeiro é o conjunto de calibração usado para estabelecer o modelo. O segundo conjunto de

amostras é a validação usado para avaliar a capacidade do modelo para estimar amostras desconhecidas (Roggo et al., 2007).

A criação do método está dividida em 4 etapas: preparação do conjunto de validação; registo dos espectros; pré-tratamento de dados e a construção do modelo.

**Preparação de um conjunto de validação:** onde é analisado um conjunto limitado de amostras, que tem como objetivo validar as equações de calibração, avaliando a precisão e a robustez destas.

**Registo de espectros:** obtém-se espectros de um conjunto de amostras, estes são submetidos à análise de regressão, pelo método dos mínimos quadrados parciais.

**Pré-processamento:** consiste na aplicação de métodos correctivos de interferências causadoras de variação na aquisição dos espectros. A maioria dos espectros necessita de pré-processamento para remoção de defeitos (Buning-Pfaue, 2003) e interferências (Chen et al., 2004).

**Construção do modelo:** Seleção do modelo que melhor estabelece a relação entre o sinal instrumental e a propriedade desejada; (Nunes, 2008)

Uma das principais técnicas de análise multivariada para a quantificação em aplicações NIR é a regressão por mínimos quadrados parciais.

A regressão por mínimos quadrados parciais ou *Partial Least Squares* (PLS) foi proposta inicialmente por H. Wold. É uma técnica de análise de dados multivariados utilizada para relacionar uma ou mais variáveis resposta (matriz Y) com diversas variáveis independentes (matriz X), correlacionando-as de modo a obter uma relação linear, baseada no uso de factores (componentes principais). (Almeida, 2009).

A precisão e a robustez das equações de calibração são confrontadas através do uso de diferentes parâmetros estatísticos: o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), o *RMSECV* - Raíz quadrada do erro médio quadrático da validação quadrada, o enviesamento (b - *bias*) o erro padrão dos valores previstos (*RMSEE* - Raíz quadrada do erro médio quadrático do erro de estimação) e o rácio do desvio padrão (*RDP* - Relação entre o desvio padrão), as quais vão ser descritas em seguida (Santos, 2009):

- **Bias:** é o desvio sistemático entre o conjunto de dados experimentais com os valores previstos pelo modelo. Isto é calculado pela média de todos os desvios da amostra dentro do conjunto de dados. (Santos, 2009)

- **Rácio do desvio padrão (RPD):** é dado pelo quociente entre o desvio padrão e o  $SEP_{bias}$ , de acordo com (Santos, 2009):

$$RPD = \frac{SD}{SEP_{bias}} \quad \text{Equação 3.1}$$

com

$$SEP_{bias} = \sqrt{\frac{1}{M-1} * \sum_{i=1}^M (Y_i^{meas} - Y_i^{pred} - \frac{\sum_{i=1}^M Y_i^{meas} - Y_i^{pred}}{M})^2} \quad \text{Equação 3.2}$$

e

$$SD = \sqrt{\frac{1}{M-1} * \sum_{i=1}^M (Y_i^{meas} - Y_m)^2} \quad \text{Equação 3.3}$$

onde  $Y_i^{meas}$  representa o valor da variável de referência,  $Y_i^{pred}$  o valor da variável prevista pelo modelo,  $Y_m$  o valor médio da variável e M o número de amostras.

- **Coefficiente de determinação:** dá-nos a proporção da variabilidade de y que é explicada pela regressão, isto é pondo em relevo em que medida o conhecimento de x serve para através de  $y = ax + b$  estimar ou explicar a variação de y. Este parâmetro avalia se o modelo é adequado. O seu valor varia entre 0 e 1, sendo a recta de regressão um modelo perfeito quando  $R^2 = 1$  (Santos, 2009).

Após a construção do modelo de calibração é necessário avaliar a sua capacidade de prever. Isto é, temos que estimar a sua robustez. As duas estratégias básicas de validação do modelo são a validação externa, em que são introduzidos novos dados para testar a capacidade de prever do modelo, e a validação interna, em que um conjunto de dados originais da calibração é também utilizado como conjunto de validação, (Swierenga, 1999).

A validação cruzada é uma técnica de validação baseada nos dados de calibração sendo usada para avaliar a capacidade de previsão dos modelos PLS para o conjunto de amostras.

Esta validação cruzada é efectuada testando-se vários sub-modelos, ou seja, nesta técnica eliminam-se sucessivamente amostras do próprio conjunto de calibração. Primeiramente, a primeira amostra dos dados de calibração é eliminada. Seguidamente, a calibração é efectuada usando as restantes amostras antes de ser testada na primeira amostra por comparação do y real com o previsto pelo modelo. A primeira amostra é então colocada no

conjunto de calibração e a segunda amostra é eliminada, repetindo-se o procedimento. Este procedimento continua até cada uma das amostras ter sido objecto de teste, sendo retido o modelo que revelou melhor desempenho (erro mínimo) (Naes et al., 2002). O erro calculado nesta técnica denomina-se *RMSECV* (raíz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada) e é definido por, (Santos, 2007) como se pode observar na equação 3.4.

$$RMSECV = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{i=1}^M (Y_i^{meas} - Y_i^{pred})^2} = \sqrt{\frac{1}{M} * PRESS} \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde  $Y_i^{meas}$  representa o valor da variável de referência,  $Y_i^{pred}$  o valor da variável previsto pelo modelo e M o número de amostras.

Na aplicação dos métodos quimiométricos aos dados espectrais existe a necessidade de uma etapa prévia designada por pré-processamento.

O pré-processamento passa pela aplicação de métodos correctivos de interferências causadoras de variação na aquisição dos espectros de modo a extrair-se a informação útil dos dados (Santos, 2007). Tem por objetivo corrigir a linha de base, minimizar o ruído (*smooth*) e melhorar a definição dos picos que se encontram sobrepostos na mesma região, evidenciando os parâmetros de interesse. Apesar destas correções, a escolha do pré-tratamento tem de garantir que não se elimina informação química e física relevante para o sistema em estudo.

De seguida são apresentados os pré-processamentos que produzem diferentes transformações nos dados. Entre eles, destacam-se: *Deslocamento por subtração de uma constante*; *subtração de uma linha recta*; *vector normalização*; *normalização mínimo-máximo*; *método da correção multiplicativa*; *variação do padrão normal*; *primeira derivada*; *segunda derivada*; *primeira derivada + subtração de uma linha recta*; *primeira derivada + vector normalização* e por fim *primeira derivada + MSC*.

***Deslocamento por subtração de uma constante*** - desloca o espectro de forma a definir o valor mínimo de absorvância como zero; (Colmán, 2013; Chicoma, 2009).

***Subtração de uma linha recta*** - Na região espectral seleccionada é traçada uma linha recta, que é posteriormente subtraída ao respectivo espectro NIR, tendo como objectivo eliminar o declive nulo da linha de base (Almeida, 2009).

***Vector Normalização*** - calcula o valor médio das intensidades e subtrai-o ao espectro, portanto a soma dos quadrados das intensidades (Y) é calculada e o espectro é dividido pela raíz quadrada dessa soma; (Colmán, 2013; Chicoma, 2009).

**Normalização Mínimo-Máximo** - os espectros NIR são deslocados linearmente de modo a que o valor mínimo observado da absorvância seja igualado a zero. Posteriormente, os espectros NIR são traçados com o sinal ampliado em duas unidades de absorvância. A sua aplicação é muito semelhante ao já mencionado para o método SNV (Almeida, 2009).

**Método da correção multiplicativa (MSC)** - executa uma transformação linear de cada espectro para corresponder melhor à média do conjunto de espectros. Este método é frequentemente utilizado para espectros medidos por reflectância; (Colmán, 2013; Chicoma, 2009).

**Variação do padrão normal**- remove as interferências (ruído) causadas pela dispersão e o tamanho de partículas, centrando cada espectro em torno do zero, utilizando para o efeito a equação 3.5.

$$x_{ij, \text{vpm}} = (x_{ij} - \bar{x}) \sqrt{\frac{\sum (x_{ij} - \bar{x})^2}{p-1}} \quad \text{Equação 3.5}$$

onde  $x_{ij, \text{vpm}}$  representa o espectro transformado,  $x_{ij}$  o espectro a transformar,  $p$  o número de variáveis no espectro e  $\bar{x}$  espectro médio. (Candolfi, et al., 1999)

**Primeira Derivada** - remove efeitos aditivos de linha de base do espectro e evidencia maioritariamente características pequenas, face a características com maior intensidade, levando a que estas estruturas mais pequenas obtenham uma forma mais acentuada que permita uma avaliação mais fácil (Almeida, 2009).

**Segunda Derivada** - calcula a segunda derivada do espectro, dando ênfase às variações mais acentuadas. Assim, oscilações de linha de base e picos sobrepostos são resolvidos (Vieira, 2000).

## 4 Discussão de Resultados

Ao longo do projeto foram sintetizadas várias resinas utilizando a espectroscopia de infravermelho próximo. Tendo a espectroscopia de infravermelho próximo como desvantagem, espectros de difícil interpretação devido às absorções serem menos intensas e ocorrerem sobreposições e combinações das ligações CH, OH e NH dos vários grupos funcionais, recorreu-se à técnica de quimiometria, que possibilita a interpretação de forma rápida da grande quantidade de informação que o NIR apresenta, através de pré-tratamentos e identificação de out-liers.

Para efectuar a criação do método foram produzidas 10 resinas UF. O procedimento da síntese de resinas constituído por 9 etapas foi omitido, por uma questão de confidencialidade. Com o pré-processamento obtido através da criação do método, testou-se o mesmo tendo sido este procedimento dividido em duas fases: validação laboratorial e industrial, de forma a comparar a viscosidade Brookfield e a viscosidade prevista pelo método.

### 4.1 Fase 1 - Construção do método

#### 4.1.1 Síntese de resinas

Ao longo da dissertação foram realizadas várias sínteses de resinas UF em processo meio alcalino ácido. Para a criação do método foram produzidas 10 resinas (denominadas de R1 a R10), sendo cada síntese constituída por 3 etapas: metilolação em meio básico, condensação em meio ácido e adição de ureia final, como já foi referido anteriormente na descrição técnica da síntese de resina UF.

No final de cada síntese foi efectuada a caracterização da resina produzida de forma a garantir que esta possui as características necessárias dentro das especificações definidas, para assim assegurar a fiabilidade das resinas. Assim sendo, após a sua síntese a resina é sujeita a uma série de análises típicas, presentes na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Boletim de Análise de Resinas

	Especificação
pH	7.50-9.00
Viscosidade (cP)	150-300
Reactividade (s)	40-80
Teor em Sólidos (%)	62-64
Formaldeído livre	0.00-0.50
Densidade	1.260-1.280

Na Tabela 5.2 que se segue encontram-se as variáveis processuais bem como as características das resinas produzidas.

Tabela 5.2: Variáveis de processo e características das resinas

	pH	$\mu$ (cP)	Teor de Sólidos (%)	Densidade	Reatividade (s)
R1	8,76	150	62,96	1,274	50
R2	8,59	170	63,02	1,272	52
R3	8,53	210	63,25	1,272	54
R4	8,54	240	62,91	1,272	53
R5	8,85	245	62,82	1,272	54
R6	8,50	180	63,95	1,272	53
R7	8,60	250	63,17	1,272	54
R8	8,28	220	63,34	1,272	54
R9	8,61	210	62,85	1,272	53
R10	8,90	230	62,75	1,272	54

Relativamente às resinas produzidas é possível observar uma elevada similaridade no pH, pelo que se encontra dentro dos limites de especificação. A densidade mantém-se constante em todas as resinas, cuja variável processual baseia-se na medida da pressão exercida pela amostra líquida a ensaiar, sobre um densímetro que é imerso nessa mesma amostra.

O teor de sólidos, determinado pela evaporação à secura de uma massa de amostra, encontra-se entre os 62-63%. Esta variável processual está também dentro do limite de especificação. A reatividade apresenta algumas diferenças, sendo que estes valores variam entre 50-54.

No que toca à viscosidade verifica-se uma grande discrepância entre as dez resinas, devendo-se este facto ao ponto de paragem da reacção de condensação. De modo a se obter mais pontos para alguns valores em específico, optou-se por produzir resinas mais lentas (das quais se retiraram mais tomas nos valores de viscosidade entre 50 e 200 cP) e outras mais rápidas (de onde se retiraram tomas essencialmente acima dos 180-200 cP).

No processo de síntese, durante a etapa de condensação, procedeu-se à recolha de várias tomas para medição de viscosidade e aquisição de espetros por NIR. O intervalo de amostragem das resinas foi de aproximadamente de 15 em 15 minutos. Um exemplo de um espetro NIR é encontrado na Figura 5.1.

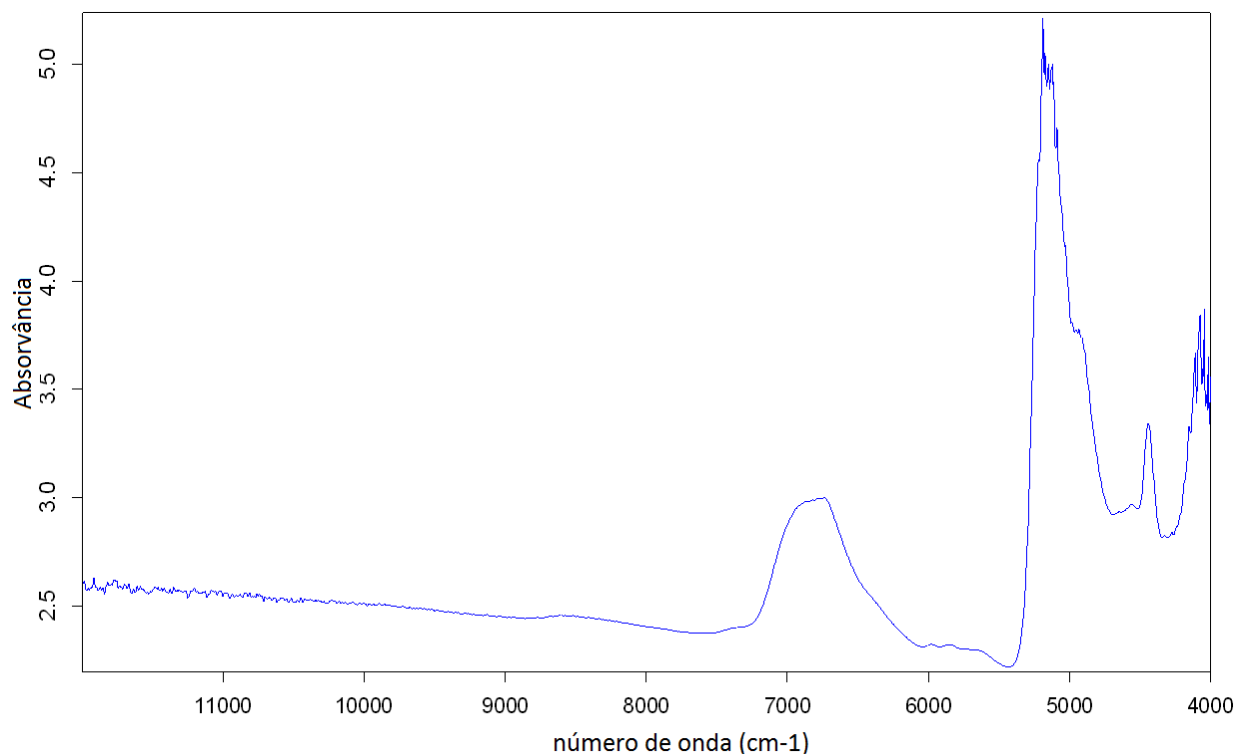


Figura 5.1- Espectro infravermelho próximo

No intervalo entre a aquisição dos espectros das diversas amostras a sonda era limpa de forma a evitar contaminações. Para melhorar a reprodutibilidade dos espectros NIR de cada síntese foram adquiridos três espectros de cada amostra. Finalmente, o registo de todos os espectros foi arquivado para posterior tratamento quimiométrico. Para a aplicação das técnicas de quimiometria foi utilizado o software OPUS 6.5.

Na Figura 5.2 A-B, onde se encontra a evolução da viscosidade das resinas ao longo da etapa de condensação, pode-se verificar que a resina R1 foi a que condensou durante mais tempo permitindo a obtenção de vários pontos no intervalo entre 35 e 200 cP. Nas restantes resinas a etapa de condensação foi mais curta sendo que no caso das resinas R2, R3, R4, R6 e R8 optou-se por condensações com retirada de cerca de 7-10 amostras, ao passo que no caso das resinas R5, R7, R9 e R10 procurou-se que fossem retiradas apenas 4-6 tomas de amostra.

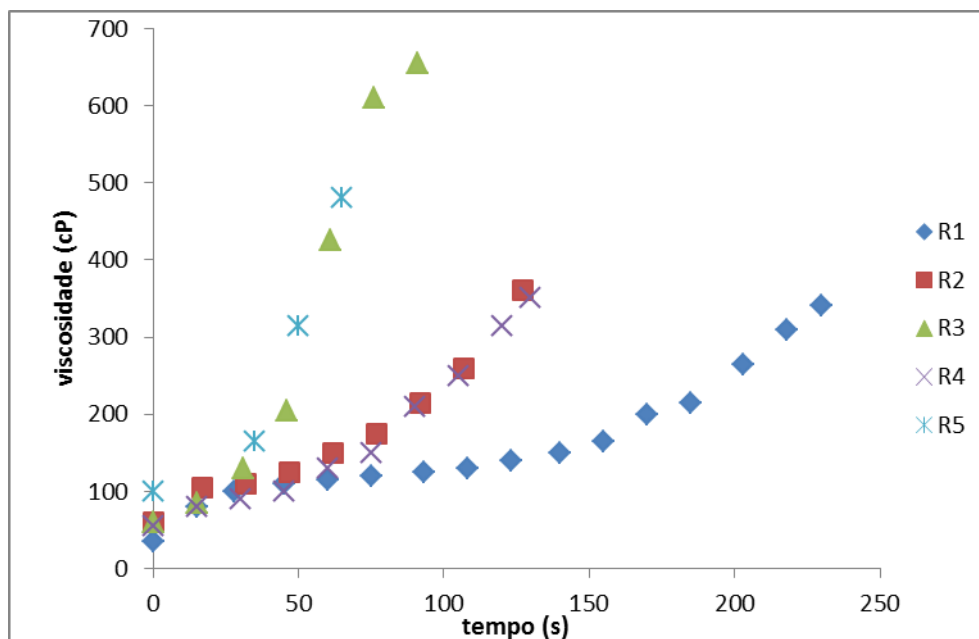


Figura 5.2 A- Evolução da viscosidade ao longo da etapa de condensação das resinas R1-R5

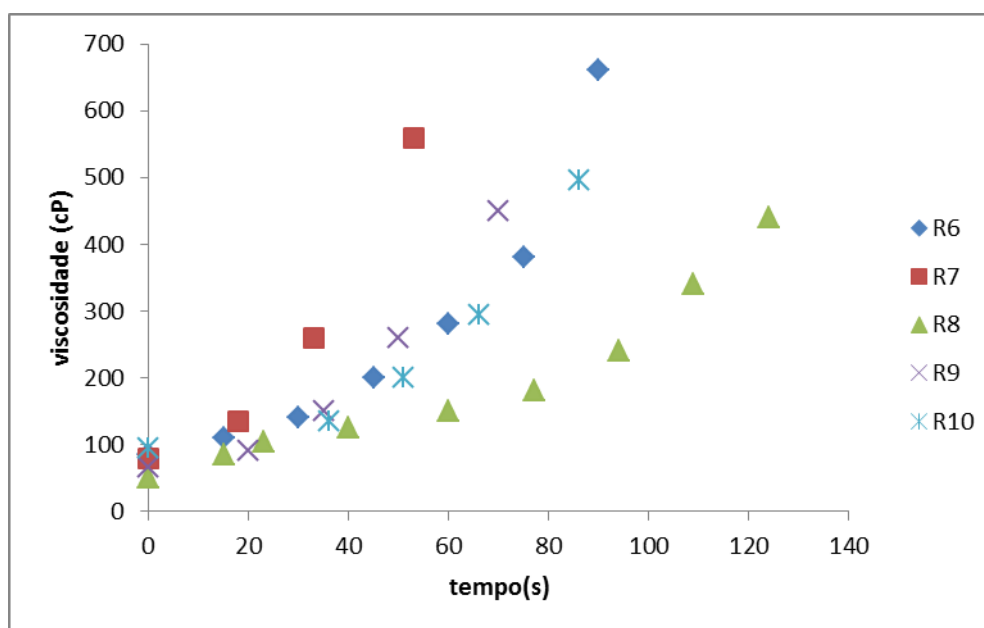


Figura 5.2 B- Evolução da viscosidade ao longo da etapa de condensação das resinas R6-R10

#### 4.1.2 Seleção Espectral

Para a criação do método, a escolha da região espectral foi efectuada sem pré-processamento inicial (*no spectral data preprocessing*) no software OPUS. Começou-se por obter a melhor gama de calibração com as duas primeiras resinas sintetizadas, tendo-se depois verificado que nas resinas seguintes a gama de calibração era semelhante. A escolha da região espectral é muito importante, porque envolve a escolha de determinadas zonas espectrais, o que permite ao modelo de calibração minimizar os erros de previsão (*RMSECV*- raiz quadrada do erro

médio quadrático de validação cruzada) de forma a obter modelos mais robustos e de fácil interpretação.

O intervalo espectral da detecção do infravermelho próximo situa-se entre 4000 e 12000  $\text{cm}^{-1}$ . Para o método em questão a primeira região foi escolhida considerando toda a região espectral [5400-5600]  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas às vibrações das ligações C-H; C-O; N-H; O-H. A segunda região espectral escolhida foi nas regiões de [6000-6200]  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas às vibrações das ligações C-H metileno e C-H aromático e C=O. A terceira região espectral escolhida foi [6400-6600]  $\text{cm}^{-1}$ , com ligações C-H. A quarta região espectral escolhida foi [6600-6800] atribuídas às vibrações das ligações C-H; C-O; N-H; O-H. A quinta e última região espectral escolhida foi [7600-7800] atribuídas às vibrações das ligações C-H; C-O; N-H.

Na Figura 5.3 A-E é possível observar-se a avaliação para a escolha das regiões espectrais adequada para a criação do método. O critério utilizado para a escolha da região espectral foi o menor erro de previsão *RMSECV* num intervalo espectral de 200 $\text{cm}^{-1}$  em 200 $\text{cm}^{-1}$ .

Na Figura 5.3-A a região espectral obtida de acordo com o critério utilizado situa-se entre [5400-5600]. Na Figura 5.3-B a região espectral obtida, regista sequencialmente o menor o erro de previsão.

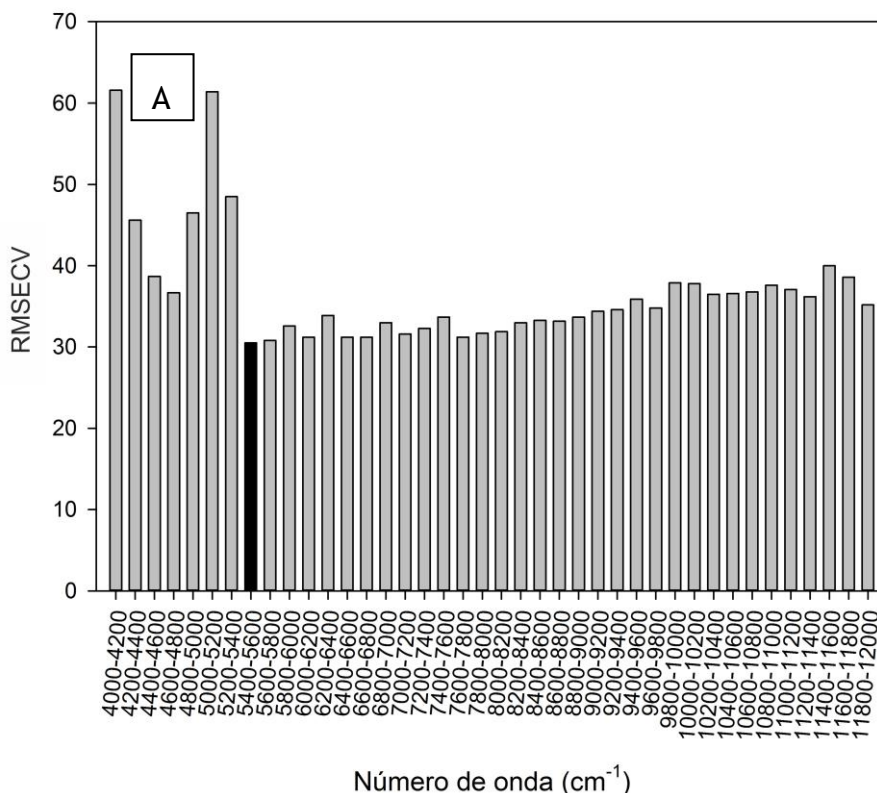


Figura 5.3.A- Escolha da primeira região espectral para a criação do método

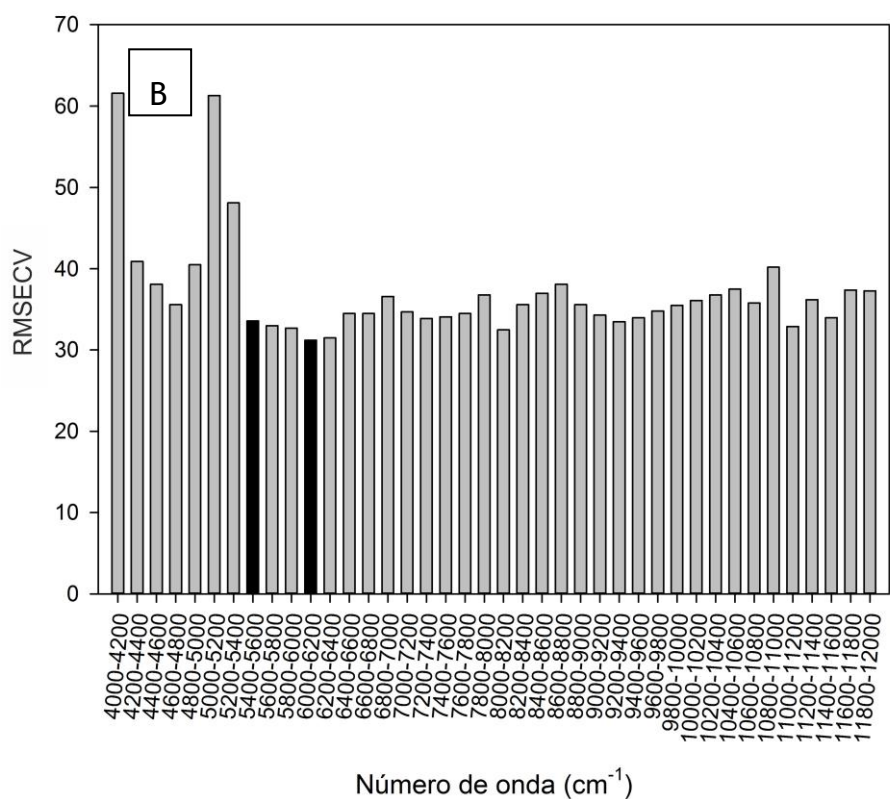


Figura 5.3.B- Escolha da primeira e segunda região espectral para a criação do método

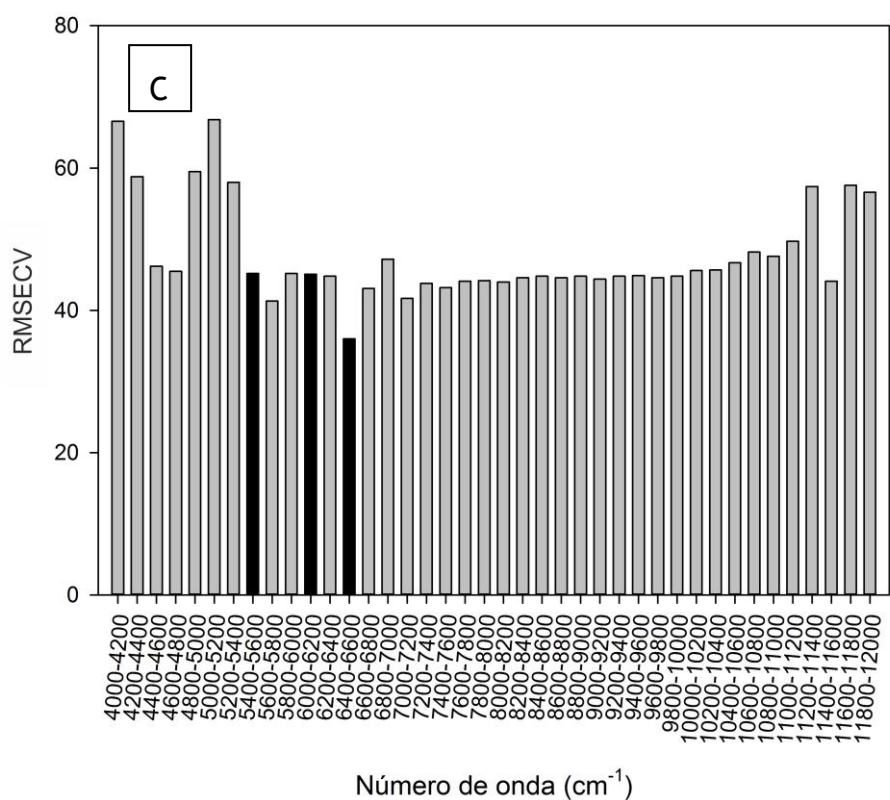


Figura 5.3.C- Escolha da região espectral para a criação do método

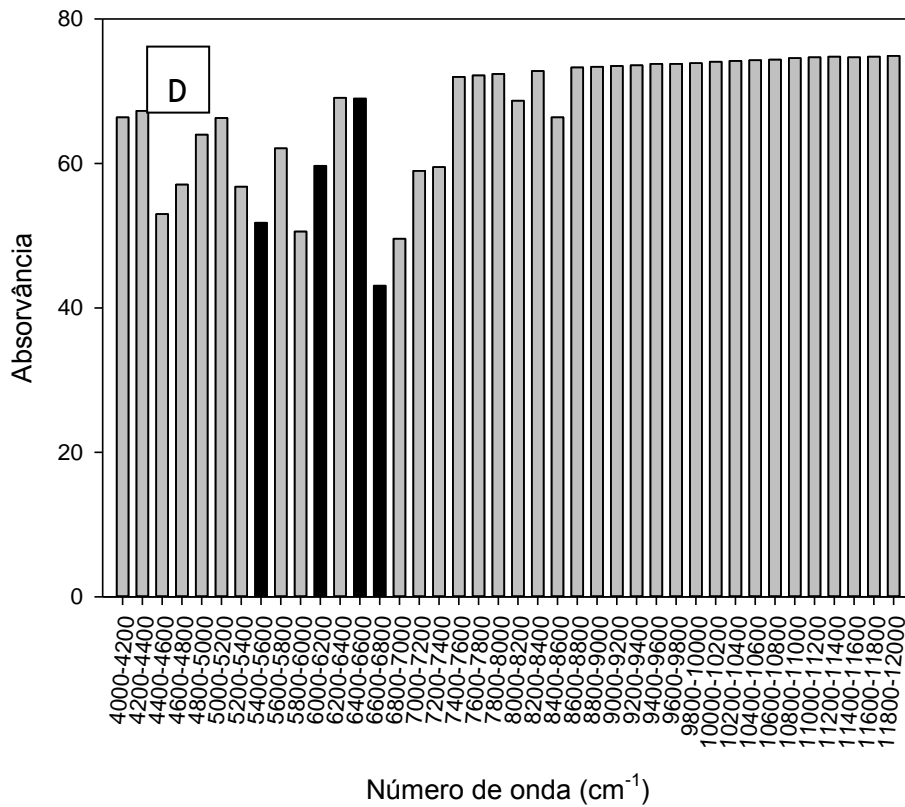


Figura 5.3.D- Escolha da região espectral para a criação do método

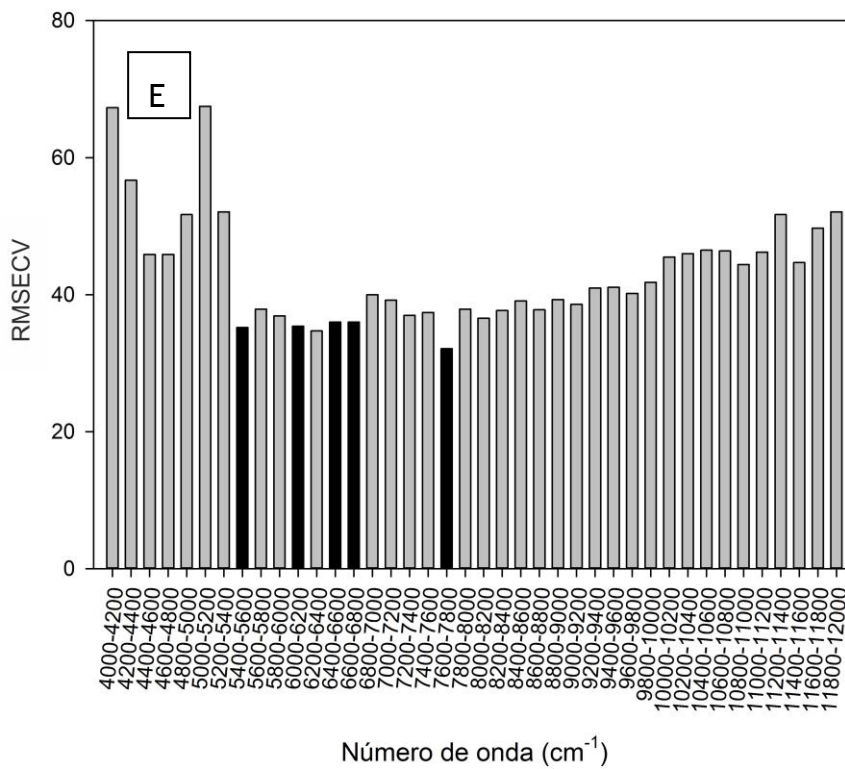


Figura 5.3.E- Escolha da região espectral para a criação do método

### 4.1.3 Seleção pré-processamento

Depois de definida a gama de calibração adequada para a criação do método, é efetuada então a escolha do pré-processamento. Existem 11 pré-processamentos disponíveis, referidos anteriormente na criação do método. Estes estão disponíveis no software OPUS utilizado durante a dissertação, permitindo analisar as opções e escolher o pré-processamento mais adequado.

Para a escolha do melhor pré-processamento foi importante analisar os parâmetros de avaliação, tais como: coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e a raiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada (*RMSECV*).

Como se pode observar na Tabela 5.4, os resultados apontaram que o melhor pré-processamento para a criação do método foi o *min-max normalization* com coeficiente de correlação de  $R^2$  de 0,883 e *RMSEE* (*Raiz quadrada do erro médio quadrático do erro de estimação*) de 0,410 na calibração e com coeficiente de correlação de  $R^2$  de 0,857 e *RMSECV* (*raiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada*) de 0,447 na validação. No entanto estes valores são abaixo do desejável, sendo que os valores pretendidos seriam um coeficiente de correlação  $R^2$  superior a 0,95 e *RMSECV* (*raiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada*) inferior a 0,0015.

Tabela 5.4: Escolha do pré-processamento para a criação do método

Pré-processamento	Calibração		Validação	
	$R^2$	RMSEE	$R^2$	RMSECV
Deslocamento por subtração de uma constante	0,840	0,482	0,804	0,524
Subtração de uma linha recta	0,820	0,506	0,777	0,558
Vector normalização	0,835	0,487	0,802	0,527
Normalização Mínimo-Máximo	0,883	0,410	0,857	0,447
Método da correção multiplicativa (MSC)	0,832	0,490	0,784	0,550
Varição do padrão normal	0,838	0,484	0,805	0,522
Primeira derivada	0,855	0,457	0,819	0,503
Segunda derivada	0,806	0,533	0,647	0,703
Primeira derivada + subtração de uma linha recta	0,767	0,576	0,728	0,617
Primeira derivada + vector normalização	0,868	0,435	0,840	0,473
Primeira derivada + MSC	0,651	0,703	0,591	0,757

Para obter os valores desejáveis seria necessário produzir mais resinas, num valor superior a 50 resinas de forma a adquirir espectros de uma elevada quantidade de amostra, por forma a tornar o método mais robusto. Podemos observar o gráfico de calibração (gerado pelo programa OPUS) obtido para a criação do método através da Figura 5.4, sendo possível verificar uma grande dispersão dos pontos adquiridos resultando num baixo valor de coeficiente de correlação.

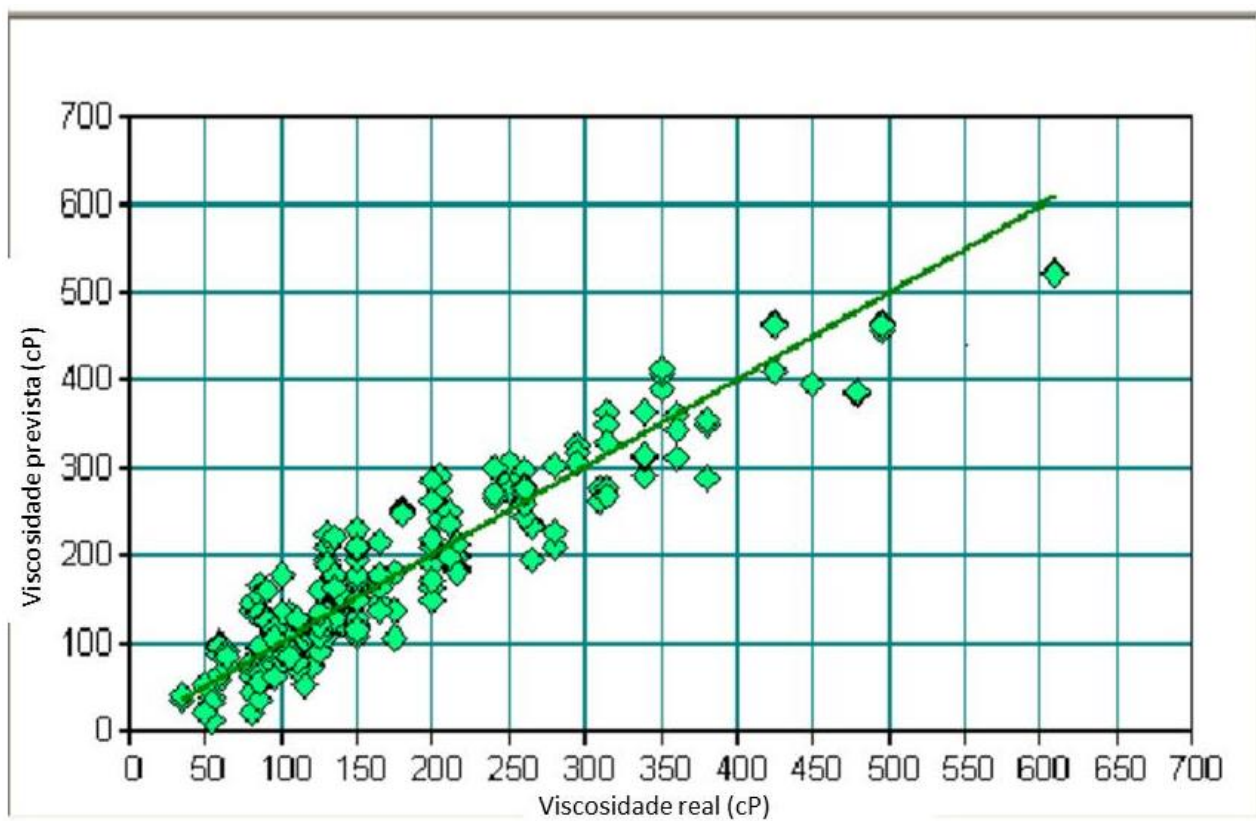


Figura 5.4- Calibração para a escolha do pré-processamento

## 4.2 Validação Laboratorial

### 4.2.1 Síntese

O processo de validação tem como objetivo realizar uma verificação ao método construído anteriormente com amostras que não foram incluídas na calibração. Permite também a identificação de dados anómalos ou de outliers que podem ser considerados como pontos discrepantes em relação à maioria dos dados. Para a criação de um novo método é novamente utilizado o programa OPUS 6.5. A validação laboratorial tem como finalidade a comparação entre a viscosidade Brookfield e a prevista pelo método. Foram produzidas 4 resinas, R11-R14.

Podemos observar na Figura 5.5 A-D, os valores destacados a vermelho para a criação do novo método. Para obter um método mais robusto e com maior número de espectros, estipolou-se uma viscosidade que não fosse superior a 25 cP.

Através da tabela que se segue, é possível observar que na R11, apenas um ponto foi utilizado para a nova criação do método, enquanto no caso da resina R13 foram utilizados todos os pontos excepto o primeiro, cujo valor ultrapassa os 25 cP.

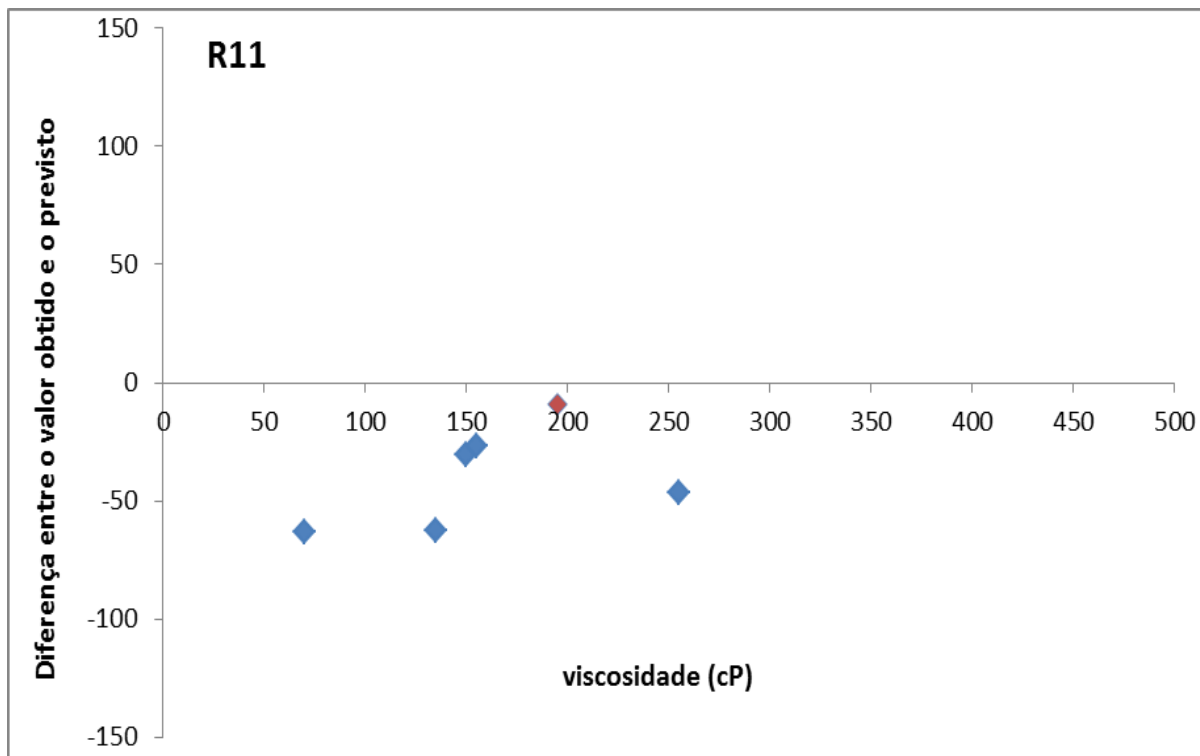


Figura 5.5 A- comparação da viscosidade Brookfield e a prevista pelo método da resina R11.

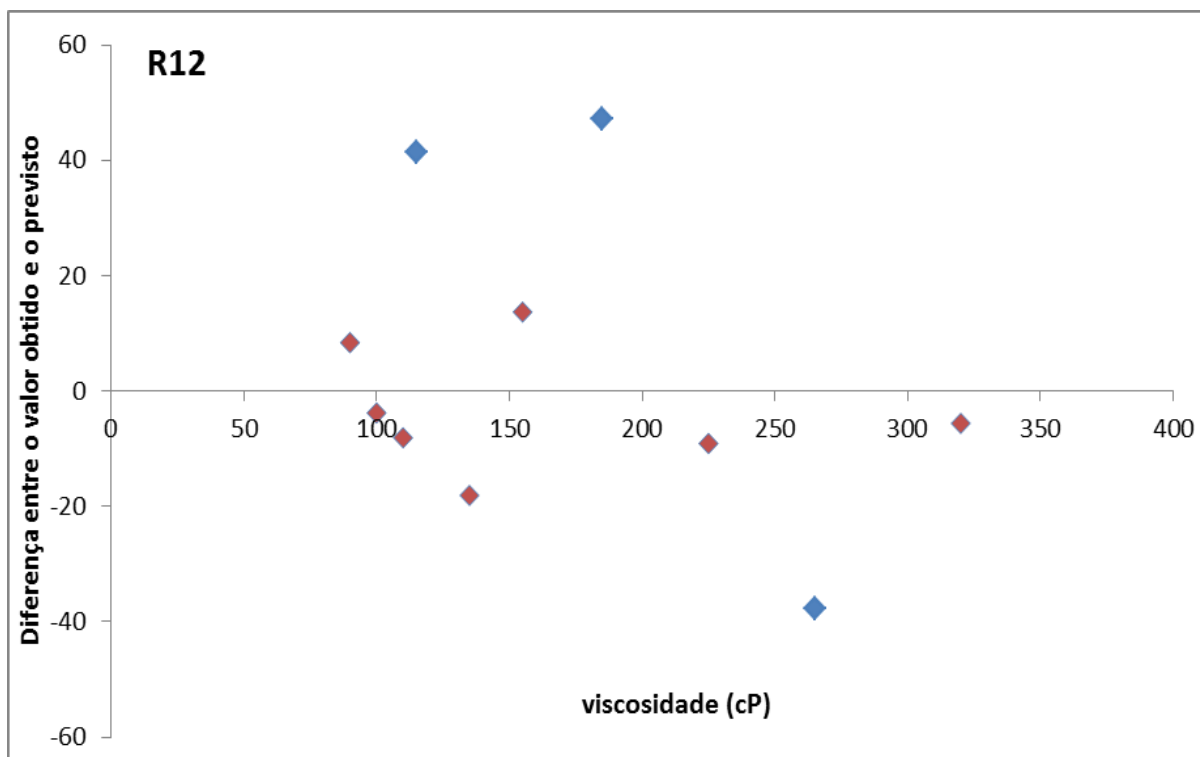


Figura 5.5 B - comparação da viscosidade Brookfield e a prevista pelo método da resina R12

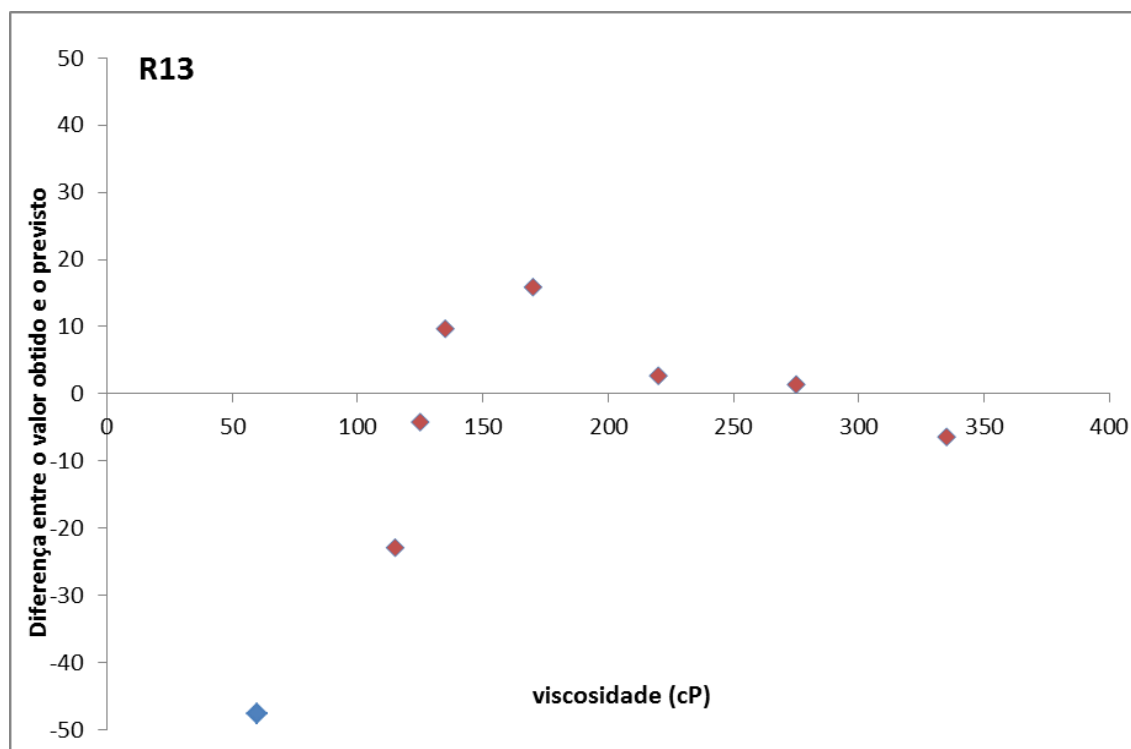


Figura 5.5 C- comparação da viscosidade Brookfield e a prevista pelo método da resina R13

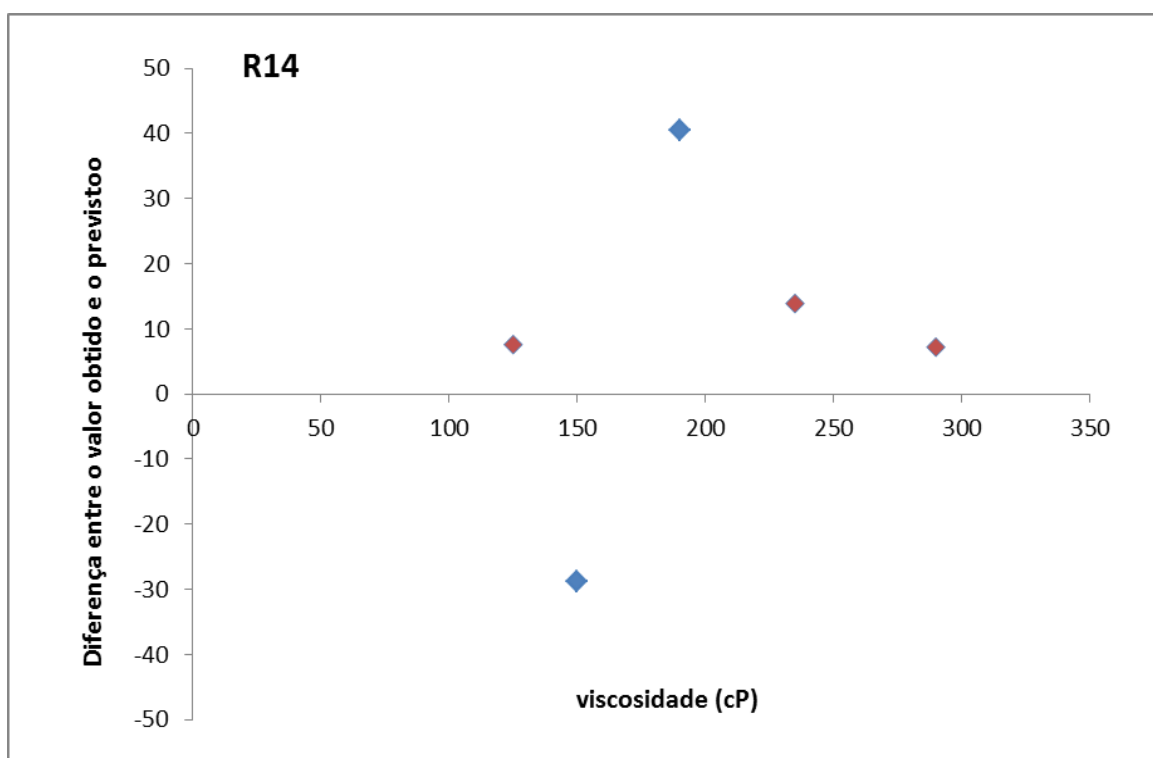


Figura 5.5 D- comparação da viscosidade Brookfield e a prevista pelo método da resina R14

A nova criação do método é apresentada na Tabela 8. Observa-se uma semelhança com a criação do método das 10 resinas produzidas anteriormente. No entanto, os valores obtidos tendem a piorar, pelo que era necessário produzir mais resinas, para obter um método mais robusto.

Tabela 5.5: Escolha do pré-processamento para a nova criação do método

Pré-processamento	Calibração		Validação	
	R <sup>2</sup>	RMSEE	R <sup>2</sup>	RMSECV
Deslocamento por subtração de uma constante	0,848	0,463	0,808	0,514
Subtração de uma linha recta	0,813	0,510	0,775	0,556
Vector normalização	0,824	0,497	0,787	0,540
Normalização Mínimo-Máximo	0,873	0,424	0,847	0,459
Método da correção multiplicativa (MSC)	0,834	0,483	0,797	0,528
Varição do padrão normal	0,831	0,489	0,795	0,530
Primeira derivada	0,846	0,466	0,809	0,512
Segunda derivada	0,799	0,535	0,667	0,676
Primeira derivada + subtração de uma linha recta	0,761	0,578	0,726	0,612
Primeira derivada + vector normalização	0,858	0,447	0,828	0,486
Primeira derivada + MSC	0,631	0,715	0,587	0,753

Na Figura 5.6 é possível observar-se o gráfico de calibração do novo método com as resinas de calibração, continuando a verificar-se uma dispersão dos pontos adquiridos.

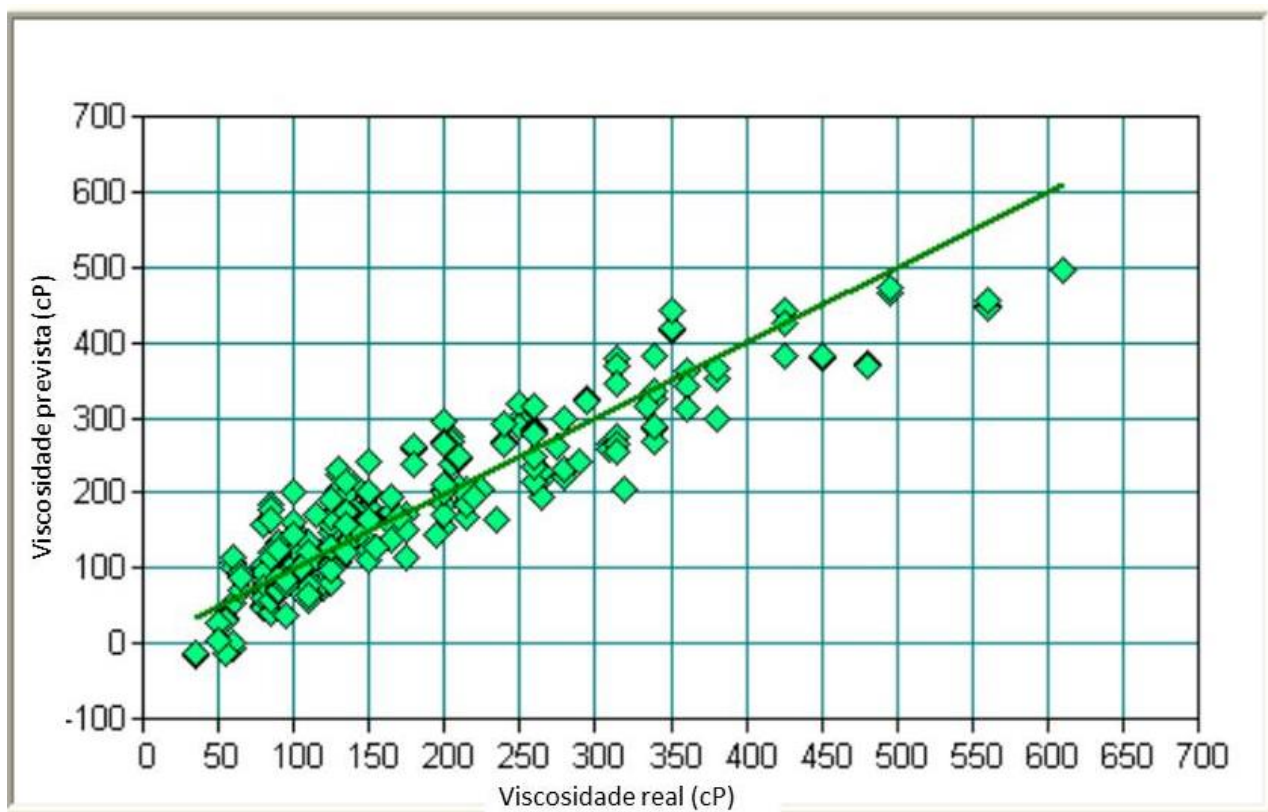


Figura 5.6- Calibração para a escolha do pré-processamento

### 4.3 Validação Industrial

Para além da validação laboratorial, foi também realizada uma validação industrial com resinas sintetizadas na EuroResinas em Sines, tendo como objetivo a comparação entre a viscosidade de Brookfield e a viscosidade prevista pelo método. Estes valores podem ser observados nas Figuras 5.7 A e 5.7 B.

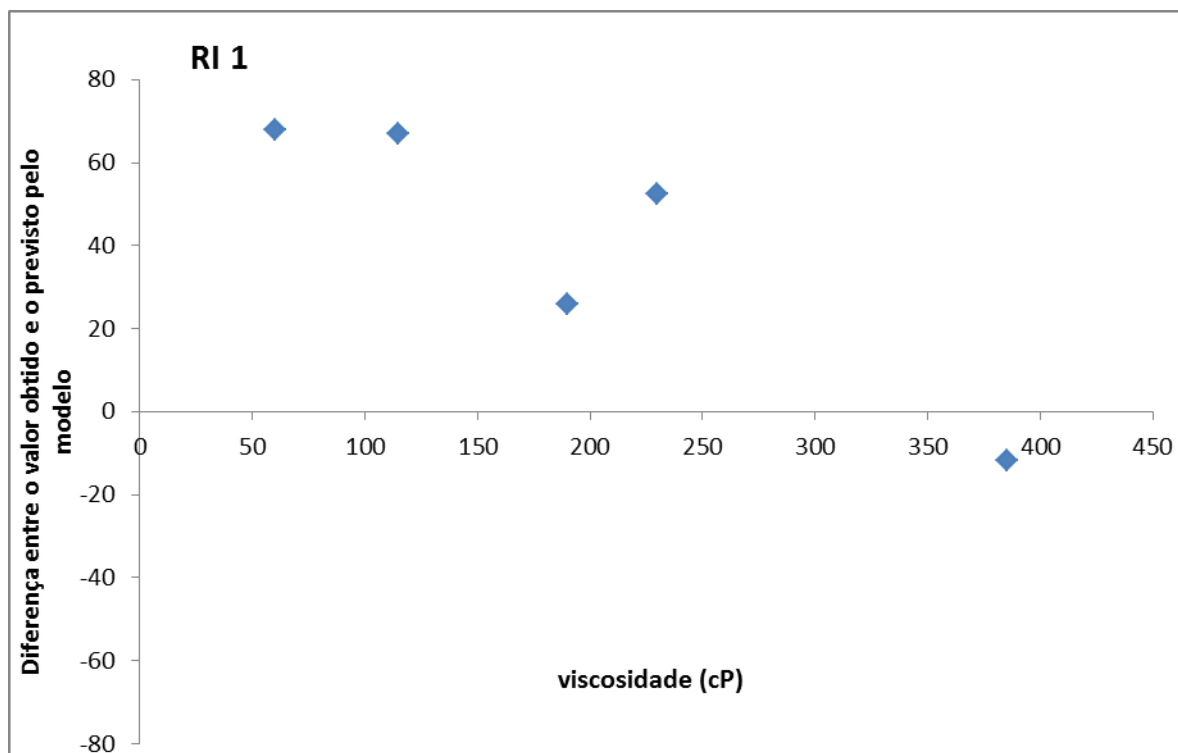


Figura 5.7 A- comparação da viscosidade Brookfield e viscosidade obtida pelo método da resina RI 1

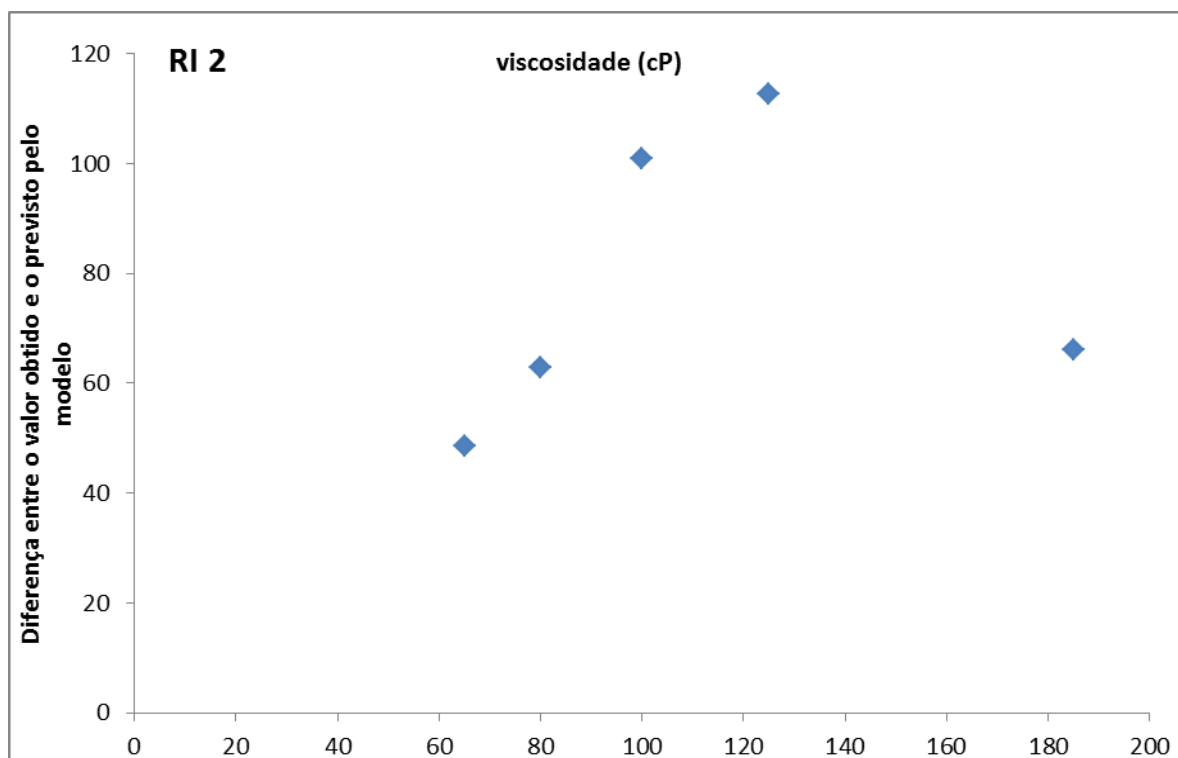


Figura 5.7.B - comparação da viscosidade Brookfield e viscosidade obtida pelo método da resina RI 2

Como o erro máximo aceitável para um dado método foi fixado em 25 cP seria necessário criar um novo método, já que a previsão se afasta bastante dos valores reais.

Tal não foi possível uma vez que o número de amostras não o permitiu.

## 5 Conclusões

O objetivo da tese foi desenvolver um método *on-line* para o controlo de síntese de resinas UF usando FT-NIR. Devido à complexidade dos espetros foi necessário utilizar técnicas quimiométricas para obter parâmetros estatísticos, tais como: o coeficiente de correlação  $R^2$  e o RMSECV, de modo a permitirem a sua validação como modelos de previsão.

O trabalho de tese foi dividido em 3 fases: criação do método, validação laboratorial e validação industrial. Foram produzidas 10 resinas para a criação do método inicial, tendo-se obtido como melhor pré-processamento a normalização mínimo-máximo, com valores de coeficiente de correlação de 0,884 e *RMSEE* (Raíz quadrada do erro médio quadrático da estimativa do erro) de 0,410 na calibração e com coeficiente de correlação de  $R^2$  de 0,858 e *RMSECV* (Raíz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada) de 0,446 na validação. Estes valores são aceitáveis, mas não atingem os valores adquiridos aceitáveis de um coeficiente de correlação superior a 0,95 e *RMSECV* (Raíz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada) inferior a 0,0015.

Na validação laboratorial, foram produzidas 4 resinas tendo como finalidade a optimização do método previamente desenvolvido, procedendo-se concretamente a uma comparação entre a viscosidade Brookfield e a viscosidade prevista pelo método inicial. Observou-se uma semelhança com a criação do método das 10 resinas produzidas anteriormente. No entanto, os valores obtidos tendem a piorar, pelo que seria necessário produzir mais resinas, para obter um método mais robusto. Na validação industrial produziu-se 2 resinas em Sines. Não foi possível otimizar o método, uma vez que a comparação entre a viscosidade obtida pelo viscosímetro Brookfield e prevista pelo método inicial apresentavam diferenças acima do valor de 25 cP, inicialmente estipulado.

## 6 Avaliação do trabalho realizado

### 6.1 Objetivos realizados

Ao longo do projeto foram desenvolvidos os seguintes parâmetros:

- **Síntese de resinas com retirada de tomas para a medição de viscosidade e aquisição de espectros por NIR.** Este objetivo foi cumprido tendo-se efectuado várias resinas ao longo do projeto para a criação do método.
- **Caracterização físico-química das resinas (pH, viscosidade, densidade, reatividade, teor de sólidos e formaldeído livre).** Este objetivo foi cumprido, tendo-se determinado as propriedades físico-químicas das resinas sintetizadas através de análises simples de pH, teor de sólidos, viscosidade, formaldeído livre e densidade.
- **Análise dos espetros adquiridos e elaboração de um método preliminar.** Este objetivo foi cumprido, tendo-se retirado várias tomas durante a etapa de condensação para a medição de viscosidade e aquisição de espetros por NIR, com a finalidade da criação do método e assim obter o pré-processamento.
- **Desenvolvimento do método *on-line* da reação de polimerização.** Este objetivo não foi cumprido, devido ao facto de ter ficado sem ar comprimido no laboratório, o que limitou a utilização do reator piloto que permitiria uma melhor optimização do método.

### 6.2 Outros trabalhos realizados

As resinas UF são as mais utilizadas para a produção de painéis de aglomerados de madeira. Ao longo deste projeto, foram efetuadas alguns painéis de madeira após as resinas sintetizadas. No entanto não consegui obter resultados suficientes devido a factores externos.

### 6.3 Limitações e Trabalho Futuro

No início do projeto, tive algumas dificuldades de adaptação no processo de produção de uma resina UF. Depois do problema ultrapassado, efetuei a realização das resinas UF para a criação do método. No entanto, apenas desenvolvi o método *off-line*, porque fiquei sem ar comprimido no laboratório, o que limitou a utilização do reator piloto que permitiria uma melhor optimização do método.

### 6.4 Apreciação final

O objetivo do trabalho foi parcialmente cumprido. Foram efectuadas as sínteses de resina ureia formaldeído para a criação do método, no entanto devido ao curto espaço de tempo disponível para a amplitude deste projeto, não foi possível desenvolver o método *on-line* que exigia a realização num valor superior a 50 resinas.



## Referências

- Almeida, F. (2009). *Espectroscopia de Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (FT-NIR) na Caracterização de Farinhas para Alimentação Pueril*. Instituto Superior Técnico.
- Araujo, A. (2007). *Monitoramento de processos em tempo real via espectrofotometria no infravermelho próximo*. Tese de Doutorado, Universidade Tiradentes - UNIT.
- Berntsson, O., Burger, T., Folestad, S., Danielsson, L.-G., Kuhn, J., Fricke, J.. Effective Sample Size in Diffuse Reflectance Near-IR Spectrometry. pp. 617-623. *Analytical Chemistry*. 1999
- Billiani, J., Lederer, K., Dunky, M. (1990) “*Untersuchung der molmassenverteilung von harnstoff-formaldehyd-leimharzen durch GPC gekoppelt mit lichtstreuung*”, *Angew Makromol Chem.*, 180, 199-208
- Borin, A. (2003). *Aplicação de Quimiometria e Espectroscopia no Infravermelho no controle de qualidade de Lubrificantes*. Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas.
- Buning-Pfaue H. (2003) Analysis of water in food by near infrared spectroscopy, *Food Chem.* 82, 107-115.
- Candolfi, A., De Maesschalck, R., Jouan-Rimbaud, D., Hailey, P. A., Massart, D. L. (Outubro de 1999). The influence of data pre-processing in the pattern recognition of excipients near-infrared spectra. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* , 21 (1), pp. 115-132.
- Carvalho, L. M. H.; Costa, M., R. P. F. N.; Costa, C. A. V. (2006) “*A Very Simple Empirical Kinetic Model of the Acid-Catalyzed Cure of Urea-Formaldehyde Resins*”, *J Appl Polym Sci*, 102, 5977-5987
- Catita, J. (2005). *Aplicações da Espectroscopia de Infravermelho Próximo na Indústria Farmacêutica*. *ROF-Revista Ordem dos Farmacêuticos*, N.º 65 (2005) p.70.
- Chen D., Hu B., Shao X., Su Q. (2004) Removal of major interference sources in aqueous near-infrared spectroscopy techniques, *Anal. Bioanal. Chem.*, 379, 143-148.
- Chicoma L. D., “*Monitoramento em linha de reações de copolimerização em emulsão de acetato de vinila e acrilato de butila em um reator contínuo pulsado de pratos perfurados usando espectroscopia NIR*”, Tese de Doutorado em Engenharia Química (2009), Universidade de São Paulo.
- Chow, S.; Steiner, P. R.(1975) “*Catalytic, exothermic reactions of urea-formaldehyde resins*“, *Holzforchung*, 29, 4-10.

Ciurczak, E. (2006). Near-infrared Spectroscopy, *Modern Instrumental Analysis*. Volume 47, pp. 157 - 170.

Colmán M., “Monitoramento da Polimerização de Acrilamida em Miniemulsão Inversa por Espectroscopia RAMAN e NIR”, *Tese de Doutorado em Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (2013), Universidade Federal de Santa Catarina*.

Conner, A. H. (1996). Urea-Formaldehyde Adhesive Resins. *Polymeric Materials Encyclopedia*, 11, 8496-8501.

Conner, A. H. *Wood adhesives. Encyclopedia of Materials : Science and Technology*, p.9583-9599. 2001.

Conzen, J.P. (2006). *Multivariate Calibration - A practical guide for developing methods in the quantitative analytical chemistry* (2<sup>o</sup> Edição ed.). Bruker Optik GmbH.

Costa, P., Alves, T. e Menezes, J. (2001). Monitorização de Processos Biológicos: Monitorização at-line de Bioprocessos Industriais com FT-NIR. *Boletim Biotechnol. (Soc. Port. Bioquímica)* N.º69, pp. 11-16.

Costa, P. F.. *Monitoring Pharmaceutical Processes with Near-Infrared Spectroscopy*. IST. 2000

Cruz, M.M.S., *Estudo da molhabilidade da madeira de pinho pela resina ureia-formaldeído*, in 2006, Universidade Técnica de Lisboa.

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.

Dessipi, E., Minopolou, E., Chryssikos, G. D., Gionis, V., Paipetis, A., Panayiotou, C. (2003). *Use of FT-NIR spectroscopy for on-line monitoring of formaldehyde-based resin synthesis. European Polymer Journal*, 39, pp. 1533-1540.

Ebdon, J.; Heaton, P. E. (1977) “*Characterization of urea-formaldehyde adducts and resins by <sup>13</sup>C NMR spectroscopy*”, *Polymer*, 18, 971

Ebewele, R. O.; River, B.H.; Myers, G. E. (1994) “*Behavior of amine-modified urea formaldehyde bonded wood joints at low formaldehyde/urea molar ratios*”, *J Appl Polym Sci*, 52, 689.

Ferreira M., Antunes A., Melgo M., Volpe P., 1999. *Quimiometria I-Calibração Multivariada, um tutorial. Química Nova*, 22, 5.

Henriques, Ana Sílvia Marques, (Julho 2010). *Optimização de reactores de polimerização utilizando técnica inovadora. EuroResinas - Indústrias Químicas S.A.*

Humphrey (1999) P. E. A. B. E. S. US Pat. 5176028

Henriques,A.,Cruz,P.,Ferra,J.M, Martins, J., Magalhães, F.D.,Carvalho,L.H. *Viscosity determination of amino resins during synthesis using near-infrared spectroscopy (2012) International Wood Products Journal, 3(1),pp.64-66*

Henriques,A.,Cruz,P.,Ferra,J.M, Martins, J., Magalhães, F.D.,Carvalho,L.H. *Determination of formaldehyde/urea molar ratio in amino resins by near-infrared spectroscopy (2012) Journal of Applied Polymer Science, 124 (3), pp. 2441-2448.*

Ilharco, L.. Métodos Avançados de Análise e Técnicas Hifenadas. Faculdade de Ciências Universidade de Lisboa. 2009

Jada, S. S. (1990) “Solid-state”, J Macromol Sci-Chem, A27, 361-175.

Jamrógiewicz, M. (2012) Application of the near-infrared spectroscopy in the pharmaceutical technology. *Jornal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. N.º66 (2012) pp. 1-10.

Katuscák, S.; Tómas, M. ;Schiessl, O. (1981) “Kinetics of polycondensation reaction of urea with formaldehyde. Molecular weight distribution, average molecular weight, and polydispersity parameters”, J Appl Polym Sci, 26, 381-394.

Kim, M. G.; Amos, L. W. (1990) “Quantitative carbon-13 NMR study of urea-formaldehyde resins in relation to the formaldehyde emission levels“, Ind Eng Chem Res, 29, 208-212.

Koschevic, Marivane Turim; Quevedo dos Santos, Natiely; Rovaris, Simone Luzia. *Estudo acerca da utilização de cinza de caldeira e carvão activado para a adsorção de poluentes do efluente resina ureia formaldeído de uma indústria moveleira.*

Lara, Dennis Chicoma, São Paulo (2009). *Monitoramento em linha de reações de copolimerização em emulsão de acetato de vinila e acrilato de butila num reator contínuo pulsado de pratos perfurados usando espectroscopia NIR.*

Leitão, Tiago Miguel Dinis (2012). *Aplicações da espectroscopia de infravermelho próximo em Ciências Farmacêuticas*. Universidade Fernando Pessoa. Faculdade de Ciências da Saúde.

Lessmann, Valter Ernesto, Curitiba (2008). *Estudo da reação de cura de resinas uréia-formol por espectrometria de ressonância magnética nuclear.*

Lopes, Célia Maria Oliveira, Universidade de Aveiro (2008). *Caracterização de resinas naturais e seus derivados por Análise multivariada.*

Lopes, Meirelen de Carvalho, Curitiba (2008). *Espectroscopia no Infravermelho Próximo aplicada na avaliação de painéis de madeira colados lateralmente*

Maciel, G. E. (1983) “*<sup>13</sup>C-NMR studies of solid urea-formaldehyde resins using cross polarization and magic-angle spinning*”, *Macromolecules*, 16, 598-604.

Mariotto, Cláudio Luiz; *Areias ligadas quimicamente*. Acesso em 15.Jan.2013.

Matos, João Miguel Fortunato e Costa (2012). *FiSeg-Software de criação de fichas de dados de segurança*. Instituto Superior Técnico de Lisboa.Universidade Técnica de Lisboa

Minopoulou, E.; Dessipri, E.; Chryssikos, G.D.; Gionis, V.; Paipetis, A.; Panayiotou, C. (2003) “*Use of NIR for structural characterization of urea-formaldehyde resins*”, *Int. J. Adhes Adhes*, 23:473-484.

Myers, G. E. (1981) “*Investigation of urea-formaldehyde polymer cure by infrared*”, *J Appl Polym Sci*, 26, 747-764.

Morais, Rafael Diogo Vasconcellos, Itapeva-SP (2008). *Produção e caracterização físico-mecânica do painel de compensado de Pinus sp. Produzido com resina poliuretana bi-componente*.

Naes, T., Isaksson, T., Fearn, T., Davies, T.. *A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification*. NIR Publications. 2002

Nocanda, Xolani Wittleton (1998). *A Synthetic and spectrometric study of the initial phases in urea-formaldehyde resin formation*. Department of Chemistry Rhodes University Grahamstown

Nunes, Pedro Germano Antonino (2008). *Uma nova técnica para seleção de variáveis em calibração multivariada aplicada às espectrometrias UV-VIS e NIR*. Universidade Federal da Paraíba. Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Química.

Osborne, B. G.. *Near-infrared Spectroscopy in Food Analysis*. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd. 2000

Paiva, Nádia Tatiana Neto de (2010). *Desenvolvimento de uma resina ureia formaldeído de baixa emissão de formaldeído fortificada com melamina*. EuroResinas, - Indústrias Químicas S.A.

Páscoa, Ricardo Nuno Mendes de Jorge, Universidade do Porto (2006). *Monitorização in-situ de processos de tratamento de águas residuais com espectroscopia de infra-vermelho próximo*.

C. Pasquini, Near Infrared Spectroscopy: *Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications*, *J. Braz. Chem. Soc.*, 14, 198-219 (2003).

Perkins, W. D.. *Fourier Transform-Infrared Spectroscopy - Instrumentation*. *Journal Chemometrics*. pp. A5-A10. 1986

Pizzi, A., Mittal, K. L. (2003). *Handbook of Adhesive Technology* (2nd ed.). New York: Marcel Dekker.

ROFFAEL, E.; SCHNEIDER, A. Untersuchungen über den Einflub von Kochsalz als Bindemittelzusatz auf Eigenschaften von Spanplatten. *Holz-Zentralblatt* 109 (103):1414-1415. 1983.

Roggo, Y., Chalus, P., Maurer, L., Lema-Martinez, C., Edmond, A. & Jent, N., 2007. A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical Technologies - Review. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 44: 683-700.

Santos, Maria de Fátima da Paixão (2007). *Desenvolvimento e Validação de Métodos de Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Médio para Caracterização de Lamas de ETAR para Uso Agrícola*. Instituto Superior Técnico.

Santos, Patrícia da Silva (2009). *Aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo na avaliação de alguns atributos de qualidade em pêra “rocha” e maçã “gala”*. Instituto Superior de Agronomia Universidade Técnica de Lisboa.

Setsuo Iwakiri<sup>1</sup>, Alan Sulato de Andrade<sup>2</sup>, Antonio Américo Cardoso Junior<sup>2</sup>, Edielma do Rocio Chipanski<sup>2</sup>, José Guilherme Prata<sup>2</sup>, Márcia Keiko Ono Adriazola<sup>2</sup> . ( Agosto 2005). *Produção de Paineis aglomerados de alta densificação com uso de resina melamina-ureia-formaldeído*.

Silva, H., Rodrigues, M., e Eusébio, M. (2008). *Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR): fundamentos e aplicação na caracterização de materiais de construção*. Lisboa, LNEC.

Simões, R., (2008). *Potencialidades da Espectroscopia de infravermelho com Transformadas de Fourier na caracterização de aguardentes vínicas*. Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro.

Silva, Filipe José Celestino (2008) *Caracterização de Resinas de Ureia-Formaldeído*. EuroResinas, - Indústrias Químicas S.A.

Swierenga H., 1999. Strategy for constructing robust multivariate calibration models. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 49, 1-17

Szesztay, M; László-Hedvig, Z.; Kovacsovics, E.; Tüdös, F. (1993) “DSC application for characterization of urea-formaldehyde condensates“, *Holz Roh Werkstoff*, 51, 297-300.

Tohmura, S.; Hse, C.; Higuchi, M. (2000) “Formaldehyde emission and high temperature stability of cured urea-formaldehyde resins”, *J Wood Sci*, 46, 303.

Umemura, K.; Kawai, S.; Mizuno, Y.; Sasaki, H. (1996) “Dynamic mechanical properties of thermosetting resin adhesives. II. Urea resin”, *Mokuzai Gakkaishi*, 42, 489-496

Vick, C. B. *Adhesive bonding of wood materials. Forest Products Laboratory. Wood handbook-Wood as an engineering material. Gen. Tech. Rep. FPL-GTR-113. Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, 1999. cap.9, p.199-222.*

Vieira R. A. M., “Monitoramento e Controle em Linha de Reação de Polimerização em Emulsão”, *Dissertação de Mestrado em Engenharia Química (2000), Universidade Federal do Rio de Janeiro.*

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

Wise, Barry M., Gallagher, Neal B., Bro, Rasmus, Shamer, Jeremy, M., 2003. *PLS\_Toolbox 3.0, Eigenvector Research Incorporated, capítulo 4;*

Yin, S., (1994) *Caractérisation par analyses thermiques de la polycondensation d’adhésifs aminoplastes et du durcissement de composites modèles bois-adhésif. Ph.D. Thesis. Université de Nancy I, France.*