

 M 2016

U. PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

DESENVOLVIMENTO DE RESINAS MELAMINA- UREIA-FORMALDEÍDO FLEXÍVEIS PARA A PRODUÇÃO DE PAINÉIS DE AGLOMERADO DE CORTICA

ANA ISABEL GOMES DE ALMEIDA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Desenvolvimento de resinas melamina-ureia-formaldeído flexíveis para a produção de painéis de aglomerado de cortiça

Tese de Mestrado

de

Ana Isabel Gomes de Almeida

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

EuroResinas - Indústrias Químicas, S.A.

EuroResinas

Orientador na FEUP: Prof. Fernão Magalhães

Orientadora na EuroResinas - Indústrias Químicas, S.A.: Doutora Nádía Paiva

Coorientadora na EuroResinas - Indústrias Químicas, S.A.: Engenheira Ana Antunes



Departamento de Engenharia Química

Julho de 2016

Agradecimentos

O espaço limitado desta secção não me permitirá agradecer devidamente a todas as pessoas que me ajudaram, direta ou indiretamente, ao longo destes 4 meses de trabalho, a atingir os meus objetivos e a concluir mais uma etapa da minha formação académica. Desta forma, deixo apenas algumas palavras, poucas, mas de profundo e sentido agradecimento.

À EuroResinas - Indústrias Químicas, S.A. e à FEUP, sem as quais o desenvolvimento deste projeto não seria possível, por me proporcionarem a oportunidade de realizar a minha tese numa empresa de renome e com a sua equipa fantástica.

Ao Instituto Politécnico de Viseu, em especial à professora Luísa Carvalho e ao professor Jorge Martins, pela partilha de conhecimentos e abertura para o diálogo.

Quero agradecer também aos meus orientadores, tanto académico, Professor Fernão D. Magalhães, como empresarial, Doutora Nádia Paiva, pela disponibilidade, conhecimento e apoio ao longo deste projeto.

Quero deixar um agradecimento muito especial à Ana Antunes por me ter guiado neste caminho que nem sempre foi fácil; pela paciência, pois sei que nem sempre é fácil lidar comigo; pela motivação nos momentos de desânimo; pela completa disponibilidade; pela cumplicidade; pelo apoio incondicional e pela crítica construtiva que estimularam o meu desejo de querer saber mais e a vontade de querer fazer mais e melhor. Obrigada pela compreensão, pelo profissionalismo e pela amizade. Adorei trabalhar contigo, és uma pessoa incrível com a qual quero continuar a aprender.

À Ana Henriques, à Ana Ferreira, à Carolina Gonçalves, ao Pedro Pereira, à Margarida Nogueira e à Sandra Monteiro por formarem uma equipa extraordinária, juntamente com a Ana Antunes, e por criarem um ambiente acolhedor, de grande cumplicidade e entreaajuda com todos os elementos da equipa e onde ninguém se sente de parte.

Aos meus colegas de estágio Miguel Gonçalves, Raquel Cunha e Sofia Martins, um Muito Obrigada pela vossa amizade, cumplicidade e apoio. Convosco os meus dias tornaram-se menos stressantes e mais alegres.

À ARCP pela cedência dos equipamentos e por me darem a oportunidade de vir a fazer parte da vossa equipa. Em especial à Eva Ribeiro e à Ângela Dias por terem apostado em mim. Prometo não vos desapontar!

Quero agradecer ao meu núcleo de amigos com os quais pude desabafar e partilhar bons (e menos bons) momentos.

Por último, mas não menos importante, quero agradecer à minha mãe e à minha avó que sempre me acompanharam, apoiaram e ajudaram. Espero que esta etapa, que agora termino, possa, de alguma forma, retribuir e compensar todo o carinho, apoio e dedicação que, constantemente, me ofereceram. Mi, obrigada por seres a Super-Mulher e por todos os ensinamentos de vida que fizeram de mim aquilo que sou hoje! Obrigada por acreditares em mim e naquilo que faço mesmo nos momentos em que nem eu queria acreditar. A ti, dedico todo este trabalho.

Resumo

A cortiça é produzida pelo sobreiro (*Quercus suber* L.), constituindo o revestimento exterior do seu tronco e ramos. Esta é uma matéria-prima natural renovável com características únicas, destacando-se as suas propriedades impermeáveis, isolantes e acústicas.

A principal aplicação deste material são as rolhas de cortiça, no entanto a sua área de negócio tem-se vindo a expandir e atualmente a cortiça é aplicada não só no setor vinícola, mas também em revestimento de interiores, no mundo da moda, entre outros. Para o fabrico destes novos produtos muitas vezes são necessários compósitos de cortiça flexíveis.

Atualmente, para a produção desses compósitos de cortiça são utilizadas resinas de poliuretano (PU). Estas resinas, apesar de conferirem elevada flexibilidade à cortiça, são muito viscosas, têm elevado custo de manutenção dos equipamentos industriais e são cerca de três vezes mais caras do que as resinas amino. Assim, o principal objetivo desta tese foi o desenvolvimento de uma resina melamina-ureia-formaldeído (MUF) que conferisse elevada flexibilidade aos painéis de cortiça e que pudesse substituir as resinas utilizadas atualmente.

Neste contexto, foram incorporados agentes bloqueadores de cadeia nas diferentes etapas da síntese de resinas MUF comerciais da EuroResinas - Indústrias Químicas, S.A..

Para a concretização deste projeto, utilizando uma resina industrial padrão (resina IP) para a produção de painéis de aglomerado de cortiça, determinou-se que o Fx ideal seria 6 e que a flexibilidade não é afetada pelo tempo de prensagem, tendo-se usado o tempo de prensagem aplicado na indústria corticeira: 1,5 min.

Para a síntese das resinas com agente bloqueador foi utilizada por base uma resina menos condensada (resina MC) do que a resina IP com o objetivo de obter uma maior flexibilidade dos painéis.

Com as resinas sintetizadas e após a produção dos painéis obtiveram-se algumas resinas com flexibilidade superior à resina MC e a resina com 10 % de caprolactama no início da condensação atinge o objetivo principal desta tese. No entanto, este objetivo só é atingido para um Fx de 12, sendo necessário haver uma otimização do processo de síntese.

Palavras Chave: Resinas melamina-ureia-formaldeído; bloqueador de crescimento de cadeia; flexibilidade; painéis de aglomerado de cortiça.

Abstract

Cork is produced by the cork oak (*Quercus suber* L.) constituting the outer covering of the trunk and branches. This is a natural renewable material with unique characteristics, especially its waterproof, insulating and acoustic properties.

The main application of this material are the cork stoppers, however its business area has been expanding and currently cork is applied not only in the wine industry, but also in interior coating, in the fashion world, etc. For the manufacture of these new products are often required flexible cork composites.

Currently, for the production of these cork composites are used polyurethane resins (PU). These resins, although it gives high flexibility to the cork composites, they are very viscous, have high cost of maintenance of industrial equipment and are about three times more expensive than amino resins. Thus, the main goal of this thesis was the development of a melamine-urea-formaldehyde resin (MUF) that would provide high flexibility to the cork panels and could replace the currently used resins.

In this context, chain blocking agents have been incorporated in the different stages of the synthesis of commercial MUF resins of Euroresinas - Indústrias Químicas, S.A.

To implement this project, using a standard industrial resin (IP resin) to produce cork panels, it was determined that the ideal F_x would be 6 and that flexibility is not affected by the pressing time, having used the pressing time applied by cork industry: 1,5 min.

The synthesis of the resins with blocking agent was based on a less condensed resin (CM resin) than the IP resin in order to obtain a greater flexibility of the panels.

With the synthesized resins were produced cork panels and some of these resins gave a better flexibility to the panels the MC resin and the resin with 10% of caprolactam at the start of condensation reached the main goal of this thesis. However, this is only achieved for a F_x of 12, being necessary to have an optimization of the synthesis process.

Keywords: Resins melamine-urea-formaldehyde; chain growth blocker; flexibility; corkboard panels.

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.

Porto, 4 de Julho de 2016

(Ana Gomes)

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Contributos do Trabalho	2
1.3	Organização da Tese	3
2	Contexto e Estado da Arte	5
2.1	Resinas amino	5
2.1.1	Resinas MUF	6
2.2	Cortiça	7
2.2.1	Composição da Cortiça	7
2.2.2	Compósitos de cortiça	8
2.3	Bloqueadores	9
3	Descrição Técnica	15
3.1	Processo de síntese de resinas MUF e as modificações a realizar	15
3.2	Caraterização das resinas	17
3.2.1	Viscosidade	17
3.2.2	pH	17
3.2.3	Teor em sólidos	17
3.2.4	Reatividade	18
3.2.5	Densidade de líquidos	18
3.2.6	Tolerância à água	18
3.2.7	Índice de Absorção de Solvente	19
3.2.8	Espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR)	19
3.3	Produção de painéis de aglomerado de cortiça	20
3.4	Caraterização dos painéis de cortiça	21
3.4.1	Resistência à tração longitudinal	21
3.4.2	Módulo elástico	22
3.4.3	Teste de flexibilidade	22

4	Discussão de Resultados	25
4.1	Estudo das condições processuais da produção de painéis de cortiça	25
4.1.1	Quantidade de resina	25
4.1.2	Tempo de prensagem	26
4.2	Desenvolvimento de resina MUF com adição de agente bloqueador	27
4.2.1	Caracterização físico-química das resinas com bloqueador de cadeia	28
4.2.2	Espectros FTIR	31
4.2.3	Índice de Absorção de Solvente	38
4.3	Painéis de cortiça com resina modificada	40
4.3.1	Tempo de prensagem	40
4.3.2	Teste de flexibilidade	41
4.3.3	Ensaio de tração	42
5	Conclusões	45
5.1	Objetivos Realizados	45
5.2	Limitações e Trabalho Futuro	45
5.3	Apreciação final	46
Anexo 1	Resultados de flexibilidade obtidos para o tempo de prensagem	51
Anexo 2	Espectros de FTIR dos bloqueadores de cadeia	52
Anexo 3	Resultado do índice de absorção de DMSO e DMF	54
Anexo 4	Resultados dos ensaios de flexibilidade dos painéis de cortiça	55
Anexo 5	Resultados dos ensaios de tração	58

Índice de figuras

<i>Figura 1 - Estrutura da parede celular da cortiça (adaptado de Gil, 1993)</i>	8
<i>Figura 2 - Representação esquemática da resina MUF densamente reticulada (esquerda) e da resina MUF com bloqueadores de crescimento de cadeia (direita).</i>	10
<i>Figura 3 - Estrutura química da ϵ-caprolactama</i>	11
<i>Figura 4 - Reação de metilolação da caprolactama com o formaldeído (adaptado de Normand et al. (2002))</i>	12
<i>Figura 5 - Estrutura química de: a) o-toluenosulfonamida b) p-toluenosulfonamida</i>	13
<i>Figura 6 - Reação de metilolação da OPTS com o formaldeído</i>	13
<i>Figura 7 - Estrutura química da feniletilamina</i>	14
<i>Figura 8 - Reação da feniletilamina com o formaldeído</i>	14
<i>Figura 9 - Reação de metilolação da ureia e da melamina com o formaldeído originando metilolureias e metilolmelaminas, respetivamente (adaptado de Paiva et al. (2012))</i>	16
<i>Figura 10 - Condensação das metilolureias e metilolmelaminas para formar pontes metileno e de éter-metileno (adaptado de Paiva et al. (2012))</i>	16
<i>Figura 11 - Molde para produção dos painéis de cortiça</i>	21
<i>Figura 12 - Resultados de flexibilidade dos painéis de cortiça com diferentes tempos de prensagem .</i>	27
<i>Figura 13 - Espectro FTIR da resina MC</i>	31
<i>Figura 14 - Espectro FTIR das resinas com caprolactama no início da metilolação</i>	33
<i>Figura 15 - Espectro FTIR das resinas com caprolactama no início da condensação</i>	33
<i>Figura 16 - Espectro FTIR das resinas com caprolactama após a síntese</i>	34
<i>Figura 17 - Espectro FTIR das resinas com OPTS no início da metilolação</i>	35
<i>Figura 18 - Espectro FTIR das resinas com OPTS no início da condensação</i>	35
<i>Figura 19 - Espectro FTIR da resina com OPTS no final da síntese</i>	36
<i>Figura 20 - Espectro FTIR da resina com feniletilamina no início da metilolação</i>	37
<i>Figura 21 - Espectro FTIR da resina com feniletilamina no início da condensação</i>	37
<i>Figura 22 - Espectro FTIR daa resinas com feniletilamina no final da síntese</i>	38
<i>Figura 23 - Resultados da variação do tempo de prensagem para a resina menos reativa e $F_x = 6 \dots 40$</i>	40
<i>Figura 24 - Espectro FTIR da caprolactama</i>	52
<i>Figura 25 - Espectro FTIR da OPTS</i>	52
<i>Figura 26 - Espectro FTIR da feniletilamina</i>	53

Índice de tabelas

<i>Tabela 1 - Possíveis bloqueadores de crescimento de cadeia</i>	10
<i>Tabela 2 - Dimensões dos mandris</i>	23
<i>Tabela 3 - Caracterização dos painéis de cortiça para determinar a quantidade de resina</i>	25
<i>Tabela 4 - Características físico-químicas das resinas com caprolactama</i>	28
<i>Tabela 5 - Características físico-químicas das resinas com OPTS</i>	29
<i>Tabela 6 - Características físico-químicas das resinas com feniletilamina</i>	30
<i>Tabela 7 - Bandas de absorção da resina MC obtidas por FTIR</i>	32
<i>Tabela 8 - Índice de absorção de água dos diferentes filmes de resina</i>	39
<i>Tabela 9 - Resultados do teste de flexibilidade dos painéis de cortiça</i>	41
<i>Tabela 10 - Resultados dos ensaios de tração dos painéis de cortiça</i>	43
<i>Tabela 11 - Resultados de flexibilidade obtidos para diferentes tempos de prensagem</i>	51
<i>Tabela 12 - Resultados de flexibilidade obtidos para diferentes tempos de prensagem (continuação)</i>	51
<i>Tabela 13 - Resultados do índice de absorção de DMSO</i>	54
<i>Tabela 14 - Resultados do índice de absorção de DMF</i>	54
<i>Tabela 15 - Resultados dos ensaios de flexibilidade das resinas com caprolactama</i>	55
<i>Tabela 16 - Resultados dos ensaios de flexibilidade das resinas com OPTS</i>	56
<i>Tabela 17 - Resultados dos ensaios de flexibilidade das resinas com feniletilamina</i>	57
<i>Tabela 18 - Resultados dos ensaios de tração aos painéis produzidos com diferentes Fx</i>	58
<i>Tabela 19 - Resultados dos ensaios de tração aos painéis mais flexíveis (Fx = 3,8 e Fx = 6)</i>	59
<i>Tabela 20 - Resultados dos ensaios de tração aos painéis mais flexíveis (Fx = 3,8 e Fx = 6)</i>	60
<i>Tabela 21 - Resultados dos ensaios de tração aos painéis mais flexíveis (Fx = 12)</i>	60
<i>Tabela 22 - Resultados dos ensaios de tração aos painéis mais flexíveis (Fx = 12) (continuação).....</i>	61

Notação e Glossário

Lista de Siglas

ARCP	Associação de Rede de Competência em Polímeros
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
FTIR	<i>Fourier Transform InfraRed</i> - Infravermelho com transformadas de Forrier
Fx	Quantidade de resina sólida em 100 g de cortiça
GPC	<i>Gel Permeation Chromatography</i> - Cromatografia por permeação em gel
HB	<i>Hardboard</i> - aglomerado de fibras duro
MDF	<i>medium density fibreboard</i> - aglomerados de fibras de densidade média
OSB	<i>oriented strand board</i> - aglomerados de partículas de madeira longas e orientadas
OPTS	o-, p-toluenosulfonamida
PB	<i>Particuleboard</i> - Aglomerado de partículas
Resina IP	Resina industrial padrão
Resina MC	Resina menos condensada
Resina MF	Resina melamina-formaldeído
Resina MUF	Resina melamina-ureia-formaldeído
Resinas PF	Resinas fenol-formaldeído
Resina PU	Resina poliuretano
Resina UF	Resina ureia-formaldeído
SEC	<i>Size-Exclusion Chromatography</i> - Cromatografia de exclusão de tamanhos
TA	Tolerância à água
TSE	Teor de sólidos experimental
UPTEC	Parque de Ciência e Tecnologia da Universidade do Porto

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A Sonae Indústria é um dos maiores produtores mundiais de painéis derivados de madeira. Em 2015, o seu volume de negócios atingiu os 1 027 milhões de euros, constituída por 3 245 colaboradores distribuídos por 17 fábricas de produção localizadas em 5 países - Portugal, Canadá, Espanha, Alemanha e África do Sul (Sonae Indústria, 2016).

A Sonae Indústria SGPS SA divide-se empresarialmente em SIR (Sonae Indústria de Revestimentos) produtora de laminados, Sonae Indústria PCDM produtora de painéis e derivados de madeira e EuroResinas - Indústrias Químicas, S.A. produtora de químicos (Sonae Indústria, 2016).

A EuroResinas - Indústrias Químicas, S.A. é produtora de formaldeído sendo o reagente base da síntese das resinas da empresa: ureia-formaldeído (UF), melamina-formaldeído (MF), melamina-ureia-formaldeído (MUF) e fenol-formaldeído (PF). Estas resinas são polímeros termoendurecíveis e produzidas por processos idênticos de condensação polimérica. Contudo, cada exemplo apresenta propriedades distintas quando aplicada no produto final.

Tipicamente, as resinas amino de base formaldeído destinam-se à indústria de compósitos de base lenhocelulósica (papel e madeira): as resinas PF são aplicadas na impregnação de papel kraft (utilizado na produção de laminados de alta pressão), produção de painéis de lã de rocha (utilizado em isolamentos) e lixas, as resinas MF são aplicadas na impregnação de papel decorativo ou overlay e as resinas de UF e MUF destinam-se à produção de painéis de derivados de madeira, entre eles, aglomerado de partículas de madeira (PB do inglês *particleboard*), aglomerados de fibras de densidade média (MDF do inglês *medium density fibreboard*), aglomerado de fibras duro (HB do inglês *hardboard*) e aglomerados de partículas de madeira longas e orientadas (OSB do inglês *oriented strand board*). A gama de produtos referida é abrangida pela Sonae Indústria SGPS SA, sendo que está em fase emergente o interesse da aplicação de resinas MUF também na indústria corticeira.

Nesta aplicação, destacam-se as resinas MUF pelas suas características de superior resistência à hidrólise quando comparadas com as UF e menor custo quando comparadas com as resinas MF. Para além disto, quando comparadas com as resinas UF, têm menor emissão de formaldeído devido à presença de melamina que gera ligações mais estáveis (Silva *et al.*, 2015; Santos, 2013).

Neste momento a indústria corticeira utiliza resinas de poliuretano que não são negócio do grupo Sonae Indústria. Assim, a EuroResinas - Indústrias Químicas, S.A. deseja entrar no

mercado corticeiro com uma resina MUF que possa competir com os poliuretanos utilizados até então.

A cortiça é uma matéria-prima 100 % natural, renovável e reciclável que começou por ser utilizada no século XVII para a produção de rolhas naturais, produto que perdura até aos dias de hoje (Amorim, 2014). No início do século XXI a crise económica instalou-se por todo o mundo e a produção de rolhas de plástico aumentou exponencialmente, obrigando a indústria corticeira a inovar nos seus produtos e a tornar-se mais independente das rolhas de cortiça. Assim, esta indústria sofreu um grande desenvolvimento de novos produtos, especialmente sob a forma de compósitos e atacando diferentes áreas de negócio, destacando-se a moda, o calçado e os revestimentos para a indústria automóvel, aeroespacial e engenharia civil.

O grande desafio da utilização de uma resina MUF na indústria de revestimentos de cortiça está no processo industrial e armazenamento dos painéis. Atualmente, os painéis de aglomerados de cortiça são armazenados enrolados sobre si mesmos e para isso são utilizadas resinas de poliuretano (PU) que lhes conferem elevada flexibilidade. No entanto, estas resinas são muito viscosas, têm elevados custos de manutenção dos equipamentos industriais e são cerca de três vezes mais caras do que as resinas MUF (Santos, 2013). Em oposição, as resinas produzidas pela EuroResinas - Indústrias Químicas, S.A. são termoendurecíveis apresentando elevada rigidez após cura, e por conseguinte, elevada fragilidade.

Assim, a empresa pretende sintetizar uma resina MUF flexível que vá ao encontro das necessidades deste sector da indústria corticeira, sendo este o principal objetivo do presente trabalho.

1.2 Contributos do Trabalho

O principal objetivo desta dissertação é o desenvolvimento de uma resina MUF flexível através da incorporação de agentes que limitem o crescimento e reticulação das cadeias poliméricas, bem como a respetiva validação do polímero através da produção laboratorial de painéis de aglomerado de cortiça, esperando-se que estes painéis tenham um diâmetro de quebra igual ou inferior a 9 mm.

Pretende-se que esta nova resina seja, não só flexível, mas também resistente à hidrólise, com baixa emissão de formaldeído, e apresente elevado tempo de armazenamento e estabilidade que permita a produção de painéis de aglomerado de cortiça coesos.

Note-se que, uma vez que este tema é relativamente inovador, pois as resinas MUF são particularmente desejadas por serem termoendurecíveis e consequentemente bastante

rígidas, a disponibilidade de literatura seguindo uma estratégia de bloqueadores de reticulação é muito limitada.

Outro aspecto relevante para o arranque deste trabalho passa pelo estudo das condições de produção dos painéis de cortiça. Este conhecimento não existe no grupo de trabalho, pelo que ensaios iniciais passarão por conhecer as variáveis processuais e a consequência da sua alteração.

Este trabalho permitiu à empresa desenvolver uma nova resina MUF com menor grau de reticulação podendo esta ser aplicada em vários produtos, mais concretamente em painéis de cortiça, originando um produto flexível. No entanto, dada a quantidade de resina necessária para tornar o painel flexível terá de ser revisto o processo de síntese da resina.

1.3 Organização da Tese

A presente tese encontra-se dividida em 5 capítulos.

O primeiro capítulo apresenta e contextualiza o projeto realizado em ambiente empresarial.

O segundo capítulo, o Estado da Arte, aborda as diferentes vertentes deste trabalho sendo elas a produção de resinas MUF, a cortiça e as suas características e os agentes bloqueadores de crescimento da cadeia polimérica. Como o nome do capítulo indica, é relatada a investigação e o desenvolvimento de cada tema até ao momento.

No terceiro capítulo é feita uma descrição detalhada do processo de síntese das resinas MUF utilizadas bem como os métodos de caracterização físico-química efetuados para a caracterizar. Neste capítulo é ainda descrito o processo de produção dos painéis de cortiça e as análises físico-mecânicas realizadas posteriormente aos mesmos.

Os resultados e a sua discussão encontram-se detalhados no quarto capítulo. Aqui são determinadas as melhores condições para a produção dos painéis de cortiça e são apresentados todos os ensaios físico-mecânicos efetuados aos painéis. Para além disto, são também apresentados todos os resultados da caracterização das resinas sintetizadas.

Por fim, no quinto capítulo são expostas as principais conclusões do trabalho. Aqui também é feita uma avaliação do trabalho realizado indicando o grau de realização de cada objetivo proposto, as limitações encontradas na execução do trabalho, bem como os desenvolvimentos futuros sugeridos e uma apreciação final sobre o trabalho efetuado.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Resinas amino

As resinas amino são polímeros termoendurecíveis resultante da combinação de um aldeído com um composto com um grupo amino ($-NH_2$). As resinas amino mais comercializadas são as ureia-formaldeído (UF), com 80 % da produção e do consumo mundial, seguidas pelas resinas melamina-formaldeído (MF) e melamina-ureia-formaldeído (MUF) (Silva *et al.*, 2015; Mark, 2001).

As resinas amino têm elevada solubilidade em água antes da cura, tornando mais fácil a sua aplicação em diversos materiais, são incolores e, após a cura, apresentam elevada dureza e resistência a solventes, à abrasão e ao calor (Mark, 2001).

Dentro das resinas amino, as resinas UF são as mais utilizadas na indústria dos aglomerados de partículas de madeira. Estas apresentam alta reatividade, bom desempenho e baixo custo, no entanto, possuem uma baixa resistência à água e degradam-se por hidrólise provocando o enfraquecimento das ligações da resina. Outra das limitações das resinas UF é a elevada quantidade de formaldeído livre (Paiva, 2010).

As resinas MF são aplicadas como adesivo em aglomerados de partículas (PB) e em contraplacados (*plywood*). Neste tipo de aplicações estas resinas são usadas da mesma forma que as UF com a vantagem de apresentarem elevada resistência à hidrólise. As resinas MF são também utilizadas na impregnação de folhas de papel decorativo e *overlay* para o revestimento de painéis de madeira e para a produção de laminados de alta pressão (Pizzi, 2003). Para além disto, a elevada quantidade de melamina impede a emissão de formaldeído no adesivo final, sendo esta uma das razões pelas quais estas resinas são as mais caras.

Perante a necessidade de produzir uma resina com as características desta última mas com um custo mais reduzido, verificou-se que a melamina pode ser em parte substituída por ureia e que esta é cinco vezes mais barata que a primeira. Por esta razão, as resinas MF têm-se tornado mais acessíveis graças à introdução de ureia na sua síntese (Paiva, 2010). Dependendo da quantidade de melamina introduzida, a resina é classificada como resina UF fortificada com melamina para teores de melamina inferiores a 5 %, ou, para teores superiores a esse valor, resina MUF.

2.1.1 Resinas MUF

As resinas MUF são usadas como adesivo na indústria da madeira, em revestimento, na indústria do papel e na indústria corticeira (Silva *et al.*, 2015). Estas resultam da copolimerização da melamina, ureia e formaldeído e são desenvolvidas com o objetivo de diminuir o custo das resinas MF e de diminuir emissão de formaldeído do adesivo final (Magnusson, 2015).

Como referido anteriormente, as resinas MF têm maior resistência à hidrólise quando comparadas com as resinas UF, no entanto são resinas muito caras. Assim, a ureia passou a ser introduzida nas resinas MF, formando resinas MUF de baixo custo. Para além disto, a presença de melamina nestas resinas aumenta a capacidade de retenção do formaldeído, gerando ligações estáveis, e consequentemente diminuindo a emissão deste nos painéis de aglomerado de cortiça (Santos, 2013).

As resinas MUF têm características e propriedades únicas, que são bastante diferentes das propriedades das resinas MF ou UF. As propriedades finais de uma resina MUF são afetadas por vários fatores tais como a razão molar de formaldeído e melamina/ureia nas diferentes etapas da reação e o número de etapas da reação na qual os componentes amino reagem (Bono *et al.*, 2003). Fazendo variar estes fatores é possível obter resinas MUF com diferentes propriedades, desempenho e durabilidade. Dentro das suas propriedades, o tempo de armazenamento, a resistência à hidrólise e o tempo de cura, são fatores fundamentais às resinas (Santos, 2013).

Existem diferentes métodos descritos na literatura para a síntese das resinas MUF: através da mistura das resinas MF e UF já sintetizadas; através da condensação de monómeros, melamina, ureia e formaldeído numa reação constituída por várias etapas de síntese; ou através da adição da melamina após a polimerização de uma resina UF (Paiva *et al.*, 2012).

No primeiro método é difícil homogeneizar a mistura, aparecendo as duas resinas separadamente no adesivo (Magnusson, 2015).

O segundo método é descrito na literatura como sendo o mais utilizado para a síntese deste tipo de resinas e divide-se em três fases diferentes. Na primeira fase, a etapa de metilação ocorre por reação do formaldeído com ureia e melamina a um pH alcalino (entre 7,0 e 7,8). A melamina pode ou não ser totalmente adicionada nesta etapa do processo. A segunda fase da síntese consiste na reação de condensação das metilolureias e metilolmelaminas formadas na etapa anterior, sendo esta realizada em condições neutras ou ligeiramente ácidas (entre 5,5 e 7,5). Na terceira fase, é adicionada a ureia final que reage a um pH fracamente alcalino (entre 8,0 e 9,0) (Paiva, 2010; Santos, 2013). Este método resulta numa MUF com elevado

grau de substituição e menor quantidade de formaldeído livre do que nas resinas UF (Magnusson, 2015).

O terceiro método divide-se apenas em duas fases. Primeiramente ocorre a polimerização das resinas UF, sendo a resina menos viscosa, e posteriormente, a melamina é adicionada reagindo sob condições neutras. O procedimento para a síntese de resinas UF é em tudo semelhante ao procedimento descrito no método anterior, no entanto a melamina inicial não é adicionada (Paiva, 2010).

2.2 Cortiça

A cortiça é produzida pelo sobreiro (*Quercus suber* L.), constituindo o revestimento exterior do seu tronco e ramos. O sobreiro desenvolve-se nas zonas mediterrânicas, estendendo-se à Península Ibérica, ao Sul de França e de Itália e ao Norte de África (Fontes *et al.*, 2004) e a cortiça é retirada do tronco com uma periodicidade de 9 anos sob a forma de pranchas.

Como matéria-prima natural, a cortiça é renovável e reciclável, e apresenta propriedades como baixa densidade (entre 0,12 e 0,19 g/cm³), baixa condutividade térmica e boa resistência ao fogo, à água e ao desgaste (Costa 2011). Para além disto, a cortiça é praticamente impermeável a líquidos e gases, elástica, flexível e compressível e praticamente imputrescível (Teles, 2000).

Quanto à utilização desta matéria-prima, ela aplica-se em rolhas de garrafas e materiais vedantes, em placas isoladoras, barreiras acústicas e em tecnologias que incluem o uso integrado da cortiça, adesivos, borracha ou outros materiais. Mais recentemente, a cortiça tem sido utilizada em produtos de decoração, moda e revestimentos para a indústria automóvel, aeroespacial e na utilização de materiais de construção (Santos, 2013).

2.2.1 Composição da Cortiça

A cortiça é constituída por células ocas, de forma regular (poliedros de 14 faces), perfeitamente organizadas, que lhe dão leveza e homogeneidade. Devido à sua forma multicelular, a cortiça tem um grande poder de recuperação, contendo no seu interior uma mistura de gases semelhantes à do ar (Costa, 2011).

A estrutura da parede celular é constituída por uma lamela média que serve de ligação entre as células adjacentes, formada principalmente por lenhina; uma parede primária fina também ela constituída por lenhina; uma parede secundária formada por camadas alternadas de suberina e ceras; e uma parede terciária que contém lenhina e celulose (Silva, 2010). A

parede celular é atravessada por canais muito finos, denominados canalículos, que se encontram cheios de material denso (Fontes *et al.*, 2004).

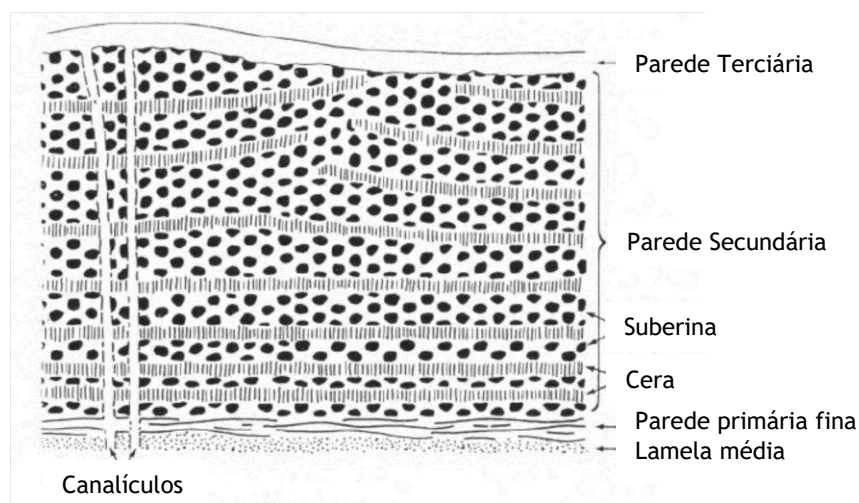


Figura 1 - Estrutura da parede celular da cortiça (adaptado de Gil, 1993)

Quimicamente, a cortiça é constituída por vários compostos sendo os principais a suberina (45 %), a lenhina (27 %), os polissacáridos (12 %), os taninos (6 %) e os ceróides (6 %) (Amorim, 2014).

A suberina é o constituinte que confere as funções estruturais da cortiça por ser o componente maioritário das suas paredes celulares. Assim, não é possível removê-la sem destruir de forma irreversível a estrutura celular e a organização das paredes desta matéria-prima (Costa, 2011). Este composto é o responsável pelas suas características de compressibilidade e elasticidade e, juntamente com os ceróides, pela baixa absorção de água da cortiça.

2.2.2 Compósitos de cortiça

A cortiça é utilizada industrialmente no fabrico de diferentes produtos que podem ser divididos em dois grupos: produtos de cortiça natural e produtos compósitos de cortiça.

Os produtos de cortiça natural são constituídos exclusivamente por cortiça sem qualquer transformação, essencialmente destinados à produção de rolhas. No entanto, durante o fabrico de rolhas e de objetos de cortiça natural, há um grande volume de desperdícios e de matéria-prima que não cumpre os requisitos necessários à produção desses objetos levando à trituração destes para posterior utilização sob a forma de compósitos (Correia *et al.*, 2012).

Para a produção de compósitos de cortiça utilizam-se grânulos que são misturados com outros materiais, variando a proporção de cada componente, de acordo com as propriedades

desejadas no produto final. A própria cortiça também pode ser vista como um compósito natural, pois é constituído por diferentes grupos de compostos: os aglomerados puros (ou negros) e os aglomerados compostos (ou brancos) (Santos, 2013).

Os aglomerados puros, também denominados de aglomerados expandidos, são obtidos por aglutinação dos grânulos, através da degradação térmica da cortiça a 200-250 °C, sem que seja necessária a utilização de um adesivo (Fontes *et al.*, 2004). Este tipo de aglomerado aplica-se em painéis isolantes térmicos, acústicos e vibratórios, em revestimento de pavimentos e em elementos decorativos (Santos, 2013).

Os aglomerados compostos, resultam de um processo de aglutinação dos grânulos por ação conjunta da pressão, temperatura e de uma substância alheia à própria cortiça (ex.: adesivos, ligantes ou borrachas) (Gil, 2012). Estes são utilizados para diversos fins, nomeadamente no sector da construção civil, na indústria aeroespacial; no calçado, marroquinaria e decoração (Amorim, 2014).

Atualmente, o adesivo mais utilizado para a produção de aglomerado composto de cortiça é a resina de poliuretano (PU), sendo que a resina MUF começa a entrar nesse mercado.

A principal desvantagem da utilização das resinas MUF nos aglomerados de cortiça está na logística do produto final, como já referido nesta dissertação. Industrialmente, os painéis de aglomerado de cortiça produzidos com resinas de PU, tipicamente, são armazenados enrolados sobre si mesmos. Este procedimento torna-se impossível com os painéis produzidos com resinas MUF, uma vez que estas são resinas termoendurecíveis apresentando elevada rigidez após cura, e por conseguinte, elevada fragilidade. No entanto, do ponto de vista económico, as resinas MUF são competitivas quando comparados com os PU pois apresentam um preço sensivelmente três vezes inferior.

2.3 Bloqueadores

Existe o interesse industrial de modificar quimicamente as resinas MUF e conferir-lhes a elasticidade e resiliência até agora inexistente nesta categoria de polímeros, permitindo a sua utilização em compósitos à base de cortiça.

Diversas estratégias podem ser abordadas neste desafio, contudo, o interesse industrial da EuroResinas - Indústrias Químicas, S.A. passa pela incorporação de compostos que permitam diminuir o crescimento e a reticulação do polímero. Os compostos deverão ser incorporados durante a síntese do polímero de melamina-ureia-formaldeído e devem reagir quimicamente com as restantes cadeias. A resina MUF cuja estrutura tridimensional é densamente reticulada

deve ser alterada para uma estrutura com poucas ligações cruzadas. O esquema abaixo traduz o que se pretende que aconteça.

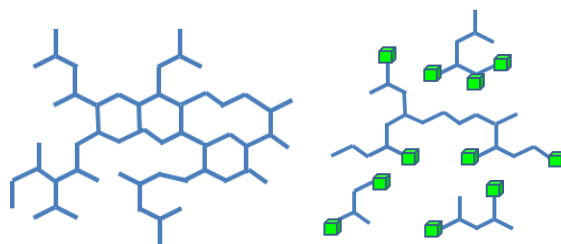
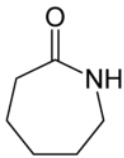
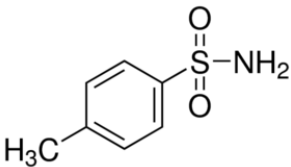
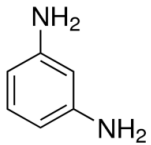


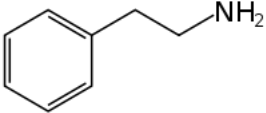
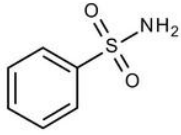
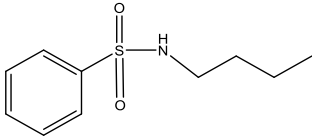
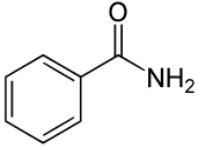
Figura 2 - Representação esquemática da resina MUF densamente reticulada (esquerda) e da resina MUF com bloqueadores de crescimento de cadeia (direita).

Uma vez que este tema é bastante específico da indústria em questão, a bibliografia científica nesta área é muito reduzida. Desta forma, a estratégia passou pela pesquisa de compostos monofuncionais, que a literatura comprovasse a sua reação com as resinas desta família, mesmo que utilizados para finalidades distintas.

De entre diversos produtos possíveis foi elaborada uma tabela com os compostos mais promissores para o bloqueio do crescimento de cadeia (Tabela 1).

Tabela 1 - Possíveis bloqueadores de crescimento de cadeia

	Estrutura	T _{ebulição} (°C)	T _{fusão} (°C)	pH	Solúvel em água?	Preço/kg (ou L)
Caprolactama		267	70	7-8,5	Sim	39,20 €
OPTS		214	138	-	Sim	64,80 €
Fenilenodiamina		282 - 284	64 - 66	-	Não	65 €

Feniletilamina		197 - 200	- 60	base forte	Sim	77,70 €
Benzenosulfonamida		-	152	-	Sim	81,60 €
N-butylbenzenosulfonamida, BBSA		314	-	7,7 a 8,5	Não	110,40 €
Benzamida		228	126 - 128	6,9	Sim	426,00 €

Fatores como o preço e a disponibilidade na própria EuroResinas - Indústrias Químicas, S.A., direcionaram o trabalho na escolha dos seguintes três possíveis bloqueadores de crescimento de cadeia: caprolactama, o-p-toluenosulfonamida (OPTS) e feniletilamina. Os dois primeiros compostos estão disponíveis na EuroResinas - Indústrias Químicas, S.A. e destinam-se à síntese de resinas MF.

O monómero ϵ -caprolactama, comumente designado caprolactama, é uma amida-cíclica derivada do benzeno e é produzida maioritariamente a partir de ciclohexano, sendo que o fenol ou tolueno são também utilizados para a sua produção (Wood Mackenzie, 2011). Este composto tem um ponto de fusão entre 68 - 71 °C e a sua estrutura molecular está representada na Figura 3 (Bomfim *et al.*, 2009).

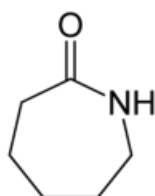


Figura 3 - Estrutura química da ϵ -caprolactama

Hoje em dia, a caprolactama é utilizada pela indústria química como precursor de polímeros denominados poliamida 6 (comercialmente, conhecidos por nylon 6) produzidos sob a forma

de fibras e filamentos que poderão ser aplicados em diversas indústrias, entre as quais a indústria têxtil (Lanxess, 2016).

Quanto à utilização da caprolactama em resinas da família formaldeído, em alguma literatura este composto é aplicado para melhorar a flexibilidade e prolongar o tempo de armazenamento de resinas MF. A reação deste aditivo com o formaldeído encontra-se representada na Figura 4.

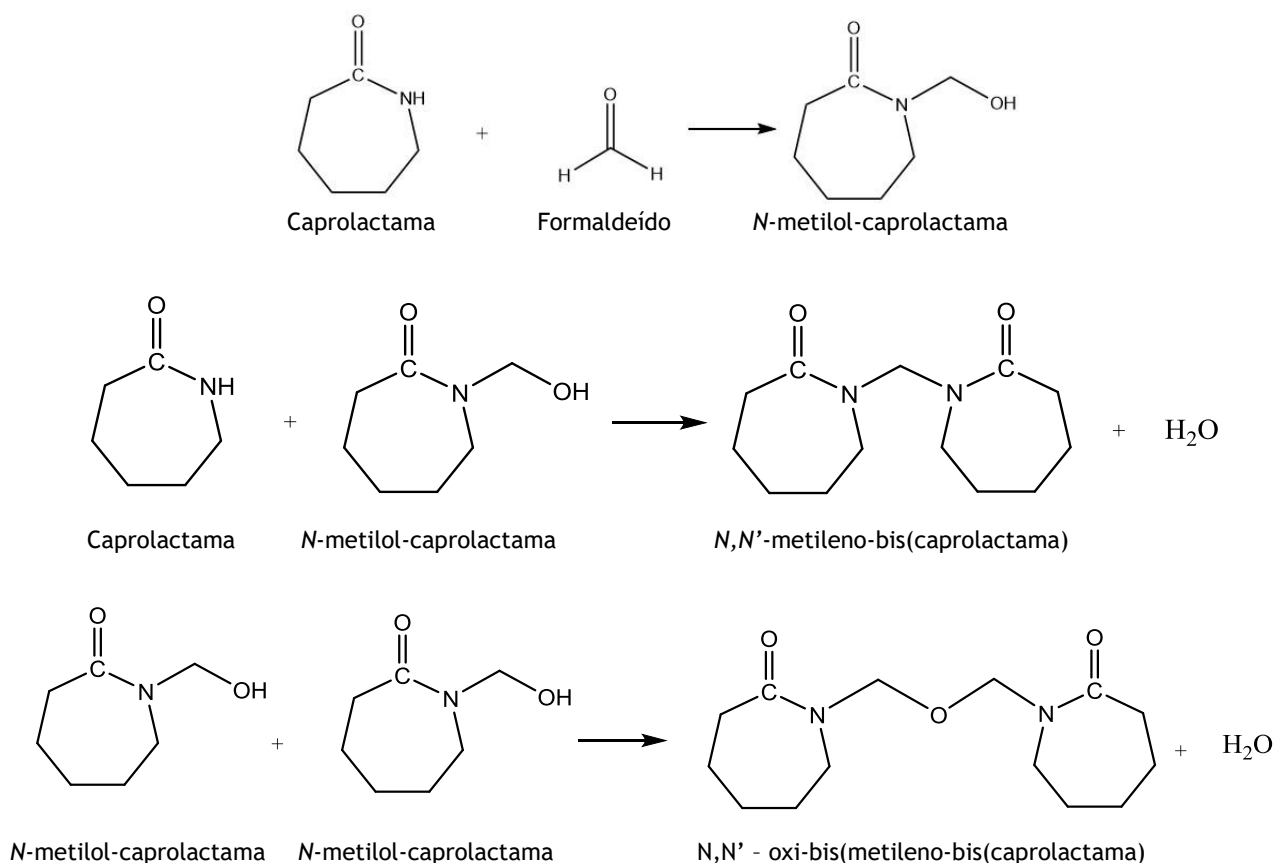


Figura 4 - Reação de metilolação da caprolactama com o formaldeído (adaptado de Normand et al. (2002))

Diethelm e Gattlen (1955) adicionou a caprolactama e açúcar tanto no início do processo de síntese juntamente com a melamina e o formaldeído, como no início da condensação, sendo esta adição de 5 % da mistura seca de melamina e formaldeído. Daqui resultaram laminados com maior flexibilidade quando comparadas com as resinas MF tradicionais.

No artigo de Liu *et al.* (2014), a resina é utilizada para o fabrico de espumas tendo a caprolactama sido adicionada na etapa de condensação após um aumento de temperatura para 90 °C e um ajuste de pH para 8. Este composto foi aplicado com o objetivo de melhorar a flexibilidade e prolongar o tempo de armazenamento das resinas MF.

Relativamente à o/p-toluenosulfonamida, sabe-se que é uma mistura de orto-toluenosulfonamida e para-toluenosulfonamida também denominado por OPTS. Este resulta da reação do tolueno com o ácido clorosulfónico dando origem a um pó cristalino branco após tratamento com amónia. A sua estrutura química está representada na Figura 5 e dependendo da quantidade de cada monómero, o ponto de fusão varia entre 138 °C e 156 °C (Pubchem, 2016).

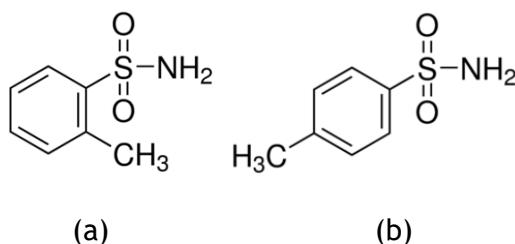


Figura 5 - Estrutura química de: a) o-toluenosulfonamida b) p-toluenosulfonamida

A OPTS é usada para a produção de corantes, tintas, pigmentos e em sínteses orgânicas. Esta atua também como agente antiestático em poliamidas e tem boas propriedades fungicidas. Por outro lado, a OPTS é maioritariamente usada como plastificante em resinas pois melhora a sua estabilidade, flexibilidade, resistência ao sal e propriedades de escoamento. As resinas onde este composto é utilizado são à base de melamina, termoplásticas, termoendurecíveis entre outras resinas para revestimento (Parchem, 2016). A reação deste bloqueador com o formaldeído está representada na Figura 6.

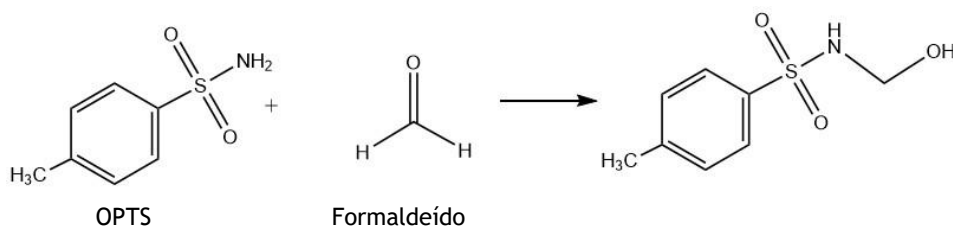


Figura 6 - Reação de metilolação da OPTS com o formaldeído

Neste sentido, Schroy (1944) aplicou uma mole de toluenosulfonamida por cada mole de formaldeído previamente neutralizado a pH entre 6,8 e 7,2 e temperatura entre 20 e 30 °C. O produto da reação foi então aplicado em resinas UF. Esta resina foi impregnada em papel e verificou-se que esta não afeta o acabamento nem a resistência à hidrólise do laminado.

Um facto que leva a crer que este composto é um bom bloqueador de cadeia é a capacidade de este reagir com a metilolmelamina, um dos produtos intermédios da resina MUF (Miwa *et al.*, 1970).

Na literatura é também referido que compostos com apenas um grupo amino, como a OPTS e a caprolactama, normalmente reagem com o formaldeído formando cadeias poliméricas lineares. Usualmente estes compostos são aplicados como plastificantes em resinas MF e UF tornando-as mais flexíveis. (<http://chempedia.info/info/113333/>; Normand *et al.*, 2002)

A feniletilamina ou fenetilamina, é produzida industrialmente através da redução de cianato de benzilo podendo ser encontrada na natureza, em plantas e animais, e no chocolate. Esta substância é também conhecida como a “droga do amor” pois imita a química cerebral de uma pessoa apaixonada. Ou seja, a feniletilamina liberta anfetaminas que aumentam a pressão sanguínea e os níveis de glucose no sangue, resultando numa sensação de prazer e satisfação (UNODC, 2016).

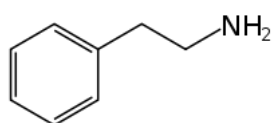


Figura 7 - Estrutura química da feniletilamina

No artigo de Björklund e Stenevi (1970) é referida a reação de condensação da feniletilamina com o formaldeído, podendo esta reagir com ele durante a síntese da resina. Para além disto, na patente de Love *et al.* (2014) a feniletilamina é utilizado para flexibilizar resinas MF para espumas aplicanda no início da reação a uma temperatura entre 0 e 30 °C.

A reação da feniletilamina com o formaldeído encontra-se representada na Figura 8.

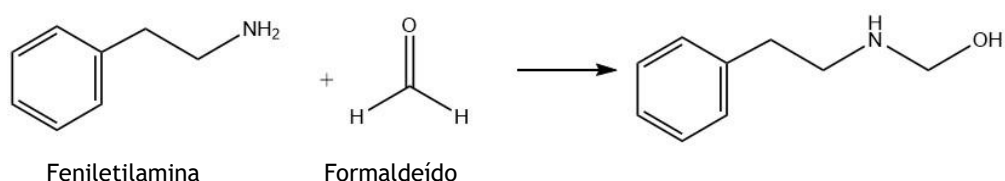


Figura 8 - Reação da feniletilamina com o formaldeído

3 Descrição Técnica

3.1 Processo de síntese de resinas MUF e as modificações a realizar

Para efeitos de validação do método de produção dos painéis de cortiça foi utilizada uma resina industrial padrão, no entanto o restante trabalho teve por base uma resina MUF com menor grau de reticulação com o objetivo de obter resinas mais flexíveis. Assim, o método usado para a produção da resina MUF flexível tem como base uma síntese utilizada pela EuroResinas - Indústrias Químicas, S.A. sendo que os agentes bloqueadores foram incorporados em diferentes etapas da mesma.

O método utilizado para a produção da resina MUF é constituído por três etapas. Na primeira etapa, designada por metilolação, ao formaldeído é adicionado o agente bloqueador (caso se pretenda a sua introdução nesta etapa) e a melamina que reagem a um pH básico (9,0 - 10,0) e a uma temperatura entre 40 e 50 °C. Nesta etapa os azotos dos grupos amina da melamina levam a cabo um ataque nucleofílico ao carbono do formaldeído formando grupos metilol (Magnusson, 2015). Na reação entre melamina e o formaldeído ocorre a metilolação dos 3 grupos amina da melamina podendo esta ser completa ou parcialmente metilolada. No geral, a mistura dos compostos de melamina contém entre 2 a 6 grupos metilol (Magnusson, 2015) (Figura 9).

Na segunda etapa ocorre metilolação da ureia e condensação. Aqui a ureia é adicionada faseadamente de modo a que a temperatura não exceda a gama entre os 75 e os 85 °C. No final desta adição, caso se pretenda, adiciona-se o agente bloqueador. Durante a reação da ureia com o formaldeído, a metilolação resulta da substituição dos hidrogénios do grupo amina da ureia por grupos metilol, formando monometilolureia, dimetilolureia e trimetilolureia (Magnusson, 2015) (Figura 9).

Após a metilolação da ureia começa a formar-se o polímero da resina MUF. A ureia e a melamina metiloladas e as aminas livres reagem e dão origem a pontes de metileno-éter (quando ocorre reação entre dois grupos metilol) e pontes de metileno (quando ocorre reação entre um grupo metilol e um grupo amina). As pontes de éter são favorecidas por pH's elevados enquanto que as pontes de metileno são predominantes a pH baixos, sendo por isso necessário um compromisso de pH (Magnusson, 2015). Desta reação resultam moléculas lineares e parcialmente ramificadas com pesos moleculares médios a elevados (Figura 10) (Paiva *et al.*, 2012; Santos, 2013).

Na terceira etapa, a ureia final é adicionada de modo a que todos os grupos metilol e o formaldeído livre possam reagir dando por terminada a reação de condensação. Por fim,

ajusta-se o pH da resina para valores entre 9,0 e 10,0 e adiciona-se o agente bloqueador, caso se pretenda a sua introdução na etapa final.

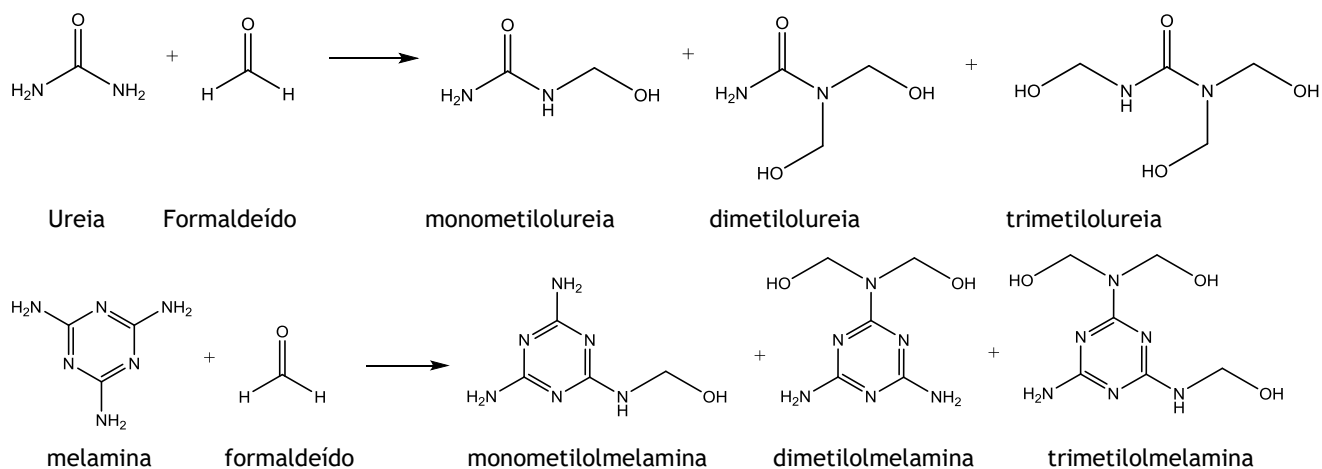


Figura 9 - Reação de metilolação da ureia e da melamina com o formaldeído originando metilolureias e metilolmelaminas, respetivamente (adaptado de Paiva et al. (2012))

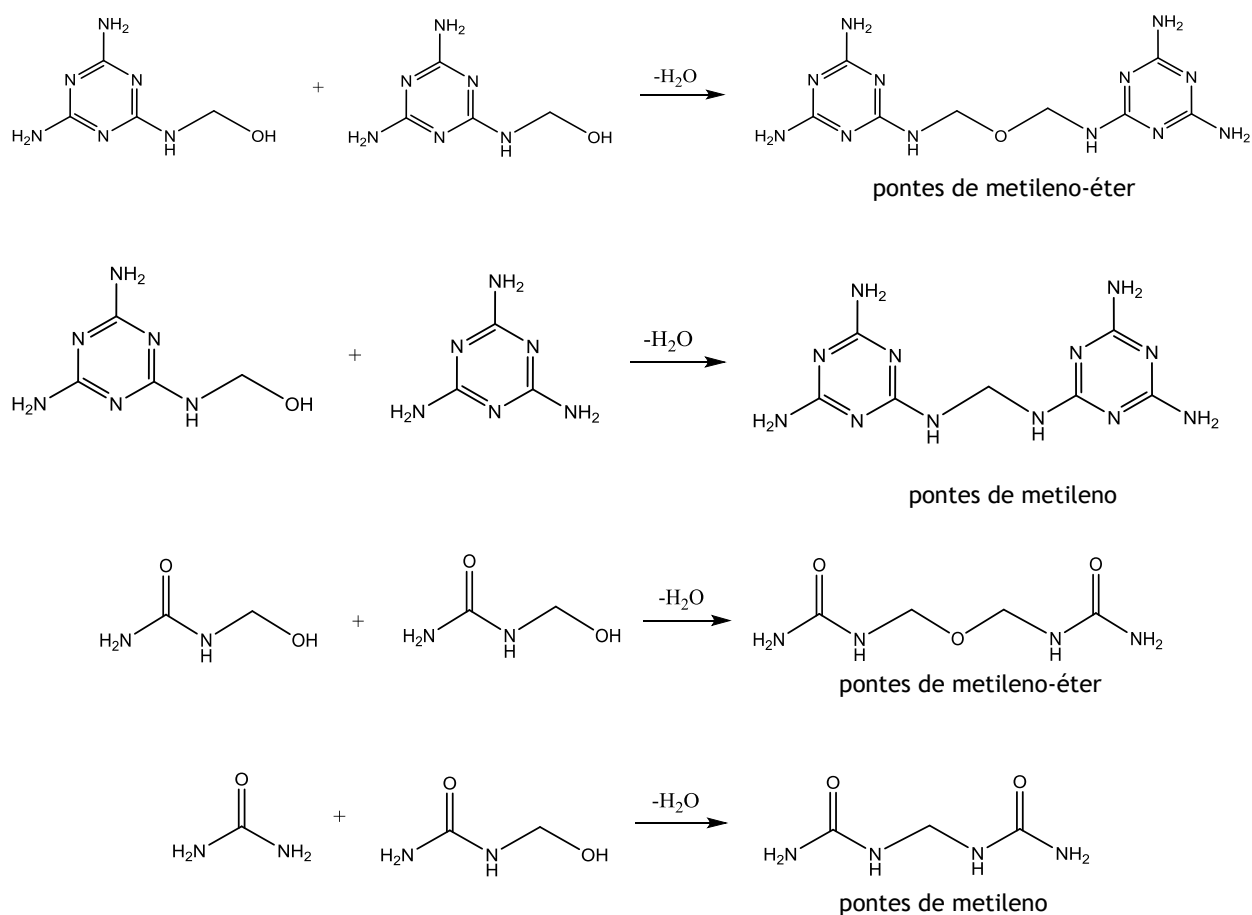


Figura 10 - Condensação das metilolureias e metilolmelaminas para formar pontes metileno e de éter-metileno (adaptado de Paiva et al. (2012))

O processo de síntese laboratorial realizado ao logo deste projeto teve lugar na UPTEC, nas instalações da Sonae Indústria. Durante 4 meses foi estudada a possibilidade de flexibilizar resinas MUF e a sua aplicação em painéis de cortiça. As resinas foram sintetizadas em balões de fundo redondo de 2 L, com agitação mecânica e um termopar mergulhados na mistura reacional. A temperatura foi controlada com o auxílio de uma manta de aquecimento e o pH e a viscosidade foram medidos com um medidor de pH e um viscosímetro de copo Ford, respetivamente. Como este trabalho consiste na introdução de agentes bloqueadores de crescimento de cadeia na resina, estes foram introduzidos nas diferentes etapas do processo, ou seja, no início da metilolação ou da condensação ou no fim da síntese das resinas.

3.2 Caracterização das resinas

As resinas sintetizadas foram sujeitas a uma série de análises físico-químicas antes da sua aplicação nos painéis de cortiça. As análises efetuadas estão descritas nas próximas secções.

3.2.1 Viscosidade

A viscosidade da resina está relacionada com o comprimento da cadeia polimérica e é determinada a 25 °C com o auxílio do viscosímetro de copo Ford. Este é um parâmetro crítico pois afeta a aplicabilidade do adesivo, a adesão entre o adesivo e o substrato, e portanto a coesão do painel.

3.2.2 pH

O pH é um parâmetro importante para o controlo da estabilidade da resina. Ele é determinado através da medição potenciométrica do pH, utilizando um eletrodo combinado de vidro.

3.2.3 Teor em sólidos

O teor de sólidos permite determinar o teor de sólidos experimental (TSE). Esta análise serve apenas como controlo aproximado da reação.

A determinação do teor em sólidos experimental é efetuada através da evaporação dos compostos voláteis de 2 g de resina durante 3 h numa estufa a 120 °C e é calculado através da seguinte expressão:

$$TSE (\%) = \frac{m_{amostra \text{ após } secagem} - m_{cadinho}}{m_{amostra \text{ antes da secagem}}} \times 100 \quad (1)$$

Para o teor de sólidos teórico recorre-se à seguinte equação:

$$TST (\%) = \frac{(m_F + m_M + m_U) \cdot f + m_{ad}}{m_F + m_{H_2O} + m_{ad} + m_M + m_U + m_{cat}} \times 100 \quad (2)$$

Sendo m_F - massa de formaldeído; m_M - massa de melamina; m_U - massa de ureia; f - fator de condensação; m_{ad} - massa de aditivo; m_{H_2O} - massa de água; m_{cat} - massa de catalisador.

3.2.4 Reatividade

A reatividade da resina é determinada através da gelificação de uma amostra da resina a 100 °C por adição de um catalisador. Começa-se por diluir uma amostra de resina a 50 % dos sólidos. Posteriormente adiciona-se 3 mL de sulfato de amónio a 30 % (m/m) (catalisador). De seguida, coloca-se 250 µL dessa solução num tubo ensaio e cronometra-se o tempo necessário para que a amostra se torne mais viscosa (gelifique).

3.2.5 Densidade de líquidos

Este teste baseia-se na medida da pressão que 250 mL de resina exercem sobre um corpo nela imerso. Para tal utiliza-se um densímetro com escala adequada à medição sendo que a amostra está a 25 °C.

3.2.6 Tolerância à água

A tolerância à água (TA) consiste na quantidade de água necessária para que a amostra de resina se torne turva. Para a sua determinação são colocados 5 mL de resina num tubo de ensaio e é adicionada água de mL em mL até a amostra ficar turva. A tolerância à água é apresentada sob a forma de percentagem segundo o cálculo:

$$TA = \frac{V_b}{V_R} \times 100 \quad (3)$$

Sendo V_b - volume de água; V_R - volume de resina.

3.2.7 Índice de Absorção de Solvente

O índice de absorção de solvente poderá ser um método expedito para determinar se o bloqueador introduzido na síntese da resina está realmente a contribuir para a diminuição da reticulação das cadeias. É esperado que quanto maior o índice de absorção, menor o grau de reticulação da resina e, em princípio, maior a flexibilidade do painel. Este teste foi efetuado por Fernandes (2009) na sua tese e mencionado por Nihongi e Yasuhira (1978) na sua patente.

O índice de absorção é medido através da percentagem de absorção de água num filme de resina, sendo esta calculada do seguinte modo:

$$X = \frac{m_x - m_{seca}}{m_{seca}} \quad (4)$$

Sendo m_x - massa do filme após x dias de absorção de solvente; m_{seca} - massa do filme seco.

O filme de resina é obtido pesando 15 g da solução preparada para a determinação da reatividade e colocando-a na estufa a 60 °C durante 48 horas. Posteriormente, cada filme é pesado seco e mergulhado num solvente (DMSO, DMF e água). Nos dias seguintes, os filmes são limpos superficialmente com papel absorvente e pesados de modo a obter a massa de solvente absorvido. Esta pesagem foi efetuada até se obter uma massa constante.

3.2.8 Espectroscopia de infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia infravermelho (IV) é um método que permite identificar compostos e analisar a composição de uma amostra sólida, líquida ou gasosa (www.fcencias.com). Esta técnica estuda a vibração dos átomos medindo a quantidade de radiação infravermelha absorvida por uma amostra num dado comprimento de onda (Leite, 2008).

Como a luz infravermelha apenas contém energia suficiente para interagir com a molécula e causar alterações rotacionais e vibracionais, a energia de cada pico num espectro de absorção corresponde à frequência de vibração de parte da molécula da amostra. Esta frequência tem de igualar a vibração natural da molécula ou causar variações no momento dipolar da mesma (Leite, 2008).

A espectroscopia FTIR (*Fourier Transform InfraRed* - Transformada de Fourier Infravermelho) é o método preferencial da espectroscopia IV. Um espectrofotómetro FTIR para além de apresentar elevada sensibilidade, resolução e rapidez de registo, recolhe, simultaneamente, dados de uma grande gama espectral, ao contrário do que acontece com um

espectrofotômetro dispersivo. No entanto, esta técnica tem como desvantagens a complexidade dos instrumentos e o seu elevado custo (FIORINI, 2000).

Nesta técnica é utilizado um feixe de luz composto proveniente de uma fonte de luminosa capaz de emitir luz a todos os comprimentos de onda da zona IV. Esta luz incide num interferómetro que tem no seu interior um divisor de feixe que é constituído por dois espelhos, um fixo e um móvel. Os dois feixes passam pela amostra e são recombinados no interferómetro. Como um dos feixes percorre sempre o mesmo caminho e o outro varia o seu percurso, o sinal que sai do interferómetro é o resultado da interferência desses feixes um no outro. Assim, diferentes comprimentos de onda são modulados a diferentes taxas e o feixe que sai do interferómetro possui um espectro diferente a cada instante, este espectro é conhecido como interferograma. Assim, de modo a converter computacionalmente os dados recolhidos (absorção de luz para cada posição do espelho) nos resultados desejados (absorção de luz para cada comprimento de onda), recorre-se às transformadas de Fourier utilizando métodos computacionais (www.fcencias.com; ThermoNicolet, 2001).

Neste projeto os espectros de transmitância foram obtidos através de um espectrofotômetro Vertex 70 Bruker, com uma média de 66 scans, comprimentos de onda entre 4000 e 500 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

As amostras foram o resultado da produção de filmes de resina que posteriormente foram convertidos em pó por esmagamento e por isso a análise foi efetuada em ATR (*Attenuated Total Reflectance* - Refletância Total Atenuada).

3.3 Produção de painéis de aglomerado de cortiça

Os painéis de cortiça foram produzidos utilizando grânulos com tamanhos distribuídos entre 0,50 mm e 1,4 mm. Estes grânulos foram misturados manualmente com uma determinada quantidade de resina de modo a obter um painel coeso. A este processo dá-se o nome de encolagem.

Os painéis produzidos deverão ter as dimensões 500 x 250 x 2 (mm). Para além disto, pretende-se que os painéis tenham uma massa volúmica entre 500 e 600 kg/m^3 .

Por cada resina sintetizada foram produzidas séries de nove réplicas dos painéis de cortiça. Para obter os painéis, a cortiça é primeiramente encolada num processo manual. A encolagem consiste na mistura das partículas de cortiça com uma dada quantidade de resina.

Após a encolagem, a cortiça foi distribuída num molde (Figura 11) que posteriormente foi colocado numa prensa de pratos quentes. Por cada série de 9 painéis, 3 foram encolados com um Fx (quantidade de resina sólida em 100 g de cortiça) de 3,8, outros 3 com um Fx de 6 e os 3 últimos com um Fx de 12. Os painéis foram, um a um, alimentados à prensa e expostos a um ciclo de prensagem a 10 bar e 150 °C durante 1,5 min e, por fim, arrefecidos até à temperatura ambiente sob as mesmas condições de prensagem a 10 bar.



Figura 11 - Molde para produção dos painéis de cortiça

3.4 Caracterização dos painéis de cortiça

Todos os ensaios de caracterização dos painéis que avaliam as propriedades físico-mecânicas dos mesmos foram realizados nos laboratórios da FEUP (Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto) - DEQ (Departamento de Engenharia Química) e da Sonae Indústria na UPTEC (Porto).

3.4.1 Resistência à tração longitudinal

O teste da resistência à tração longitudinal dos provetes dos painéis de cortiça foi feito com base em princípios da norma NP EN 13085: 2001 utilizando os métodos de ensaio da ISO 7322:2000 (E).

O método consiste na determinação da resistência à tração longitudinal ou tensão de rotura de um provete submetendo-o a um esforço de tração uniformemente repartida até à sua

rotura. A velocidade da força aplicada no provete é constante ao longo do ensaio (300 mm/min) bem como a distância das amarras (30 mm), e os provetes de cortiça utilizados têm dimensões de 100 × 15 × 2 (mm).

A resistência à tração longitudinal é determinada pela relação entre a carga máxima e a superfície do provete recorrendo-se à seguinte expressão:

$$\sigma_{m\acute{a}x} = \frac{F_{m\acute{a}x}}{a \cdot b} \quad (5)$$

Sendo $\sigma_{m\acute{a}x}$ - resistência à tração longitudinal às faces de cada provete (MPa); $F_{m\acute{a}x}$ - carga de rotura (N); a e b - comprimento e espessura do provete (mm).

A resistência à tração longitudinal numa placa de cortiça obtém-se através da média aritmética dos resultados de cada conjunto de provetes de uma mesma placa.

Segundo a APCOR (Gil, 2015), a tensão de rutura para painéis rolos de aglomerado de cortiça para revestimento de parede deve ser igual ou superior a 0,20 MPa.

3.4.2 Módulo elástico

O módulo elástico é obtido com o objetivo de determinar a rigidez do painel de cortiça. Este é obtido utilizando os resultados da resistência à tração longitudinal através da seguinte equação:

$$E = \frac{\sigma_{m\acute{a}x}}{\Delta L/L_0} = \frac{\sigma_{m\acute{a}x}}{\varepsilon} \quad (6)$$

Sendo E - o módulo elástico (MPa); $\sigma_{m\acute{a}x}$ - a resistência à tração longitudinal às faces de cada provete (MPa); L_0 - a dimensão inicial do provete entre amarras (mm); ΔL - o deslocamento ($\Delta L = L - L_0$) em mm; ε - a deformação nominal.

3.4.3 Teste de flexibilidade

O teste de flexibilidade efetuado aos provetes dos painéis de cortiça é feito de acordo com a norma ASTM F147-87: 1997.

Este teste baseia-se na determinação da flexibilidade de materiais não-metálicos em mandris. O método consiste em dobrar um provete em torno de um mandril de tamanho apropriado para a sua espessura. O teste inicia-se no mandril de maior diâmetro diminuindo o mandril até à fratura do provete. Quando o material fraturar significa que este é flexível até ao

diâmetro da fratura. Os mandris têm designação de F1 a F16 e os seus diâmetros variam de 3 mm a 48 mm, sendo F1 o mandril de menor diâmetro e F16 o de maior diâmetro. Na Tabela 2 está apresentada esta correspondência.

Tabela 2 - Dimensões dos mandris

Designação	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
Diâmetro (mm)	3	6	9	12	15	18	21	24

Designação	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15	F16
Diâmetro (mm)	27	30	33	36	39	42	46	48

Neste trabalho espera-se obter um diâmetro de fratura dos painéis igual ou inferior a 9 mm (F3).

4 Discussão de Resultados

4.1 Estudo das condições processuais da produção de painéis de cortiça

Previamente ao desenvolvimento de novos polímeros, o presente trabalho contou com o estudo das condições de prensagem dos painéis de aglomerado de cortiça. As variáveis testadas foram o tempo de prensagem e o teor de resina utilizado. Com este estudo pretendeu-se avaliar de que forma o teor de resina influencia as propriedades físico-mecânicas do painel, bem como de que forma o tempo de prensagem é um fator a ter em consideração quando se alteram as quantidades de resina. O estudo foi desenvolvido com uma resina industrial padrão (resina IP) que a EuroResinas - Indústrias Químicas S.A. comercializa para a indústria corticeira.

4.1.1 Quantidade de resina

Para determinar a quantidade de resina a adicionar à cortiça de modo a obter um painel coeso e o mais flexível possível, foi estudado o comportamento do painel para diferentes Fx. Assim, na Tabela 3 é apresentado o comportamento dos painéis de cortiça fazendo variar a quantidade de resina e mantendo o tempo de prensagem constante (1,5 min).

Tabela 3 - Caracterização dos painéis de cortiça para determinar a quantidade de resina

Fx	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	E (MPa)	$\epsilon_{\text{máx}}$ (%)	Flexibilidade (mandril)
3,8	1,55	67,76	4,03	F9
5	2,44	84,63	4,48	F7
6	3,09	85,92	6,09	F6
12	4,12	130,94	5,49	F5
17	4,25	157,40	3,79	F6

Na indústria corticeira utiliza-se normalmente um Fx padrão de 3,8 nos painéis de aglomerado de cortiça produzidos com MUF. Segundo a APCOR (Gil, 2015), a tensão de rutura para painéis rolos de aglomerado de cortiça para revestimento de parede deve ser igual ou superior a

200 kPa. Assim, pela Tabela 3 verifica-se que este requisito é cumprido para o mesmo Fx, podendo este ser usado como referência para a restante análise.

Pela Tabela 3 verifica-se que quanto maior o Fx, maior a tensão de rutura, $\sigma_{\text{máx}}$. Isto ocorre porque um maior teor de resina no painel aumenta a sua coesão interna.

Os módulos elásticos, E, são semelhantes para Fx inferior a 6, ou seja, as propriedades do painel nestes Fx são maioritariamente determinadas pelas propriedades da cortiça e pelo seu empacotamento, mais do que pela resina que as envolve. Para Fx superior a 6, o módulo de *Young* aumenta com o aumento do teor de resina, pois o efeito da elevada quantidade de resina na interface dos grânulos torna-se dominante. Assim, o Fx = 6 é o que oferece melhor compromisso entre a resistência e a rigidez do painel.

A deformação na rutura, $\varepsilon_{\text{máx}}$, é crescente até um Fx de 6, visto que a resina oferece coesão ao painel, agregando convenientemente as partículas. Para Fx superiores a 6 a deformação máxima é decrescente, devido ao elevado teor de resina que torna o painel rígido e dificulta o alongamento do provete. Assim, pela Tabela 3, o Fx = 6 é o que oferece maior alongamento ao painel.

Assim, conclui-se que os painéis que apresentam melhor comportamento físico-mecânico e maior flexibilidade são os painéis com Fx = 6, podendo este valor ser utilizado como referência para a produção dos painéis de cortiça.

Todas as resinas sintetizadas neste trabalho foram estudadas para valores de Fx de 3,8, 6 e 12. Pretende-se verificar se o Fx “ótimo” se mantém para os diferentes tipos de resina.

4.1.2 Tempo de prensagem

O tempo de prensagem dos painéis de cortiça foi estudado neste trabalho para determinar de que modo este afeta a flexibilidade dos painéis de cortiça. Para tal, foram produzidos diversos painéis de cortiça com diferentes tempos de prensagem e o mesmo Fx, de modo a determinar se havia algum tempo de prensagem ótimo onde se verificasse uma maior flexibilidade do painel e quais as consequências nos resultados físico-mecânicos. Pretendia-se também averiguar se o aumento de Fx num painel teria que ser acompanhado de um aumento do tempo de prensagem, dada a quantidade de resina ser superior. Para um dado Fx, foram produzidos três painéis de cortiça com tempos de prensagem de 0,5; 1; 1,5; 3; 5 e 10 minutos e efetuou-se a caracterização acima referida.

Como se pode verificar na Figura 12, existe alguma variação nos resultados do mandril, sendo tanto maior para os provetes de Fx = 12. Estes resultados permitem-nos indicar que para Fx entre 3,8 e 6, o tempo de prensagem de 1 min parece ser suficiente para curar a resina

encolada. No caso de Fx maiores, poderá ser tida em consideração tempos de prensagem superiores pois, em média, observa-se um aumento do mandril em função do tempo de prensagem, contudo, com elevada variação de resultados. Uma vez que o ensaio não nos permitiu indicar claramente qual o tempo de prensagem mais interessante, optou-se por aplicar o tempo de prensagem normalmente utilizado pela indústria corticeira para a produção de painéis de cortiça: 1,5 minutos.

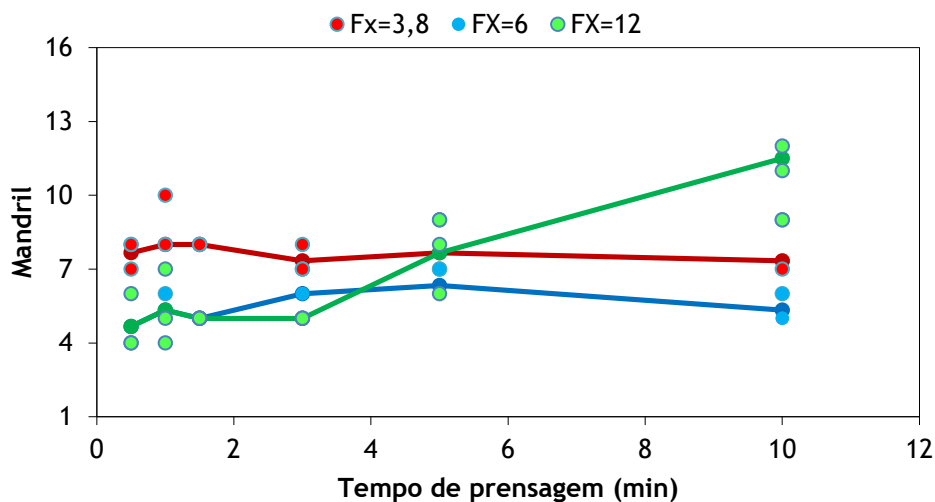


Figura 12 - Resultados de flexibilidade dos painéis de cortiça com diferentes tempos de prensagem

Durante o restante trabalho realizado foi utilizada uma resina menos condensada (resina MC). Esta resina apresenta menores tempos de condensação, ou seja, o polímero está menos reticulado e por isso há menor número de ligações cruzadas permitindo uma maior mobilidade das cadeias poliméricas. Deste modo, considerou-se que a diminuição do tempo de condensação seria um passo importante na síntese de uma resina menos rígida. Com a aplicação desta resina, espera-se que os resultados de mandril dos painéis sejam mais favoráveis do que com a resina IP. Assim, partiu-se da resina MC para a introdução dos bloqueadores.

4.2 Desenvolvimento de resina MUF com adição de agente bloqueador

Os bloqueadores selecionados neste trabalho foram introduzidos em diferentes etapas do processo de síntese da resina e com diferentes percentagens mássicas averiguando a sua estabilidade ao longo do tempo e medindo as propriedades físicas e mecânicas dos painéis aglomerados de cortiça onde estas foram aplicadas.

Os aditivos foram introduzidos no início da etapa de metilolação, no início da etapa de condensação e no final da síntese.

4.2.1 Caracterização físico-química das resinas com bloqueador de cadeia

Cada uma das resinas sintetizadas foi avaliada física e quimicamente através da medição do pH, da viscosidade, da reatividade, do teor de sólidos experimental, TSE, da densidade, da tolerância à água e da estabilidade das mesmas.

4.2.1.1 Caprolactama

Na Tabela 4 é apresentada a caracterização físico-química da resina IP, da resina MC e das resinas com diferentes percentagens de caprolactama nas várias etapas de síntese. Esta tabela servirá para comparação e discussão de resultados.

Tabela 4 - Características físico-químicas das resinas com caprolactama

Quantidade / Etapa de adição	pH	Viscosidade (s)	Reatividade (s)	TSE (%)	Densidade (g/cm ³)	TA (%)	Tempo de estabilidade (dias)
Resina IP	9,35	245,5 (cP)	54,0	65,0	1285	-	31
Resina MC	8,81	14,2	89,6	59,9	1265	140	10
5 % metilolação	9,18	13,1	111,5	59,8	1246	840	54 (em análise)
10 % metilolação	8,28	13,5	161,3	59,7	1232	240	29 (em análise)
5 % condensação	9,04	13,1	136,0	59,3	1243	240	35 (em análise)
10 % condensação	9,19	12,8	164,6	59,6	1230	320	26 (em análise)
5 % final	8,71	13,3	125,1	58,9	1250	360	31
10 % final	8,53	13,3	154,3	58,6	1228	180	81 (em análise)

A adição da caprolactama altera significativamente as características físico-químicas da resina MC. No geral, a introdução deste bloqueador diminui a viscosidade da resina quando

comparada com a resina MC. Esta alteração é um indicativo de que o bloqueador impede que ocorram mais reações entre os monómeros, havendo um menor grau de polimerização da resina, e por isso uma viscosidade menor.

Verifica-se também que a tolerância à água da resina aumenta significativamente com a introdução da caprolactama indicando um menor grau de polimerização em relação à resina MC. Destaca-se a resina com 5 % de caprolactama na metilolação com 840 % de tolerância à água.

O aumento da percentagem da caprolactama, qualquer que seja a etapa em que esta é introduzida, diminui a reatividade da resina e diminui a sua densidade.

Outro fator relevante é o facto de a caprolactama aumentar a estabilidade da resina ao longo do tempo, sendo a mais estável a resina com 10% de caprolactama no final da síntese que apresenta um tempo de 81 dias.

4.2.1.2 OPTS

Na Tabela 5 é apresentada a caracterização físico-química da resina IP, da resina MC e das resinas com diferentes percentagens de OPTS nas várias etapas de síntese. Esta tabela servirá para comparação e discussão de resultados.

Tabela 5 - Características físico-químicas das resinas com OPTS

Quantidade / Etapa de adição	pH	Viscosidade (s)	Reatividade (s)	TSE (%)	Densidade (g/cm ³)	TA (%)	Tempo de estabilidade (dias)
Resina IP	9,35	245,5 (cP)	54,0	65,0	1285	-	31
Resina MC	8,81	14,2	89,6	59,9	1265	140	10
5 % metilolação	9,53	14,1	119,8	59,7	1257	320	54 (em análise)
10 % metilolação	8,72	12,4	185,4	59,7	1253	100	29 (em análise)
5 % condensação	9,15	12,4	112,6	59,0	1259	280	29 (em análise)
10 % condensação	8,72	12,7	128,0	59,4	1254	80	25 (em análise)
5 % final	8,53	13,4	152,2	60,3	1262	220	45
10 % final	8,32	13,9	155,9	59,5	1254	100	48

A introdução de OPTS diminui significativamente a reatividade da resina, sendo esta menor para uma maior percentagem de bloqueador. Também se observa que a adição deste bloqueador diminui a viscosidade das resinas (indicando um menor grau de polimerização em relação à resina MC).

Para além disto, verifica-se uma variação da TA das resinas com OPTS e um aumento da estabilidade das mesmas, sendo a mais estável a que apresenta 5 % de OPTS na metilolação.

4.2.1.3 Feniletilamina

A Tabela 6 servirá para discutir e comparar os resultados referentes à resina IP, à resina MC e às resinas com diferentes percentagens de feniletilamina nas várias etapas de síntese.

Tabela 6 - Características físico-químicas das resinas com feniletilamina

Quantidade / Etapa de adição	pH	Viscosidade (s)	Reatividade (s)	TSE (%)	Densidade (g/cm ³)	TA (%)	Tempo de estabilidade (dias)
Resina IP	9,35	245,5 (cP)	54,00	65,00	1285	-	31
Resina MC	8,82	12,90	75,45	60,57	1266	400	15
5 % metilolação	8,68	12,43	168,25	58,65	1241	80	28 (em análise)
10 % metilolação	Gelificou						
5 % condensação	9,04	12,59	173,45	58,94	1241	120	28 (em análise)
10 % condensação	Gelificou						
5 % final	9,17	20,01	157,77	61,24	1252	40	46 (em análise)
10 % final	9,21	17,86	230,53	57,19	1234	20	46 (em análise)

Ao contrário dos aditivos anteriores, não foi possível produzir uma resina com 10 % de feniletilamina na etapa de metilolação e de condensação pois estas gelificaram no interior do reator após a introdução da ureia final.

Analisando os resultados da Tabela 6 verifica-se uma diminuição da tolerância à água das resinas com a introdução deste bloqueador, exceto na resina com 5 % de feniletilamina na metilolação.

Quando comparada com a resina MC, a viscosidade diminui para 5 % de feniletilamina na metilolação e na condensação e aumenta quando este bloqueador é adicionado no final da síntese.

Tal como com os bloqueadores anteriores, é possível verificar que a reatividade diminui e a estabilidade destas resinas aumenta significativamente quando comparadas com a resina MC.

4.2.2 Espectros FTIR

Para verificar a presença dos bloqueadores na estrutura das resinas sintetizadas, foi utilizada a técnica de espectroscopia de infravermelho para analisar filmes das respetivas resinas.

Os espectros foram todos analisados tendo por base o artigo de Zhang *et al.* (2013) e as tabelas de Chelmers e Griffiths (2001) e de Silvestein e Webster (1998). Os espectros de cada um dos bloqueadores de cadeia encontram-se no Anexo 2.

Começou-se por analisar o espectro da resina MC sem qualquer agente bloqueador de cadeia tendo-se obtido o espectro da Figura 13.

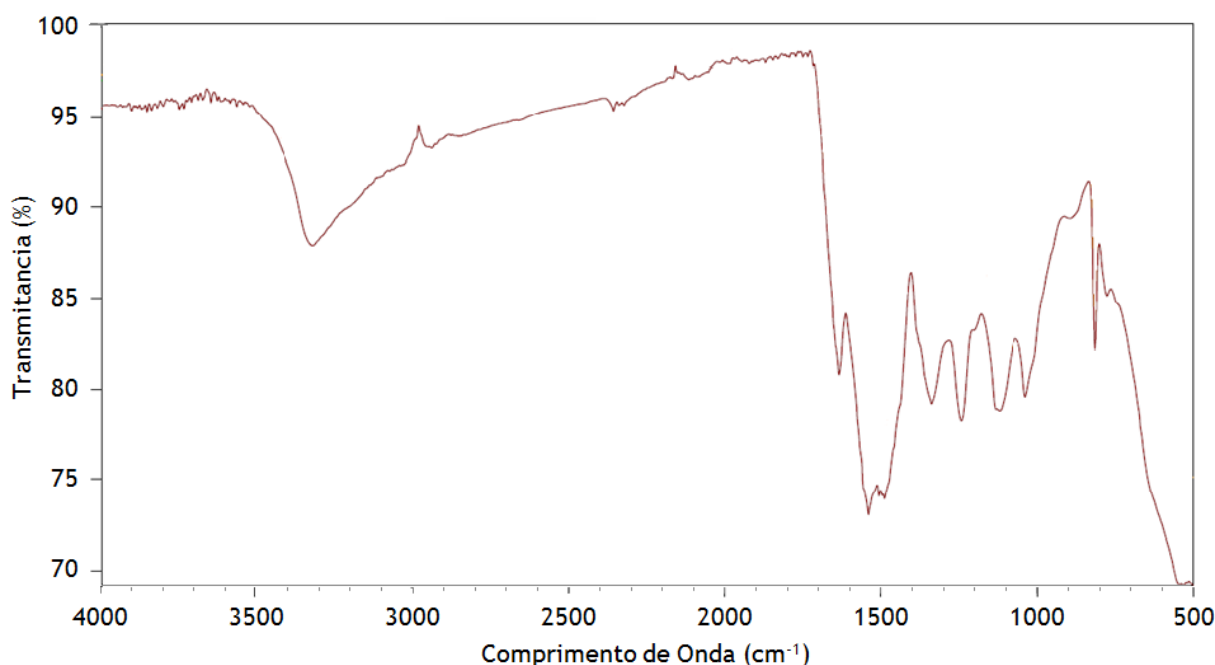


Figura 13 - Espectro FTIR da resina MC

Analisando o espectro da Figura 13 é possível identificar os seguintes grupos funcionais:

Tabela 7 - Bandas de absorção da resina MC obtidas por FTIR

Banda ou picos de observados (cm^{-1})	Grupos Funcionais
3400-3300	NH e OH de estiramento
3000-2900	-CH ₂ de estiramento
1634	C=O de estiramento da amina primária
1540-1500	C-N de estiramento da amina primária e secundária
1495-1480	C-H de deformação da ligação CH ₂
1338	C-N de deformação da ligação CH ₂ -N
1243	C-N e N-H de estiramento da amina terciária
1130-1120	C-O de estiramento do éter alifático
1036	C-N ou NCN de estiramento das ligações metileno
812	Estiramento do anel da triazina

De seguida, foram analisados os espectros das resinas com cada um dos componentes nas diferentes etapas.

4.2.2.1 Caprolactama

Cada uma das figuras tem representado os espectros das resinas com caprolactama em diferentes percentagens numa das etapas de síntese e a resina MC.

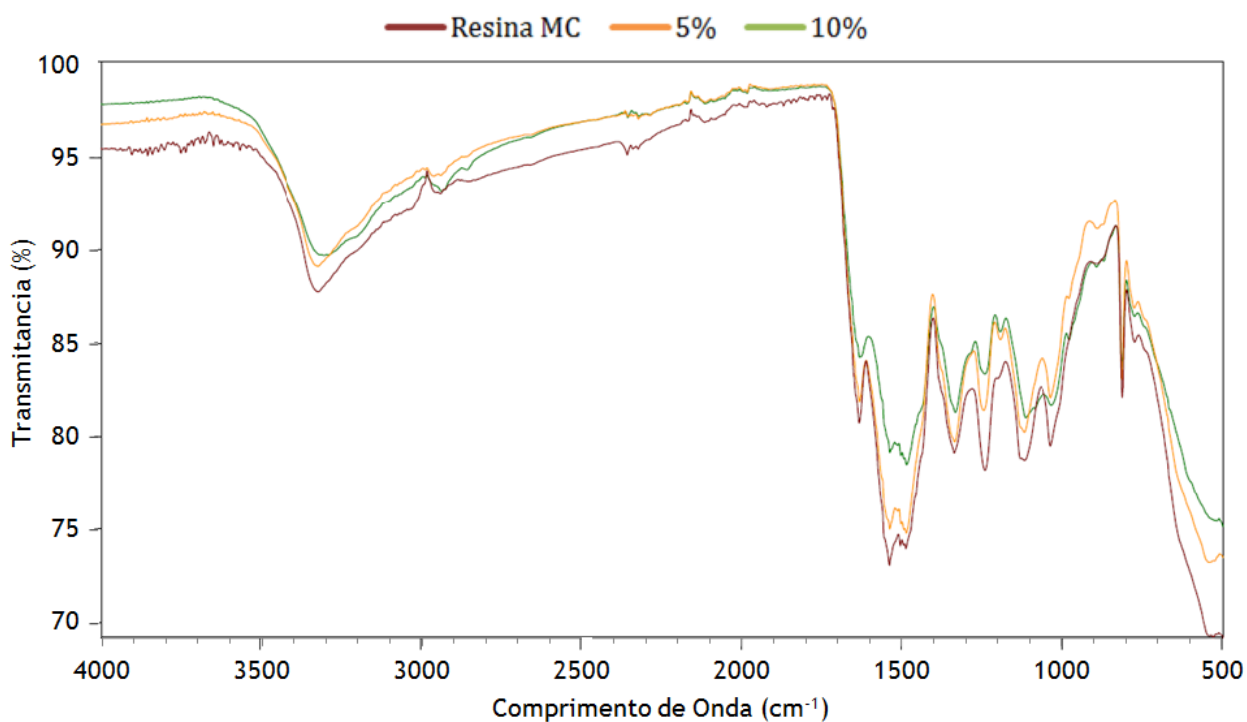


Figura 14 - Espectro FTIR das resinas com caprolactama no início da metilolação

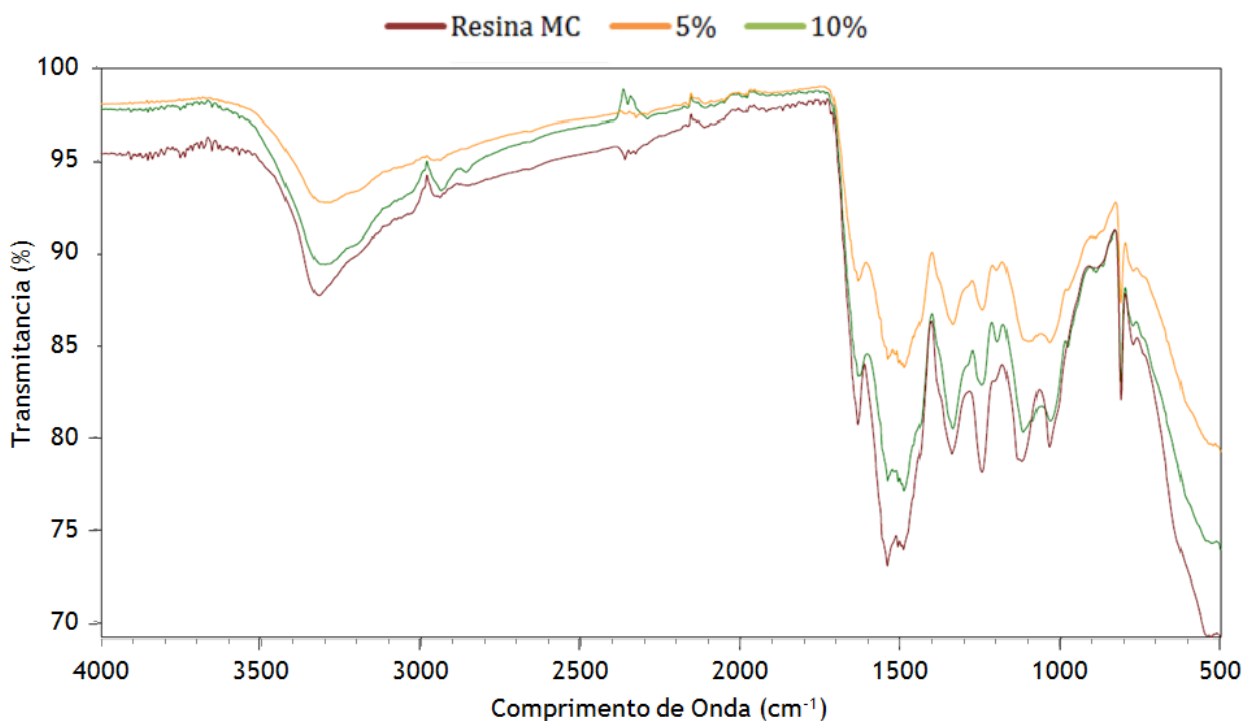


Figura 15 - Espectro FTIR das resinas com caprolactama no início da condensação

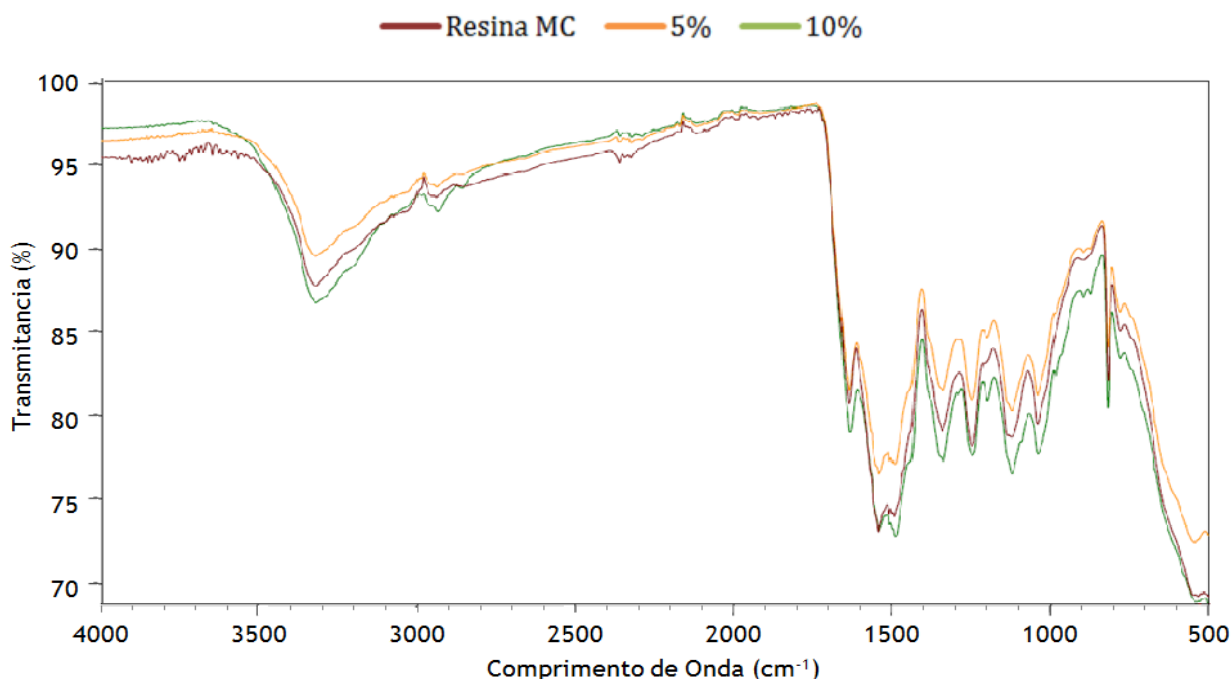


Figura 16 - Espectro FTIR das resinas com caprolactama após a síntese

Analisando os três espectros anteriores, verifica-se a formação de um pequeno pico entre 970 e 980 cm^{-1} que poderá ser indicativo da presença de caprolactama pois corresponde à banda que representa o anel de carbono em compostos cíclicos. Este pico é intensificado quanto maior for a percentagem de caprolactama introduzida na síntese da resina.

Em aproximadamente 1500 cm^{-1} , o pico torna-se mais intenso à medida que a quantidade de caprolactama aumenta na resina. Próximo desse comprimento de onda (1450 cm^{-1}) há a formação de uma banda no espectro da caprolactama que corresponde às ligações $-\text{CH}_2$. Assim, o pico que se forma nos espectros das resinas com caprolactama poderá dever-se à existência de maior quantidade de ligações $-\text{CH}_2$.

4.2.2.2 OPTS

Nos gráficos estão representados os espectros das resinas com diferentes percentagens de OPTS numa das etapas de síntese e a resina MC.

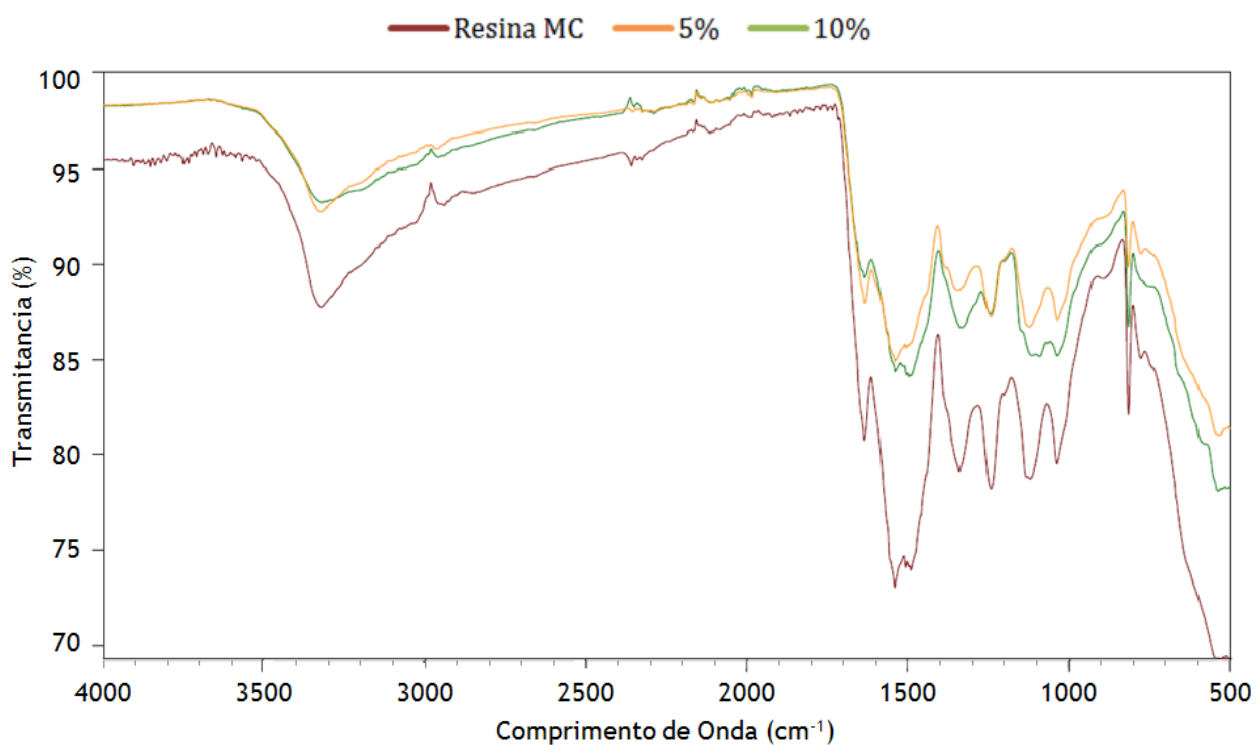


Figura 17 - Espectro FTIR das resinas com OPTS no início da metilação

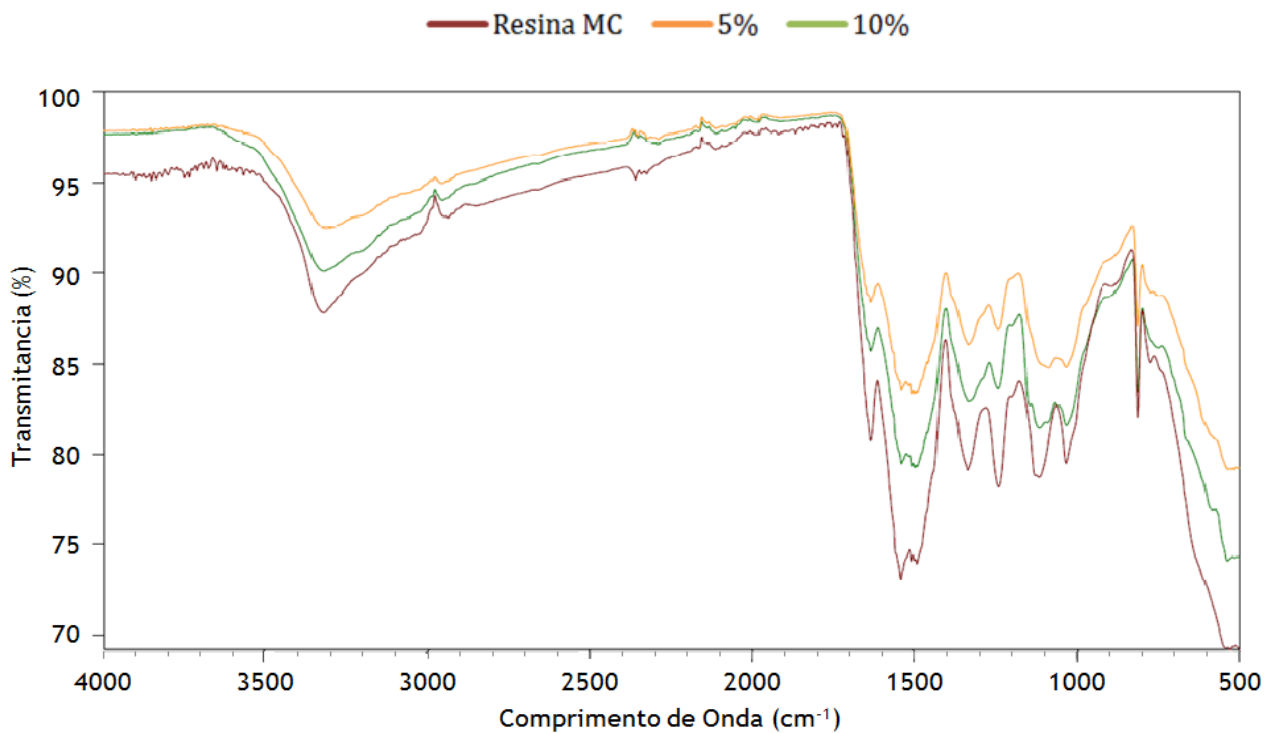


Figura 18 - Espectro FTIR das resinas com OPTS no início da condensação

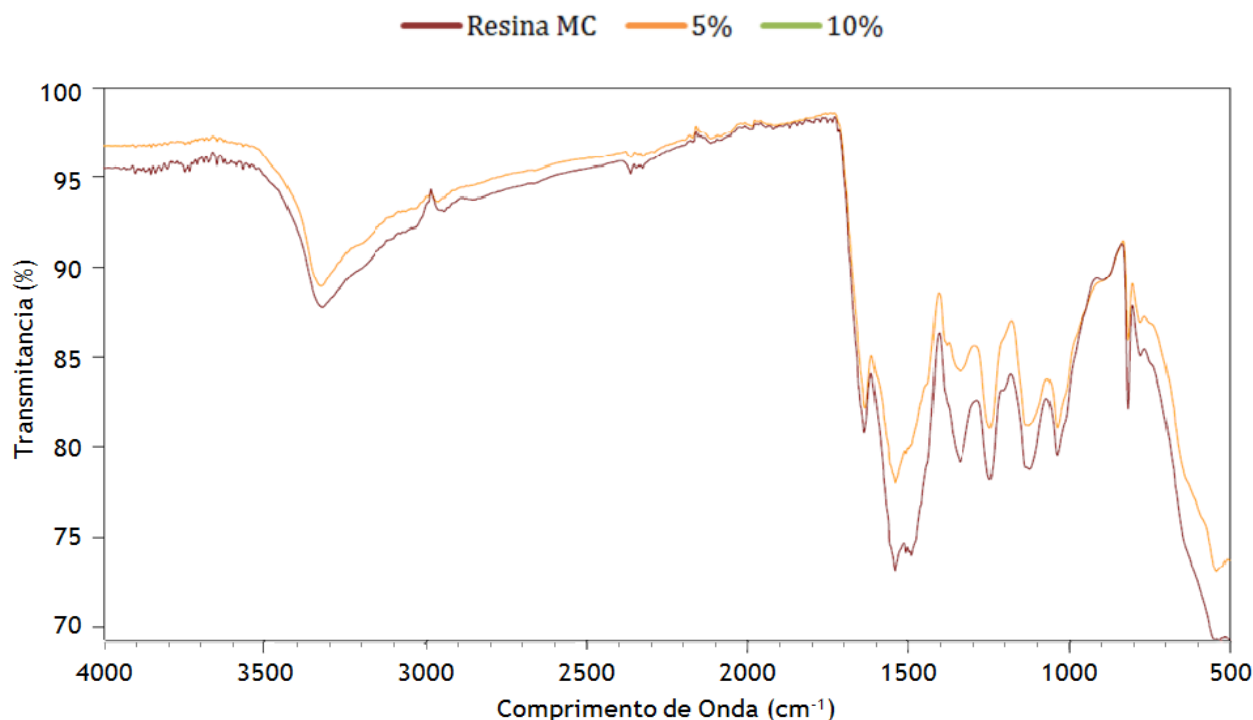


Figura 19 - Espectro FTIR da resina com OPTS no final da síntese

Nas figuras anteriores, a banda em aproximadamente 1337 cm^{-1} torna-se mais larga à medida que a quantidade de OPTS aumenta. Isto pode dever-se à presença deste composto pois entre 1300 e 1350 cm^{-1} há a formação de um pico muito intenso no espectro deste composto que se deve ao grupo SO_2 da sulfonamida.

Em aproximadamente 1150 cm^{-1} tende a formar-se um cotovelo à medida que se aumenta a quantidade deste bloqueador e os picos entre 1030 e 1150 cm^{-1} tornam-se menos intensos e mais largos formando uma banda. Para além disto, há medida que a quantidade de OPTS aumenta, forma-se um pequeno pico em aproximadamente 1063 cm^{-1} . Todas estas alterações devem-se à presença de um benzeno dissubstituído, presente neste agente bloqueador.

4.2.2.3 Feniletilamina

Os gráficos abaixo representados contêm os espectros das resinas com diferentes percentagens de feniletilamina numa das etapas de síntese e a resina MC.

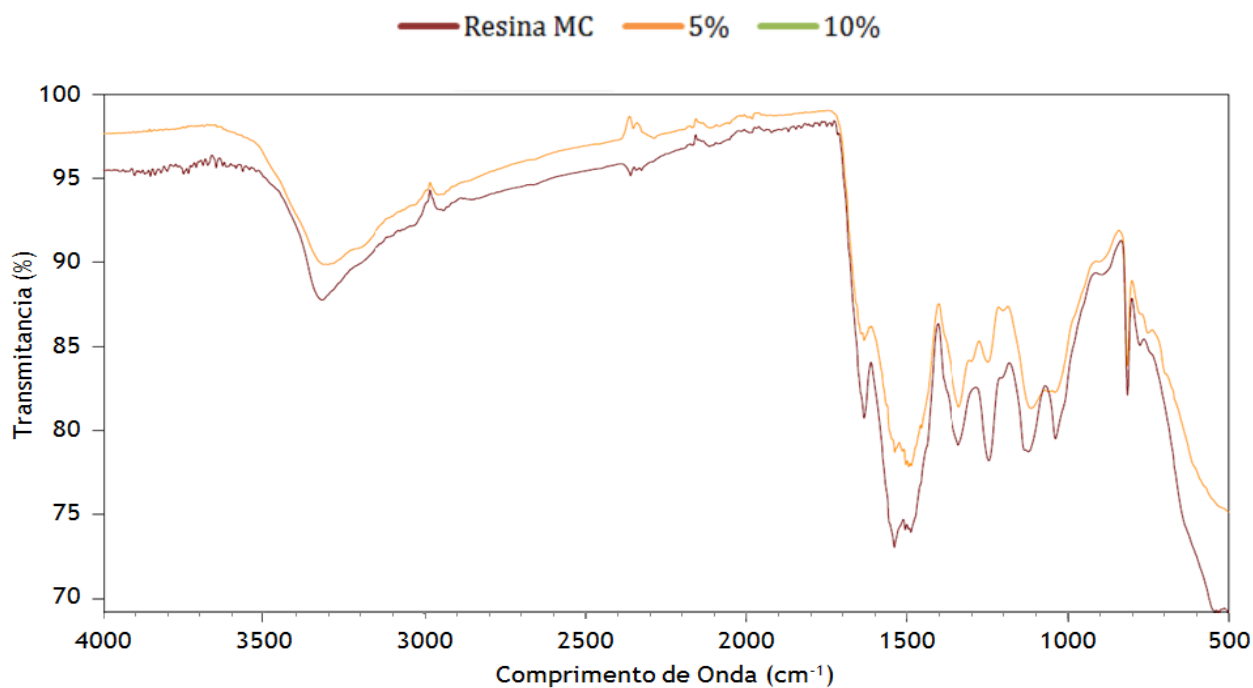


Figura 20 - Espectro FTIR da resina com feniletilamina no início da metilação

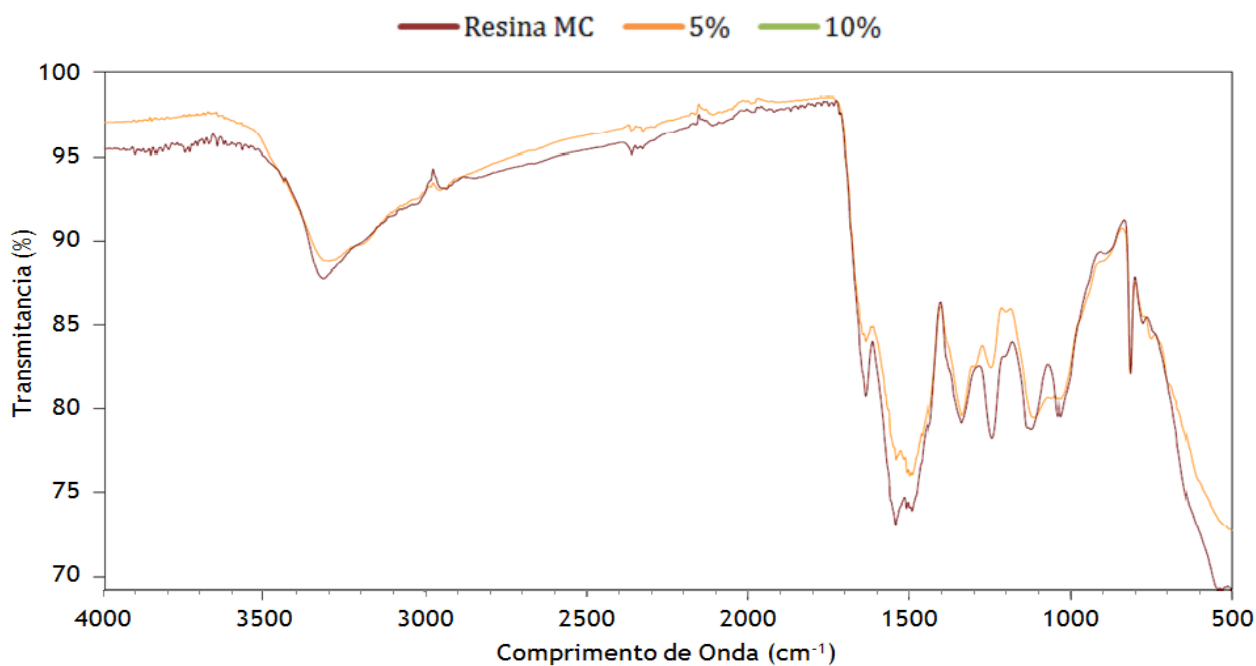


Figura 21 - Espectro FTIR da resina com feniletilamina no início da condensação

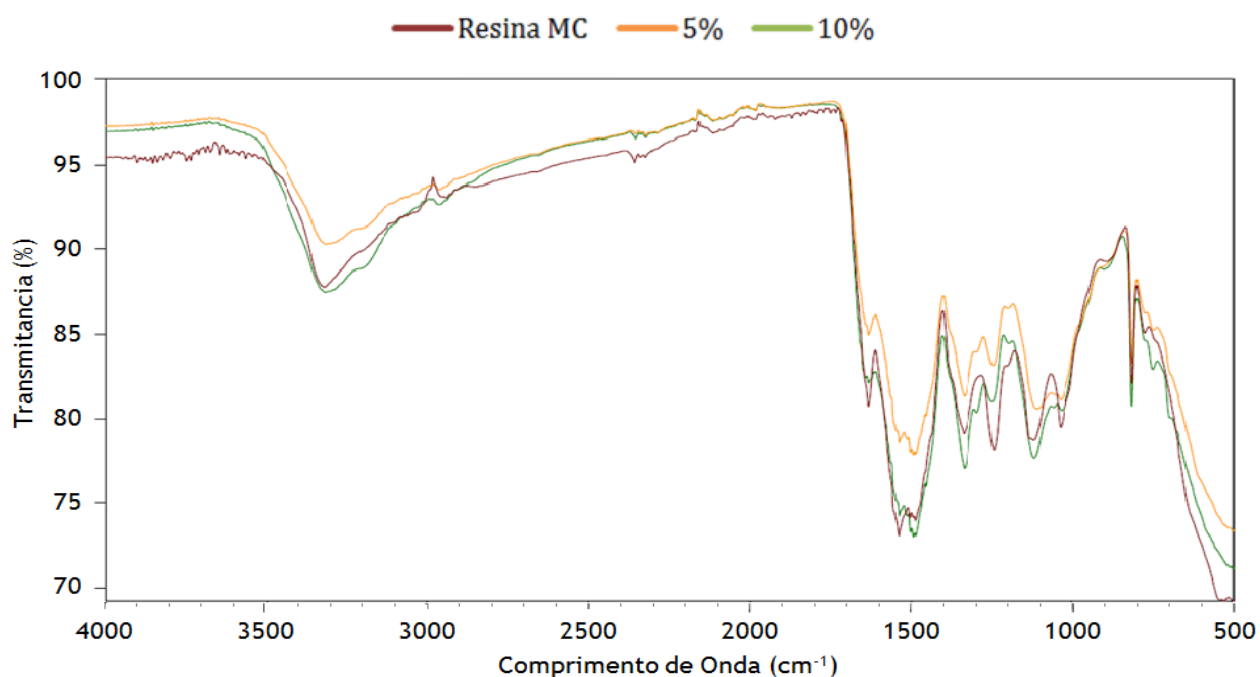


Figura 22 - Espectro FTIR das resinas com feniletilamina no final da síntese

Em todos os gráficos verifica-se a formação de um cotovelo em aproximadamente 1455 cm^{-1} e que se intensifica com o aumento da percentagem de feniletilamina adicionada. Esta variação poderá dever-se à presença de feniletilamina que apresenta um pico em 1456 cm^{-1} .

Entre 1030 e 1100 cm^{-1} ocorre a sobreposição de picos e por isso forma-se uma banda alargada. Como a feniletilamina tem um pico de média intensidade nessa zona (1071 cm^{-1}) este poderá ser a causa da banda alargada nesta gama do espectro.

Por fim, em aproximadamente 749 cm^{-1} forma-se um pico que é tanto maior quanto maior a quantidade de feniletilamina introduzida. Este pico corresponde a um anel de benzeno monosubstituído e está presente com grande intensidade no espectro da feniletilamina, sendo esta mais uma evidência da sua presença no polímero.

4.2.3 Índice de Absorção de Solvente

O índice de absorção de solvente foi determinado com o objetivo de confirmar a menor reticulação das resinas em que foi incorporado um bloqueador. É esperado que quanto maior o índice de absorção, menor o grau de reticulação da resina e, conseqüentemente, maior a flexibilidade do painel.

Assim, começou-se por determinar qual o melhor solvente para realizar este ensaio. Inicialmente realizaram-se teste com recurso a DMSO, no entanto o índice de absorção em alguns casos é muito baixo devido à polaridade do solvente, não permitindo quantificar devidamente o diferente grau de reticulação das diversas resinas em análise (Anexo 3). Desta forma, a utilização de DMSO nesta análise foi abortada e passou-se ao estudo com DMF e água.

De seguida, utilizou-se a água para realizar estes ensaios tendo-se obtido os resultados apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Índice de absorção de água dos diferentes filmes de resina

		Água (ensaio 1)	Água (ensaio 2)	Média
Resina IP		0,296	0,358	0,327
Resina MC		0,456	0,539	0,497
Caprolactama	5 % metilolação	0,271	0,274	0,272
	10 % metilolação	0,077	0,109	0,093
	5 % condensação	0,091	0,099	0,095
	10 % condensação	0,094	0,474	0,284
	5 % final	0,187	0,098	0,143
	10 % final	0,064	0,067	0,065
OPTS	5 % metilolação	0,400	0,359	0,380
	10 % metilolação	0,046	0,045	0,045
	5 % condensação	0,115	0,088	0,101
	10 % condensação	0,040	0,039	0,039
	5 % final	0,503	0,435	0,469
	10 % final	0,383	0,348	0,366
Feniletilamina	5 % metilolação	0,148	0,138	0,143
	5 % condensação	0,164	0,142	0,153
	5 % final	0,052	0,105	0,078
	10 % final	0,136	0,132	0,134

Observando estes resultados, verifica-se que a resina com maior grau de absorção é a resina MC seguida pela resina com 5 % de OPTS no final da síntese, 5 % OPTS na metilolação e 10 % de OPTS no final da síntese. Assim, espera-se que estas sejam as resinas com menor grau de reticulação e, portanto as que irão conferir maior flexibilidade ao painel de cortiça. Por sua vez, espera-se que os painéis com menor flexibilidade sejam os que incorporem a resina com 10 % de OPTS na etapa de condensação seguida da resina com 10 % na etapa de metilolação e da resina com 10 % de caprolactama no final da síntese.

O teste com DMF foi realizado na etapa final do projeto, por isso, apesar de os resultados serem promissores, não foi possível terminar este estudo.

Posteriormente, na Secção 4.3.2 veremos que os resultados obtidos através do índice de absorção são incoerentes com os testes de flexibilidade, por isso esta técnica será abortada.

4.3 Painéis de cortiça com resina modificada

4.3.1 Tempo de prensagem

Como se verificou na Secção 4.2.1, a reatividade das resinas é muito baixa podendo provocar o aumento do tempo necessário para curar a resina. Assim, de modo a averiguar se o tempo de prensagem não é influenciado pela reatividade da resina, foram produzidos 3 painéis de cortiça de $F_x = 6$ com uma resina menos reativa (5 % de OPTS na condensação) do que a resina MC e verificou-se que a reatividade da resina não influencia o tempo de prensagem dos painéis.

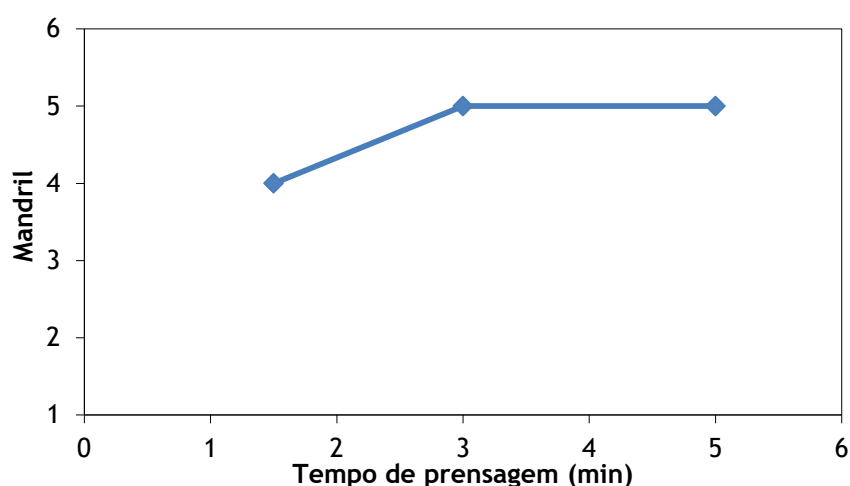


Figura 23 - Resultados da variação do tempo de prensagem para a resina menos reativa e $F_x = 6$

4.3.2 Teste de flexibilidade

Com as resinas sintetizadas, foram produzidos painéis de cortiça com 3 Fx (3,8; 6 e 12) e 3 réplicas de cada um. No dia seguinte à sua produção, foi avaliada a flexibilidade dos painéis através da medição no mandril. Na Tabela 9 são apresentados os resultados obtidos no teste de flexibilidade.

Tabela 9 - Resultados do teste de flexibilidade dos painéis de cortiça

		Fx = 3,8	Fx = 6	Fx = 12
Resina IP		F9	F6	F5
Resina MC		F11	F11	F8
Caprolactama	5 % metilolação	F11	F8	F9
	10 % metilolação	F6	F5	F4
	5 % condensação	F12	F6	F9
	10 % condensação	F7	F4	F3
	5 % final	F10	F9	F6
	10 % final	F14	F9	F10
OPTS	5 % metilolação	F12	F8	F7
	10 % metilolação	F6	F7	F4
	5 % condensação	F11	F8	F13
	10 % condensação	F6	F5	F5
	5 % final	F9	F10	F11
	10 % final	F9	F8	F8
Feniletilamina	5 % metilolação	F11	F8	F8
	5 % condensação	F7	F4	F5
	5 % final	F10	F11	F9
	10 % final	F16	F12	F9

A resina aqui estudada é uma resina menos viscosa e por conseguinte menos reticulada (pois a etapa de condensação é mais curta). Estas características fazem com que a resina penetre mais na estrutura da cortiça em vez de ficar disponível para unir as partículas, sendo assim

necessário uma maior quantidade de resina para dar coesão ao painel do que com uma resina industrial padrão (IP).

Pela Tabela 9 verifica-se que na maior parte dos casos a caprolactama aumenta a flexibilidade dos painéis de cortiça. Quando introduzida na etapa de metilolação ou na condensação, observa-se um aumento significativo da flexibilidade dos painéis, sendo que a maior diferença é observada para o $F_x = 6$.

Para a OPTS, a adição de 5 % piora a flexibilidade do painel para um $F_x = 12$. No entanto, para uma adição de 10 % de OPTS na metilolação e na condensação verifica-se que os painéis melhoram a sua flexibilidade.

Por fim, verifica-se que a feniletilamina não melhora as características flexíveis do painel quando é adicionada após a síntese da resina. Por outro lado, quando esta é adicionada na etapa de condensação com uma percentagem de 5 %, a resina permite melhorar a flexibilidade dos painéis.

Assim, comparando todos os resultados obtidos verifica-se que a resina que confere maior flexibilidade é a resina com 10 % de caprolactama na etapa da condensação com um $F_x = 12$, sendo atingido um mandril de F3 (9 mm de curvatura). Apesar de o principal objetivo ter sido alcançado, é necessária uma elevada quantidade de resina para produzir painéis flexíveis comparativamente com a quantidade utilizada na indústria corticeira (F_x entre 3,8 e 6). Para esses valores de F_x , a resina com caprolactama continua a ser uma das resinas mais flexível, juntamente com a resina com 5 % de feniletilamina na condensação, no entanto, o painel não atinge a flexibilidade desejada.

Comparando os dados da Tabela 9 com os dados da Tabela 8, verifica-se que não há correlação entre o índice de absorção de solvente e o teste de flexibilidade pois apesar de a resina com 10 % de caprolactama na etapa de condensação ser a mais flexível, não é a que absorve mais solvente através do filme. Os resultados das restantes resinas são igualmente incoerentes. Desta forma, o índice de absorção de solvente não é o teste indicado para determinar o grau de reticulação deste tipo de resinas. Assim, não foi encontrado um método expedito que permita apenas avaliar a reticulação/flexibilidade da resina. Esta análise necessitará sempre de passar pela produção e caracterização dos painéis de cortiça.

4.3.3 Ensaio de tração

Para cada um dos agentes bloqueadores foram selecionadas as resinas que conferiam melhor flexibilidade aos painéis de cortiça e foram realizados ensaios de tração de modo a avaliar a coesão dos mesmos.

Na Tabela 10 são apresentados os resultados.

Tabela 10 - Resultados dos ensaios de tração dos painéis de cortiça

	Fx	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	E (MPa)	$\varepsilon_{\text{máx}}$ (%)	Flexibilidade (mandril)
Resina MC	3,8	1,82	40,63	7,88	F11
	6	2,80	56,86	7,85	F11
	12	3,99	76,05	7,88	F8
10 % Caprolactama na metilolação	3,8	1,16	24,05	7,33	F12
	6	2,29	39,17	9,54	F6
	12	3,11	51,11	10,1	F9
10 % Caprolactama na condensação	3,8	1,39	26,95	8,40	F7
	6	2,24	35,86	8,96	F4
	12	3,30	54,36	9,51	F3
10 % OPTS na metilolação	3,8	1,60	32,87	7,26	F6
	6	1,74	33,58	7,83	F7
	12	2,83	46,49	10,1	F4
10 % OPTS na condensação	3,8	1,70	34,75	8,39	F6
	6	1,36	26,81	8,40	F5
	12	2,90	46,15	9,51	F5
5 % Feniletilamina na condensação	3,8	1,42	35,09	5,61	F7
	6	1,90	34,77	8,43	F4
	12	3,30	55,14	10,1	F5

Pela Tabela 10 verifica-se que o efeito dominante é o aumento da tensão de rutura com o Fx. A resina com 10 % de caprolactama na etapa de condensação é a que apresenta maior tensão de rutura para Fx = 12 das resinas com bloqueador. Verifica-se ainda que as condições definidas pela APCOR relativamente à tensão de rutura não garantidas em todos os painéis.

O módulo de *Young* aumenta com o aumento do teor de resina, justificável pelo maior teor de material rígido no painel.

A deformação na rutura aumenta com o aumento do Fx em todas as resinas com bloqueador. Isto significa que maior quantidade de resina permite um maior alongamento do provete devido a uma maior coesão do painel. No entanto, seria espectável que a partir de uma determinada quantidade de resina, o alongamento do provete diminuísse devido à elevada rigidez causada por um elevado Fx. Este será um estudo que deverá ser levado a cabo no futuro.

Para além disto, seria de esperar que um aumento da deformação na rutura levasse a um aumento da flexibilidade do painel. De forma geral, não é isso que se observa pois a flexão e o alongamento implicam diferentes solicitações do material.

De uma forma geral, verifica-se que para os painéis mais flexíveis a resistência à tração não é posta em causa, uma vez que a resina continua a assegurar a coesão entre as partículas.

5 Conclusões

O principal objetivo desta dissertação foi o desenvolvimento de uma resina MUF flexível para a indústria corticeira. Após a síntese de várias resinas com diferentes bloqueadores de crescimento da rede polimérica conclui-se que estes agentes bloqueadores alteram as características físico-químicas das resinas. Eles diminuem a reatividade da resina e diminuem a sua viscosidade. Por seu lado, estes aditivos aumentam a estabilidade das resinas onde estão presentes. Verificou-se ainda a presença destes bloqueadores através da análise dos espectros de FTIR.

Com as resinas sintetizadas foram produzidos diversos painéis de cortiça, e concluiu-se que a resina com 10 % de caprolactama na etapa da condensação permite atingir o principal objetivo desta tese: produzir uma resina com menor grau de reticulação, proporcionando painéis flexíveis num mandril F3. No entanto, para atingir esse objetivo é necessária uma elevada quantidade de resina ($F_x = 12$) comparativamente com a quantidade utilizada na indústria corticeira (F_x de 3,8 a 6). Para esses valores de F_x , esta resina continua a ser uma das que confere maior flexibilidade aos painéis, juntamente com a resina com 5 % de feniletilamina na condensação, no entanto, o painel não é tão flexível quanto o desejado.

Após a análise da flexibilidade das resinas foram efetuados ensaios de tração aos painéis mais flexíveis e concluiu-se que a resina confere coesão aos painéis, não sendo a flexibilidade incompatível com resistência à tração.

5.1 Objetivos Realizados

O principal objetivo desta dissertação é o desenvolvimento de uma resina MUF flexível através da incorporação de agentes que limitem o crescimento da rede polimérica, bem como a respetiva validação do polímero através da produção laboratorial de painéis de aglomerado de cortiça. O objetivo foi alcançado através da: 1) pesquisa e do estudo de diversos possíveis agentes bloqueadores de cadeia e da sua seleção; 2) produção e caracterização das resinas com os diferentes bloqueadores nas diferentes etapas da síntese; 3) produção de resinas com elevado tempo de armazenamento e estabilidade; 4) produção e caracterização de todos os painéis de cortiça flexíveis e coesos com todas as resinas sintetizadas.

5.2 Limitações e Trabalho Futuro

A nível de trabalhos futuros, poderão ser realizados diversos estudos não só na síntese de resinas mas também na produção dos painéis de cortiça.

No que diz respeito à síntese de resinas:

- Otimizar a síntese das resinas com resultados mais flexíveis de modo a verificar se é possível a produção de painéis flexíveis com baixa quantidade de resina com estes bloqueadores;
- Avaliar a resistência à hidrólise e o teor de formaldeído livre;
- Aumentar a quantidade de caprolactama e OPTS nas diferentes etapas da síntese das resinas e verificar o seu comportamento de modo a avaliar as suas tendências e a possibilidade de existência de um ponto ótimo;
- Testar valores intermédios entre 5 % e 10 % de feniletilamina nas etapas de condensação e metilolação com o objetivo de alcançar um comportamento mais flexível sem gelificar as resinas;
- Testar outros bloqueadores de cadeia do mesmo tipo e perceber qual o impacto que estes teriam na diminuição da reticulação da resina.

Por fim, no que se refere à produção de painéis de cortiça:

- Avaliar a resistência à humidade das resinas com bloqueador a fim de comparar estes resultados com a resina IP;
- Avaliar o teor de formaldeído livre dos painéis pois este tem propriedades cancerígenas;
- Produzir painéis de cortiça com Fx mais elevados de modo a avaliar a sua deformação na rutura.

5.3 Apreciação final

A realização da Dissertação em ambiente empresarial permitiu-me perceber o trabalho de investigação por trás de uma empresa de renome.

O trabalho realizado permitiu descartar hipóteses levantadas ao longo desta tese alcançar resultados promissores. A comparação entre algumas das resinas produzidas e a resina MC demonstrou uma melhoria significativa nos resultados de flexibilidade permitindo alcançar resultados promissores. Para além disto, verificou-se que os painéis têm um bom comportamento físico-mecânico com resinas com bloqueadores de cadeia.

Referências

- Amorim, 2014. A Arte da Cortiça. *Amorim*, p.96. Disponível em: http://www.amorim.com/xms/files/Documentacao/Brochura_Arte_Cortiça_PT_Small.pdf.
- Björklund, A. & Stenevi, U., 1970. Acid Catalysis of the Formaldehyde Condensation Reaction for Sensitive Histochemical Demonstration of Tryptamines and 3-methoxylated Phenylethylamines.
- Bomfim, M.V.J., Abrantes, S.D.M.P. & Zamith, H.P.D.S., 2009. Estudos sobre a toxicologia da ??-caprolactama. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 45(1), pp.21-35.
- Bono, A., Kiam, Y.E.O. & Siambun, N.J., 2003. Melamine-urea-formaldehyde (muf) resin: the effect of the number of reaction stages and mole ratio on resin properties. *Jurnal Teknologi*, 38(F), pp.43-52.
- Chelmers, J.M. & Griffiths, P.R., 2001. *Handbook of Vibrational Spectroscopy*,
- Correia, L.M.F.S.P., Ribeiro, A.M.R. & Infante, V.I.M.N., 2012. *Determinação experimental do Módulo de Elasticidade dinâmico de compósitos de cortiça Engenharia Mecânica*.
- Costa, M.L.B., 2011. *Caracterização das Propriedades Físicas, mecânicas e térmicas de betões com incorporação de cortiça*.
- Diethelm, H. & Gattlen, R., 1955. Process for the Manufacture of New Plasticized Melamine-Formaldehyde Condensates. , pp.5-6.
- Fernandes, B.M.P., 2009. *Influência do processo de reticulação no comportamento de um compósito de poli(dimetilsiloxano)*. Instituto Militar de Engenharia.
- FIORINI, E.D.J., 2000. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. , p.370.
- Fontes, M.A., Rosa, M.E. & Pereira, H., 2004. *A Cortiça I*. S. Técnico, ed., ISTPress.
- Gil, L., 2015. *A cortiça como material de construção APCOR - As.*,
- Gil, L., 2012. Cortiça. In *Ciência e Engenharia de Materiais de Construção*.
- Gil, L.M.C.C., 1993. A Química da Cortiça : ponto da situação. *Quimica*, 50, pp.20-24.
- Lanxess, 2016. Disponível em: <https://techcenter.lanxess.com/scp/emea/en/home/index.jsp> [Acedido a 1 de Abril, 2016].
- Leite, J.G., 2008. Aplicação das Técnicas de Espectroscopia FTIR e de Micro Espectroscopia Confocal Raman à Preservação do Património. , (020805011), p.76.

- Liu, J.X., Zhou, L., Jiang, Qi B., Yang, J., Xie, J. J., 2014. Synthesis and Characterization of Melamine-Formaldehyde Resin for Foaming Use. *Applied Mechanics and Materials*, 628, pp.24-27. Disponível em: <http://www.scientific.net/AMM.628.24>.
- Love, X.S., Guoqing, Z., Heng, Z., Iron, S. Q., Binfeng, Y., 2014. Preparation methods of melamino-formaldehyde resin for foam and melamino-formaldehyde resin foam. Disponível em: <https://www.google.pt/patents/CN103665755A?cl=en&dq=phenylethylamine+aldehyde+resin&hl=pt-PT&sa=X&ved=0ahUKEwi8u721la3LAhUGqxoKHfE7DZIQ6AEISDAF>.
- Magnusson, A., 2015. Synthesis of New MUF Resins and Analysis of the Curing in the Glue Joint.
- Mark, H.F., 2001. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* Third edit.,
- Miwa, T., Shibata, Z., Hiroaki, A., Hiroshi, S., Tadamoto, T., 1970. Production of melamine-acetoguanamine-toluenesulfonamide copolycondensate resins. , pp.3-7.
- Nihongi, Y. & Yasuhira, N., 1978. Melamine resin flame-retardant fibers. , pp.0-8.
- Normand, F.C., Goodall, D. M., Duckett, S. B., van Tol, M. F. H., Nusselder, J. H., 2002. Separation and characterisation of caprolactam-formaldehyde reaction products. *The Analyst*, 127(10), pp.1312-1317.
- Paiva, N.T., 2010. *Desenvolvimento de uma resina ureia- formaldeído de baixa emissão de formaldeído fortificada com melamina Tese de Mestrado*. Universidade do Porto.
- Paiva, N.T., Pereira, J., Ferra, J. M., Cruz, P., Carvalho, L., Magalhães, F. D., 2012. Study of influence of synthesis conditions on properties of melamine-urea formaldehyde resins. *International Wood Products Journal*, 3(1), pp.51-57. Disponível em: <http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article&issn=2042-6445&volume=3&issue=1&spage=51>.
- Parchem, 2016. Disponível em: <http://www.parchem.com> [Acedido a 20 de Março, 2016].
- Pizzi, A., 2003. Melamine-Formaldehyde Adhesives.
- Pubchem, 2016. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> [Acedido a 20 de March, 2016].
- Santos, L., 2013. *Desenvolvimento de resinas amino com elevada flexibilidade para a indústria da cortiça Tese de Mestrado*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- Schroy, P.C., 1944. Plasticized thermosetting resins. , pp.80-82.
- Silva, D.A.L., Lahr, F. A. R., Varanda, L. D., Christoforo, A. L., Ometto, A. R., 2015.

- Environmental performance assessment of the melamine-urea-formaldehyde (MUF) resin manufacture: A case study in Brazil. *Journal of Cleaner Production*, 96, pp.299-307. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.03.007>.
- Silva, M.E.C.M. da, 2010. Apontamentos de tecnologia dos produtos florestais - A cortiça. , pp.1-33.
- Silvestein, R.M. & Webster, F.X., 1998. *Spectrometric Identification of Organic Compounds* 6ª edição.,
- Sonae Indústria, 2016. Disponível em: <http://www.sonaeindustria.com> [Acedido a 21 de Abril, 2015].
- Teles, A.R.C.M., 2000. *Comportamento de Compósitos Borracha/Cortiça para Aplicação em Juntas*.
- ThermoNicolet & (ThermoNicolet), 2001. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. , pp.1-8. Disponível em: <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>.
- UNODC, U.N.O. on D. and C., 2016. UNODC Laboratory and Scientific Section Portals. Disponível em: <https://www.unodc.org> [Acedido a 1 de Abril, 2016].
- Wood Mackenzie, 2011. Disponível em: <http://www.pcinylon.com/> [Acedido a 1 de Abril, 2016].
- Zhang, J., Wang, X., Zhang, S., Gao, Q., Li, J., 2013. Effects of melamine addition stage on the performance and curing behavior of melamine-urea-formaldehyde (MUF) resin. *BioResources*, 8(4), pp.5500-5514.
- <http://chempedia.info/info/113333/> [Acedido a 20 de Março, 2016]
- www.fcencias.com [Acedido a 15 de Junho, 2016]

Anexo 1

Resu

ltados de flexibilidade obtidos para o tempo de prensagem

Tabela 11 - Resultados de flexibilidade obtidos para diferentes tempos de prensagem

	0,5 min			Média	1 min			Média	1,5 min			Média
F _x = 3,8	F7	F8	F8	F8	F10	F5	F7	F8	F8	F8	F8	F8
F _x = 6	F4	F4	F6	F5	F5	F5	F6	F5	F5	F5	F5	F5
F _x = 12	F4	F6	F4	F5	F7	F5	F4	F5	F5	F5	F5	F5

Tabela 12 - Resultados de flexibilidade obtidos para diferentes tempos de prensagem

(continuação)

	3 min			Média	5 min			Média	10 min			Média
F _x = 3,8	F7	F8	F7	F7	F7	F9	F7	F8	F9	F7	F6	F7
F _x = 6	F6	F6	F6	F6	F6	F6	F7	F6	F6	F5	F5	F5
F _x = 12	F5	F5	F5	F5	F6	F9	F8	F8	F12	F11	-	F12

Anexo 2

Espe

ctros de FTIR dos bloqueadores de cadeia

Os espectros dos diferentes bloqueadores de cadeia introduzidos na síntese das resinas são apresentados abaixo.

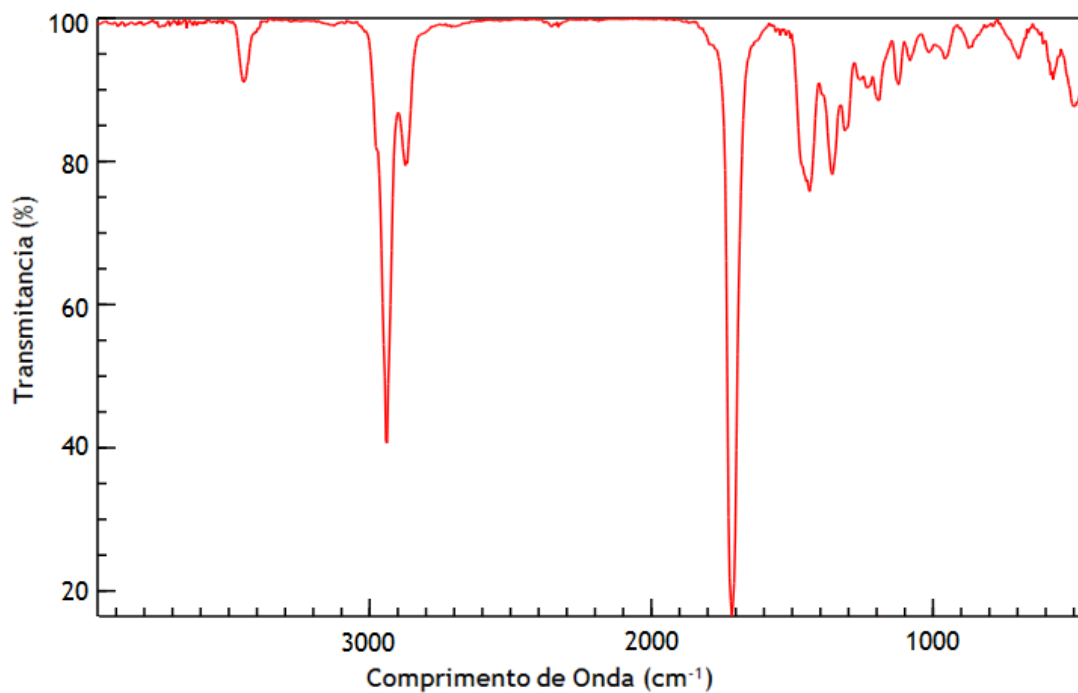


Figura 24 - Espectro FTIR da caprolactama

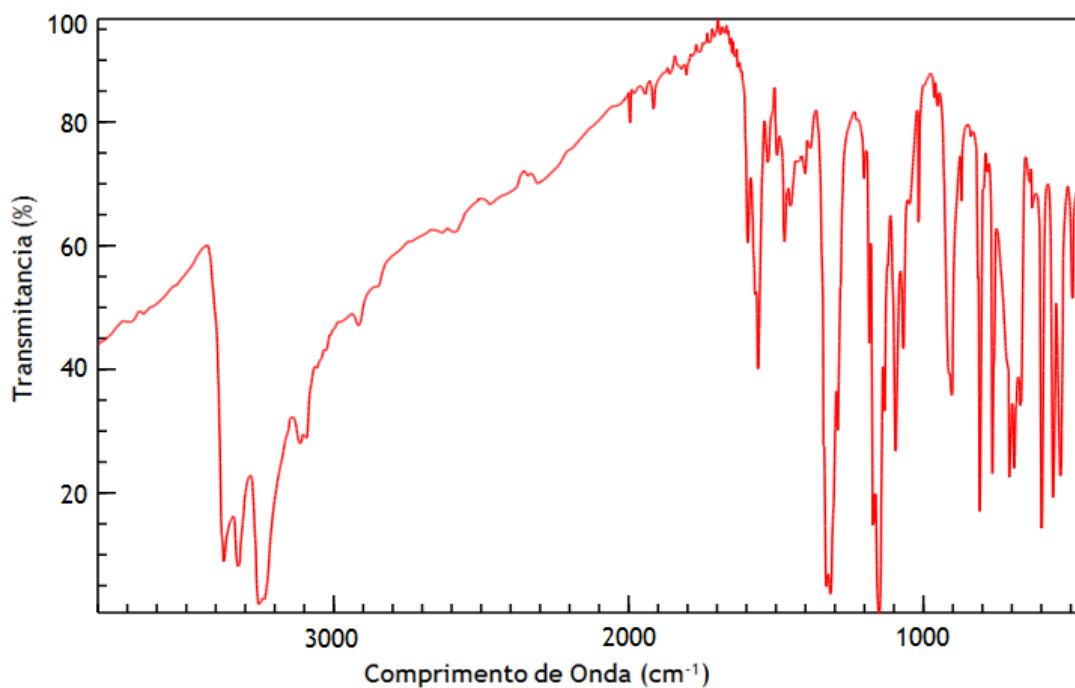


Figura 25 - Espectro FTIR da OPTS

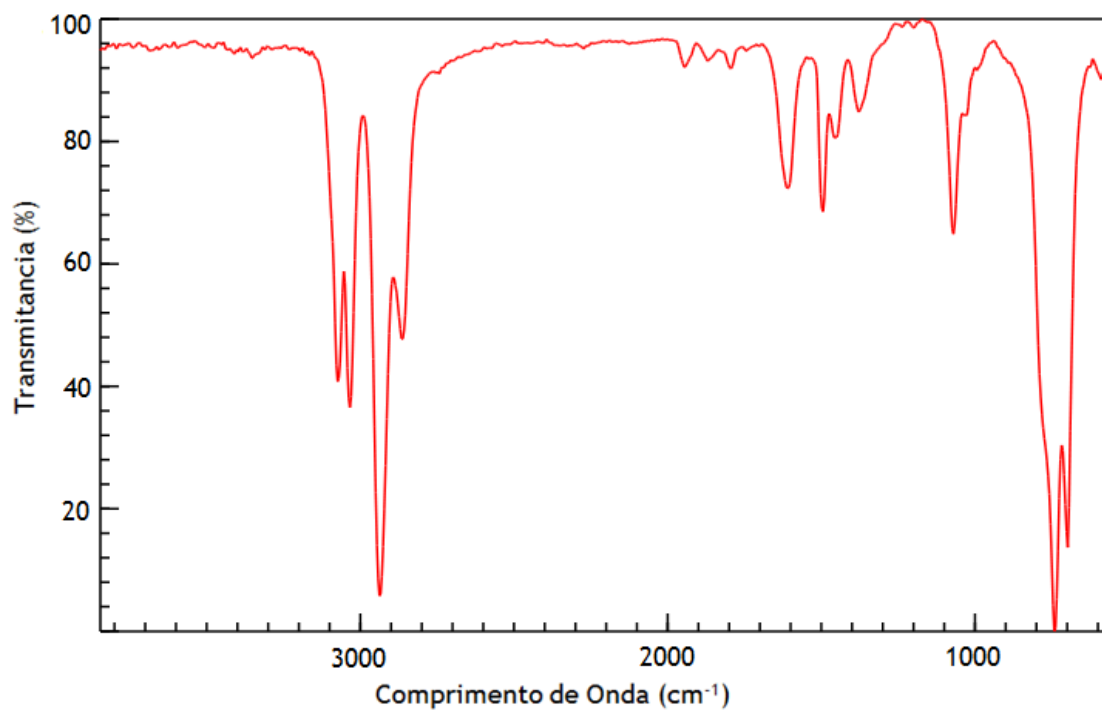


Figura 26 - Espectro FTIR da feniletilamina

Anexo 3

Resu

ltado do índice de absorção de DMSO e DMF

Tabela 13 - Resultados do índice de absorção de DMSO

	DMSO (ensaio 1)	DMSO (ensaio 2)	Média
Resina IP	0,198	0,187	0,193
Resina MC	0,257	0,259	0,258
5 % Caprolactama no final	$2,65 \times 10^3$	$5,78 \times 10^3$	$1,61 \times 10^3$
10 % Caprolactama no final	$4,68 \times 10^3$	$1,45 \times 10^3$	$3,07 \times 10^3$
5 % OPTS no final	0,242	0,248	0,245
10 % OPTS no final	0,214	0,239	0,227

Tabela 14 - Resultados do índice de absorção de DMF

	DMF
Resina IP	0,067
Resina MC	0,336
5 % Caprolactama no final	0,262
10 % OPTS no final	0,435
10 % OPTS na condensação	0,013
5 % Feniletilamina na metilolação	0,020

Anexo 4

Resu

ltados dos ensaios de flexibilidade dos painéis de cortiça

Tabela 15 - Resultados dos ensaios de flexibilidade das resinas com caprolactama

	Resina MC	Caprolactama					
		5 % metilolação	10 % metilolação	5 % condensação	10 % condensação	5 % final	10 % final
Fx = 3,8	F11	F9	F6	F16	F7	F9	F16
	F10	F11	F6	F12	F6	F10	F11
	F13	F12	F6	F9	F8	F11	F14
Média	F11	F11	F6	F12	F7	F10	F14
Fx = 6	F11	F8	F5	F5	F4	F10	F8
	F13	F6	F5	F7	F4	F7	F8
	F9	F9	F4	F7	F5	F9	F10
Média	F11	F8	F5	F6	F4	F9	F9
Fx = 12	F6	F8	F5	F8	F3	F6	F11
	F9	F11	F3	F10	F3	F7	F10
	F8	F8	F5	F8	F4	F6	F8
Média	F8	F9	F4	F9	F3	F6	F10

Tabela 16 - Resultados dos ensaios de flexibilidade das resinas com OPTS

	Resina MC	OPTS					
		5 % metilolação	10 % metilolação	5 % condensação	10 % condensação	5 % final	10 % final
Fx = 3,8	F11	F14	F6	F12	F6	F8	F10
	F10	F10	F5	F8	F7	F10	F9
	F13	F11	F6	F13	F4	F9	F9
Média	F11	F12	F6	F11	F6	F9	F9
Fx = 6	F11	F8	F8	F10	F6	F9	F7
	F13	F7	F6	F8	F5	F9	F8
	F9	F9	F7	F7	F5	F11	F9
Média	F11	F8	F7	F8	F5	F10	F8
Fx = 12	F6	F7	F3	F14	F5	F11	F8
	F9	F7	F3	F12	F6	F11	F7
	F8	F8	F5	F12	F4	F11	F9
Média	F8	F7	F4	F13	F5	F11	F8

Tabela 17 - Resultados dos ensaios de flexibilidade das resinas com feniletilamina

	Resina MC	Feniletilamina			
		5 % metilolação	5 % condensação	5 % final	10 % final
Fx = 3,8	F11	F12	F7	F10	F16
	F10	F11	F7	F9	F16
	F13	F9	F8	F10	F16
Média	F11	F11	F7	F10	F16
Fx = 6	F11	F9	F4	F14	F10
	F13	F8	F5	F9	F12
	F9	F8	F4	F11	F13
Média	F11	F8	F4	F11	F12
Fx = 12	F6	F8	F4	F8	F9
	F9	F8	F5	F10	F8
	F8	F8	F5	F10	F9
Média	F8	F8	F5	F9	F9

Anexo 5

Resu

ltados dos ensaios de tração

Tabela 18 - Resultados dos ensaios de tração aos painéis produzidos com diferentes Fx

	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	E (MPa)	$\epsilon_{\text{máx}}$ (%)
Fx = 3,8	1,65	73,90	0,0410
	1,48	62,02	0,0412
	1,51	67,38	0,0386
Média	1,55	67,76	0,0403
Desvio Padrão	0,08	4,86	0,0012
Fx = 5	2,42	74,56	0,0492
	2,60	80,06	0,0492
	2,29	99,28	0,0360
Média	2,44	84,63	0,0448
Desvio Padrão	0,13	10,60	0,0062
Fx = 6	3,14	80,12	0,0604
	3,18	98,00	0,0592
	2,96	79,66	0,0632
Média	3,09	85,92	0,0609
Desvio Padrão	0,10	8,54	0,0017
Fx = 12	3,97	119,50	0,0536
	4,17	135,56	0,0556
	4,23	137,77	0,0556
Média	4,12	130,94	0,0549
Desvio Padrão	0,11	8,14	0,0009
Fx = 17	4,27	154,08	0,0384
	4,20	168,40	0,0376
	4,28	149,71	0,0378

Média	4,25	157,40	0,0379
Desvio Padrão	0,04	7,98	0,0003

Tabela 19 - Resultados dos ensaios de tração aos painéis mais flexíveis ($F_x = 3,8$ e $F_x = 6$)

	F _x = 3,8			F _x = 6		
	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	E (MPa)	$\epsilon_{\text{máx}}$ (%)	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	E (MPa)	$\epsilon_{\text{máx}}$ (%)
Resina MC	1,85	41,06	8,40	2,99	62,32	8,4
	1,65	34,77	8,47	2,71	54,40	6,72
	1,97	46,05	6,77	2,69	53,85	8,44
Média	1,82	40,63	7,88	2,80	56,86	7,85
Desvio Padrão	1,611	56,56	0,962	1,678	47,37	0,982
10 % Caprolactama na metilolação	1,18	25,25	6,75	2,26	38,81	8,35
	1,18	24,14	8,45	2,31	42,01	8,45
	1,11	22,76	6,78	2,29	36,69	11,8
Média	1,16	24,05	7,33	2,29	39,17	9,54
Desvio Padrão	0,4312	12,47	0,973	0,2632	26,8	1,98
10 % Caprolactama na condensação	1,44	26,62	8,41	2,18	29,44	8,47
	1,57	31,88	8,35	2,34	40,38	8,36
	1,16	22,35	8,43	2,20	37,76	10,0
Média	1,39	26,95	8,40	2,24	35,86	8,96
Desvio Padrão	2,118	47,78	0,416	0,9016	57,12	0,940
10 % OPTS na metilolação	1,58	30,70	8,35	1,76	35,46	6,71
	1,57	33,13	6,70	1,72	32,34	8,44
	1,67	34,77	6,72	1,743	32,94	8,35
Média	1,60	32,87	7,26	1,74	33,58	7,83
Desvio Padrão	0,5440	20,49	0,947	0,200	16,56	0,973
10 % OPTS na condensação	1,63	32,67	8,44	1,37	25,30	8,44
	1,73	37,15	8,40	1,37	27,53	8,42
	1,748	34,42	8,34	1,33	27,61	8,33
Média	1,70	34,75	8,39	1,36	26,81	8,397

Desvio Padrão	0,630	22,57	0,503	0,2135	13,12	0,586
---------------	-------	-------	-------	--------	-------	-------

Tabela 20 - Resultados dos ensaios de tração aos painéis mais flexíveis ($F_x = 3,8$ e $F_x = 6$)

	F _x = 3,8			F _x = 6		
	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	E (MPa)	$\epsilon_{\text{máx}}$ (%)	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	E (MPa)	$\epsilon_{\text{máx}}$ (%)
Resina MC	1,85	41,06	8,40	2,99	62,32	8,4
	1,65	34,77	8,47	2,71	54,40	6,72
	1,97	46,05	6,77	2,69	53,85	8,44
Média	1,82	40,63	7,88	2,80	56,86	7,85
Desvio Padrão	1,611	56,56	0,962	1,678	47,37	0,982
5% Feniletilamina na condensação	0,72	35,61	1,66	1,67	31,64	6,78
	1,50	34,36	6,79	2,14	39,83	8,43
	2,04	35,30	8,38	1,89	32,84	10,1
Média	1,42	35,09	5,61	1,90	34,77	8,43
Desvio Padrão	6,66	6,510	3,51	2,344	44,24	1,65

Tabela 21 - Resultados dos ensaios de tração aos painéis mais flexíveis ($F_x = 12$)

	F _x = 12		
	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	E (MPa)	$\epsilon_{\text{máx}}$ (%)
Resina MC	3,98	79,84	6,77
	3,92	68,50	8,47
	4,09	79,80	8,39
Média	4,00	76,05	7,88
Desvio Padrão	0,928	65,36	0,959
10 % Caprolactama na metilolação	3,20	52,25	10,0
	3,11	48,86	10,1
	3,01	52,21	10,1
Média	3,11	51,11	10,1

Desvio Padrão	0,9584	19,43	0,04041
---------------	--------	-------	---------

Tabela 22 - Resultados dos ensaios de tração aos painéis mais flexíveis ($F_x = 12$)
(continuação)

	$F_x = 12$		
	$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)	E (MPa)	$\epsilon_{\text{máx}}$ (%)
Resina MC	3,98	79,84	6,77
	3,92	68,50	8,47
	4,09	79,80	8,39
Média	4,00	76,05	7,88
Desvio Padrão	0,928	65,36	0,959
10 % Caprolactama na condensação	3,30	59,01	8,33
	3,29	52,68	10,1
	3,3,19	51,38	10,1
Média	3,30	54,36	9,51
Desvio Padrão	0,1499	40,80	1,02
10 % OPTS na metilolação	2,82	42,89	11,7
	2,85	48,47	10,1
	2,82	48,13	8,43
Média	2,83	46,49	10,1
Desvio Padrão	0,1589	31,29	1,63
10 % OPTS na condensação	3,07	45,59	11,8
	2,57	40,44	8,42
	3,06	52,43	8,35
Média	2,90	46,15	9,51
Desvio Padrão	2,88	6,02	1,94
5 % Feniletilamina	3,43	55,07	10,1

na condensação	3,37	57,74	10,1
	3,10	52,61	10,1
Média	3,30	55,14	10,1
Desvio Padrão	1,721	25,64	0