



M 2020

**U. PORTO**  
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA  
UNIVERSIDADE DO PORTO

# IMPLEMENTAÇÃO DE MÉTODOS AVANÇADOS DE CARACTERIZAÇÃO DE PAPÉIS IMPREGNADOS

**CLÁUDIA MARIA CARVALHO CERQUEIRA**  
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA  
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA



---

**Mestrado Integrado em Engenharia Química**

***Implementação de métodos avançados de  
caraterização de papéis impregnados***

**Dissertação de Mestrado**

de

**Cláudia Maria Carvalho Cerqueira**

**Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação**

realizado em

**Surforma ®**

**SURFORMA®**  
by Sonae Indústria

**Orientador na FEUP: Prof. Fernão Magalhães**

**Coorientador: Prof. Luísa Carvalho**

**Coordenador na Surfoma Doutora Cláudia Costa**

**U. PORTO**  
**FEUP** FACULDADE DE ENGENHARIA  
UNIVERSIDADE DO PORTO

  
DEPARTAMENTO DE  
ENGENHARIA QUÍMICA

**março de 2021**

---

---

---

---

“(...) são os sonhos que seguram o Mundo na sua órbita (...) é, portanto, a vontade dos Homens que segura as estrelas, é a vontade dos Homens que Deus respira (...)”

José Saramago *in Memorial do Convento*

---

## Agradecimentos

Deixo esta secção para expressar a minha gratidão, direta ou indiretamente contribuiu para que eu tivesse chegado até aqui.

Em primeiro lugar gostaria de deixar o meu agradecimento ao Professor Fernão Magalhães por me ter ajudado a conseguir esta oportunidade, pela disponibilidade, sugestões e ajuda que me facultou ao longo da dissertação e pela forma exímia de transmitir os conhecimentos ao longo de todo o meu percurso académico. Agradeço também à Professora Luísa Carvalho pela ajuda, simpatia e disponibilidade demonstrada ao longo deste projeto. Agradeço também ao professor Jorge Martins por toda a vontade de ajudar e disponibilidade que sempre demonstrou.

Deixo também o meu agradecimento à Surforma por me ter recebido, nomeadamente à Doutora Cláudia Costa pela sua orientação, apoio científico e confiança ao longo deste estágio. Ao Jorge Teixeira, Ana Vinhas, Rita Costa e aos técnicos do departamento de qualidade agradeço toda a ajuda prestada.

Ao meu pai, o principal responsável pela pessoa que me tornei, que mesmo não estando fisicamente comigo continua a guiar o meu caminho e tomar conta de mim como só ele sabe fazer, à minha mãe, irmã e à minha família agradeço todo o apoio dado sempre que precisei.

Ao Nelo, por todas boleias que me deu, por nunca me ter deixado sentir desamparada e por agora ser um dos meus anjos da guarda. À Milia, Mi, Sofia, Rita e Cristiano, obrigada pelo amor incondicional que sempre me deram e por serem tantas vezes o meu porto de abrigo.

À Paixinhas, Cris, Ritinha e Catarina agradeço por acreditarem sempre em mim e no meu potencial sem a vossa força e incentivo não teria chegado até aqui.

À Carolina obrigada pelo companheirismo e amizade durante esta etapa.

E por último, quero agradecer a mim, por nunca ter desistido e continuar a lutar pelos meus objetivos apesar das adversidades.

O Prof. Fernão Magalhães e a Prof.<sup>a</sup> Luísa H. Carvalho, orientadores desta dissertação, são membros integrados do LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: Financiamento Base - UIDB/00511/2020 da Unidade de Investigação - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia - LEPABE - financiada por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

---

---



## Resumo

O acompanhamento da cura de um termolaminado é essencial para que se consiga que tenha as características desejadas e para se fazer a otimização das condições do seu processo de fabrico, nesse sentido a Surforma adquiriu um DEA que consiste no único instrumento de análise térmica dielétrica que consegue medir o estado de cura de um termoendurecível ou compósito em tempo real durante o processo.

Quando uma tensão sinusoidal é aplicada, os portadores de carga dentro da amostra são forçados a mover-se. Desta forma, partículas carregadas positivamente migram para o polo negativo e vice-versa. O DEA faz o acompanhamento desse movimento de iões, que é cada vez menor à medida que o material vai curando. Isto porque à medida que o material termoendurecível cura, mais as moléculas se ligam, crescendo uma rede reticulada que aumenta a sua viscosidade e ao mesmo tempo restringe o fluxo de iões, que por sua vez diminui a condutividade.

Com o objetivo de fazer a implementação desse equipamento, fizeram-se vários ensaios utilizando o DEA.

Começou-se por fazer ensaios na prensa piloto, contudo foi possível observar que as curvas da viscosidade iónica apresentam muito ruído traduzido por picos intensos e aleatórios. Isto pode estar relacionado com a pressão alta que esta prensa exerce sobre a amostra, o que dificulta a saída quer da água residual do papel, quer da água produzida na reação de cura.

Foi ainda possível observar que não houve reprodutibilidade entre ensaios.

Posto isto, realizaram-se ensaios numa estufa de laboratório, em que a pressão exercida sobre a amostra foi muito baixa e experimentou-se utilizar fita *kapton* para diminuir o contacto da água com o eléctrodo. Contudo, o que se observou foi uma diminuição na intensidade do sinal e a persistência da presença de ruído.

Apesar de num dos ensaios se ter conseguido obter uma curva de viscosidade iónica como seria esperado, fizeram-se várias repetições desse ensaio e conclui-se que, mais uma vez, não existia reprodutibilidade nos resultados.

Face à persistência do comportamento anómalo observado e à falta de reprodutibilidade observada, são possíveis duas hipóteses. Por um lado, o DEA pode não ser apropriado para este tipo de medições envolvendo resinas que curam por policondensação, ou seja, com formação de água, levando ao funcionamento deficiente do eléctrodo. A outra hipótese é o equipamento possuir uma deficiência técnica que necessita de uma reparação pelo fabricante. Não foi possível, infelizmente, esclarecer quais das duas hipóteses é a mais provável.

**Palavras-chave:** cura, DEA, termolaminado de alta pressão (HPL), análise térmica

## Abstract

The monitoring of the cure of a laminate is essential in order to achieve the desired characteristics and to optimize the conditions of its manufacturing process. In this sense, Surforma acquired an DEA that consists of the only thermal analysis instrument that can measure the curing state of a thermoset or composite in real time during the process.

When a sinusoidal voltage is applied, the charge carriers within the sample are forced to move. In this way, positively charged particles migrate to the negative pole and vice versa. The DEA monitors this movement of ions, which is less and less as the material cures. This is because as the thermosetting material cures, more molecules are linked, growing a cross-linked network that increases its viscosity and at the same time restricts the flow of ions, which makes conductivity decrease.

In this dissertation, the curing of kraft paper was monitored using the DEA using three different methods: during pressing in a pilot press, in a furnace and in a laboratory press of a smaller scale. For each test, the ionic viscosity curves resulting from cure monitoring were analyzed and discussed.

In order to implement this equipment, several tests were performed using the DEA.

Tests were started on the pilot press, however it was possible to observe that the ionic viscosity curves present a lot of noise translated by intense and random peaks, this may be related to the high pressure that this press exerts on the sample, which makes it difficult to either the waste water from the paper or the location in the curing reaction. It was also possible to observe that there was no reproducibility between tests.

That said, tests were carried out in a laboratory furnace, in which the pressure exerted on the sample was very low and it was tried to use *kapton* tape to decrease the water contact with the electrode. However, what was observed was a decrease in signal strength and the persistence of noise.

Although in one of the tests it was possible to obtain an ionic viscosity curve as expected, several repetitions of this test were made and it was concluded that, once more, there was no reproducibility in the results.

Given the persistence of the observed abnormal behavior and the lack of observed reproducibility, two hypotheses are possible. The DEA may not be appropriate for this type of measurement involving resins that cure by polycondensation, that is, with water formation, leading to poor electrode functioning. The other hypothesis is that the equipment has a technical deficiency that needs to be repaired by the manufacturer. Unfortunately, it was not possible to clarify which of the two hypotheses is the most likely.

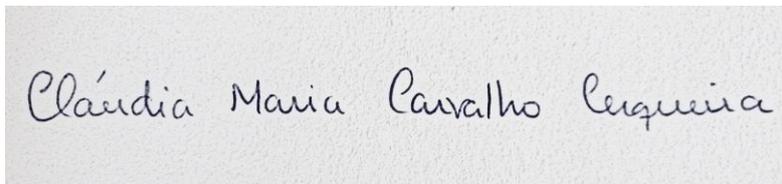
**Keywords:** cure, DEA, high pressure laminate (HPL), thermal analysis

---

## Declaração

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

*Assinar e datar*



Cláudia Maria Carvalho Lequeira

8 de fevereiro de 2021

---

# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto .....	1
1.2	Apresentação da Empresa (opcional) .....	1
1.3	Contributos do(a) autor(a) para o Trabalho.....	2
1.4	Organização da Tese .....	2
<b>2</b>	<b>Contexto e Estado da Arte .....</b>	<b>4</b>
2.1	Termolaminado de alta pressão (HPL) .....	4
2.2	Processo de cura de resinas termoendurecíveis.....	5
2.3	Cura das resinas de impregnação .....	7
2.4	Técnicas de Análise Térmica.....	8
2.5	Análise Dielétrica (DEA) .....	9
2.5.1	Princípio de funcionamento .....	9
2.6	Pontos Críticos durante a cura .....	14
2.7	Monitorização da cura de um termoendurecível com DEA.....	15
2.8	Monitorização da cura num laminado com DEA .....	16
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos .....</b>	<b>20</b>
3.1	Caracterização do papel .....	20
3.1.1	Flow.....	20
3.1.2	Teor de Resina e Teor de Voláteis.....	21
3.1.3	Tempo de Cura .....	21
3.2	Ensaio na prensa piloto .....	22
3.3	Ensaio Laboratoriais.....	23
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão.....</b>	<b>24</b>
4.1	Ensaio na prensa piloto .....	24
4.1.1	Papel <i>kraft</i> não impregnado.....	24
4.1.2	<i>Kraft</i> não impregnado seco na estufa.....	25

4.1.3	Repetição do ciclo de prensagem de folhas de <i>kraft</i> .....	27
4.1.4	<i>Kraft</i> impregnado .....	28
4.1.5	<i>Kraft</i> impregnado seco na estufa .....	29
4.1.6	Comparação entre <i>kraft</i> impregnado e <i>kraft</i> não impregnado .....	31
4.1.7	Influência da temperatura em papel <i>kraft</i> impregnado .....	32
<b>4.2</b>	<b>Ensaio laboratoriais em menor escala .....</b>	<b>33</b>
4.2.1	<i>Kraft</i> impregnado entre placas de aglomerado de partículas de dimensões maiores .....	33
4.2.2	<i>kraft</i> impregnado entre placas de aglomerado de partículas de dimensões menores .....	35
4.2.3	<i>Kraft</i> impregnado entre placas metálicas de maiores dimensões .....	37
4.2.4	<i>Kraft</i> impregnado entre placas metálicas de menores dimensões .....	39
4.2.5	<i>Kraft</i> impregnado na prensa de flow com aglomerado de partículas .....	41
4.2.6	<i>Kraft</i> impregnado na prensa de flow .....	42
4.2.7	<i>Kraft</i> impregnado durante um ensaio de <i>flow</i> .....	43
<b>5</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>45</b>
<b>6</b>	<b>Avaliação do trabalho realizado.....</b>	<b>47</b>
6.1	Objetivos Realizados .....	47
6.2	Outros Trabalhos Realizados.....	47
6.3	Apreciação Final .....	47
<b>7</b>	<b>Referências .....</b>	<b>48</b>

## Índice de Figuras

<i>Figura 1 - Exemplo do build up de um termolamindo. ....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2 - Termogramas TGA e DSC de renisa MF [13]. ....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 3 - DEA 288 Ionic [14]. ....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 4 - Sensor Mini-IDEX 100/35. ....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 5 - a) comportamento de iões e dipolos dentro de um campo elétrico b) resposta a uma tensão aplicada [15]. ....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 6 - Modelo elétrico sob teste entre dois elétrodos [6]. ....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 7 - Fator de perda durante a cura de uma resina epóxi [6]. ....</i>	<i>12</i>
<i>Figura 8 - Comparação entre a evolução da viscosidade iónica e ....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 9 - Pontos Críticos durante a cura de um material [25] ....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 10 - a) Fatores de perda em função do tempo para três temperaturas b) grau de cura em função do tempo a três temperaturas diferentes [27]. ....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 11 - comparação do grau de cura entre o DSC, DEA e Raman a: a) 100 °C b) 80 °C c) 60 °C [27]. ....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 12 - Sinais DEA típicos de uma resina MF aquosa durante a reticulação isotérmica (MF sem agente de cura, temperatura de prensagem de 140 °C) [28]. ....</i>	<i>17</i>
<i>Figura 13 - Sinais DEA típicos (frequência de medição de 10 kHz) de MF impregnados e papéis pré-secos, de forma diferente durante a prensagem isotérmica (MF sem agente de cura, temperatura de prensagem de 100 °C) [28]. ....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 14 - Dependência da temperatura na reticulação de laminados industriais (laminado A, prensa piloto, DEA a 10 kHz) [28]. ....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 15 - Dependência da temperatura na reticulação de laminados industriais (laminado A, prensa de laboratório, DEA a 10 kHz) [28]. ....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 16- Máquina de corte das rodelas para o teste do flow. ....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 17 - Prensa para realizar o teste do flow. ....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 18- Máquina de corte das rodelas para o ensaio de RC e VC. ....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 19 - Estufa. ....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 20- Esquema de montagem das folhas em teste na prensa com os sensores de temperatura e DEA. ....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 21- Esquema de montagem de uma monitorização com DEA. ....</i>	<i>22</i>

<i>Figura 22 - Evolução da viscosidade iônica e temperatura ao longo de uma prensagem para as 5 frequências testadas: a) f= 1Hz; b) f=10 Hz; c) f=100 Hz; d) f= 1 kHz; d) f=10 kHz. ....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 23- Comparação da evolução da viscosidade iônica em papel kraft não impregnado normal e kraft não impregnado e seco na estufa a 140 °C: a) f= 1Hz; b) f=10 Hz; c) f=100 Hz; d) f= 1 kHz; d) f=10 kHz. ....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 24- Evolução da viscosidade iônica e temperatura ao longo da 2ª prensagem para as 5 frequências testadas: a) f= 1Hz; b) f=10 Hz; c) f=100 Hz; d) f= 1 kHz; d) f=10 kHz. ....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 25 - Evolução da viscosidade iônica e temperatura ao longo da prensagem de papel kraft impregnado para as 5 frequências testadas: a) f= 1Hz; b) f=10 Hz; c) f=100 Hz; d) f= 1 kHz; d) f=10 kHz. ....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 26- Comparação da evolução da viscosidade iônica em papel kraft não impregnado normal e kraft não impregnado e seco na estufa a 140 °C: a) f= 1Hz; b) f=10 Hz; c) f=100 Hz; d) f= 1 kHz; d) f=10 kHz. ....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 27- Comparação entre os resultados obtidos dos três ensaios feitos em papel kraft sem resina e os três ensaios feitos em papel kraft impregnado com resina: a) f= 1Hz; b) f=10 Hz; c) f=100 Hz; d) f= 1 kHz; d) f=10 kHz. ....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 28- Evolução da viscosidade iônica ao longo de duas prensagens a temperaturas diferentes (130 °C e 160 °C) : a) f= 1Hz; b) f=10 Hz; c) f=100 Hz; d) f= 1 kHz; d) f=10 kHz. ....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 29- a) placas de aglomerado de partículas utilizadas no exterior da amostra do papel kraft impregnado e b) amostra de papel kraft a ser monitorizado com o sensor do DEA, o sensor de temperatura . ....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 30- evolução da viscosidade iônica em papel kraft impregnado com fita kapton: a) f= 1Hz; b) f=10 Hz; c) f=100 Hz; d) f= 1 kHz; d) f=10 kHz. ....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 31-- amostra de papel kraft entre placas de aglomerado de partículas de pequenas dimensões a ser monitorizado com o sensor do DEA, o sensor de temperatura . ....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 32-- Comparação da evolução da viscosidade iônica em papel kraft impregnado sem fita kapton e papel kraft impregnado com fita kapton: a) f= 1Hz; b) f=10 Hz; c) f=100 Hz; d) f= 1 kHz; d) f=10 kHz. ....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 33 - Esquema de montagem (placa metálica/papel separativo/kraft impregnado). ....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 34- Comparação da evolução da viscosidade iônica em papel kraft impregnado sem fita kapton e papel kraft impregnado com fita kapton: a) f= 1Hz; b) f=10 Hz; c) f=100 Hz; d) f= 1 kHz; d) f=10 kHz. ....</i>	<i>38</i>
<i>Figura 35-- Evolução da viscosidade iônica em papel kraft impregnado sem fita kapton: a) f= 1Hz; b) f=10 Hz; c) f=100 Hz; d) f= 1 kHz; d) f=10 kHz. ....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 36- Esquema de montagem (placa metálica menor/papel separativo/kraft impregnado). ....</i>	<i>40</i>

*Figura 37 - Comparação da evolução da viscosidade iónica em papel kraft impregnado sem fita kapton e papel krat impregnado com fita kapton: a)  $f=1\text{ Hz}$ ; b)  $f=10\text{ Hz}$ ; c)  $f=100\text{ Hz}$ ; d)  $f=1\text{ kHz}$ ; e)  $f=10\text{ kHz}$ . .... 41*

*Figura 38 - Evolução da viscosidade iónica em papel kraft impregnado sem fita kapton e papel krat impregnado com fita kapton na prensa do flow entre palcas de aglomerado de partículas: a)  $f=1\text{ Hz}$ ; b)  $f=10\text{ Hz}$ ; c)  $f=100\text{ Hz}$ ; d)  $f=1\text{ kHz}$ ; e)  $f=10\text{ kHz}$ . .... 42*

*Figura 39 - Evolução da viscosidade iónica em papel kraft impregnado sem fita kapton e papel krat impregnado com fita kapton na prensa do flow: a)  $f=1\text{ Hz}$ ; b)  $f=10\text{ Hz}$ ; c)  $f=100\text{ Hz}$ ; d)  $f=1\text{ kHz}$ ; e)  $f=10\text{ kHz}$ . .... 43*

*Figura 40-- Evolução da viscosidade iónica em papel kraft impregnado sem fita kapton na prensa do flow: a)  $f=1\text{ Hz}$ ; b)  $f=10\text{ Hz}$ ; c)  $f=100\text{ Hz}$ ; d)  $f=1\text{ kHz}$ ; e)  $f=10\text{ kHz}$ . .... 44*

## Índice de Tabelas

*Tabela 1 - Características de um material termoendurecível durante a cura. .... 6*

*Tabela 2 - Propriedades que métodos de análise térmica fornece. .... 8*

## Notação e Glossário

m	Massa	g
T	Temperatura	°C
P	Pressão	bar

### Letras gregas

$\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-14}$	Permitividade do espaço livre	F cm
$\sigma$	Condutividade	ohm <sup>-1</sup> x cm
$\rho = 1/\sigma$	Resistividade ou viscosidade iónica	ohm x cm
$\varepsilon^* = \varepsilon_0(\varepsilon' - i\varepsilon'')$	Permissividade como uma quantidade complexa (F/ cm)	F/cm
$k = \varepsilon' - i\varepsilon''$	Permissividade* relativa ou constante dielétrica (adimensional)	(adimensional)
$\varepsilon' = Re(\varepsilon^*/\varepsilon_0)$	Permissividade* relativa ou constante dielétrica (adimensional)	(adimensional)
$\alpha$	Grau de cura	(adimensional, entre 0 e 1)

### Lista de Siglas

DEA	Dielectric Analysis
DIL	Dilatometry
DMA	Dynamic Mechanical Analysis
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EGA	Evolved Gas Analysis
HFM	Heat Flow Meter
LFA	Laser Flash Technique
STA	Simultaneous Thermal Analysis
TGA	Thermogravimetric Analysis
TMA	Thermomechanical Analysis

# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

O presente trabalho foi desenvolvido no âmbito da Dissertação de Mestrado e foi realizado na Surfoma e consiste na implementação de um método de análise térmica que permite efetuar a caracterização de materiais.

A qualidade consistente de um produto termoendurecível depende de um perfil de cura consistente. Material envelhecido, condições de processamento desviantes ou formulações diferentes podem alterar a curva de cura. Portanto, monitorizar os pontos críticos é uma maneira de identificar problemas de forma rápida e fácil.

Quando a matéria prima, nomeadamente o papel impregnado, chega à Surfoma são feitos ensaios para o controlo de qualidade com o objetivo de verificar se as propriedades estão dentro das especificações da empresa. Essas propriedades consistem no conteúdo de resina (RC%), conteúdo de voláteis (VC%), *flow* (%) e tempo de cura (TC).

Contudo, não existe controlo da cura durante o processo de prensagem. Para o efeito, a Surfoma adquiriu um equipamento de análise dielétrica, DEA (dielectric analysis), uma vez que este permite que se verifique como o material cura em resposta a diferentes formulações, como a reação de cura responde às adições de catalisadores ou aditivos e como a taxa de reação varia em diferentes temperaturas.

Com este trabalho, pretende-se implementar a utilização deste equipamento na monitorização da qualidade dos papéis impregnados e na otimização das condições de produção dos termolaminados.

## 1.2 Apresentação da Empresa (opcional)

A SONAE foi fundada em 1959 na Maia onde tem a sua sede, com o objetivo de produzir laminados de alta pressão e compactos [1].

Em 1971 a SONAE assumiu o controlo de uma fábrica de aglomerados de madeira (Novopan) e também instala a primeira linha de revestimento melamínico em Portugal iniciando-se na produção de componentes para mobiliário e decoração.

Em 1975 inicia-se a produção de resinas melamínicas e fenólicas.

Nos finais dos anos 70 foi um período de expansão da atividade industrial de componentes e de revestimento de aglomerados de madeira.

Em 1982 arrancam as unidades de formaldeídos e de resinas ureicas.

Em 1982 dá se a criação da Sonae - Indústria de Revestimentos, S.A. , cujo capital social é detido na sua totalidade pelo grupo Sonae Indústria, SGPS, S.A., dedica a sua atividade à produção e comercialização de termolaminados decorativos de alta pressão e compactos.

No ano de 1993, inicia-se uma fase de expansão e internacionalização dos negócios do Grupo Sonae Indústria, o que o torna líder do setor de painéis de madeira na Península Ibérica e num dos cinco maiores produtores europeus, abrindo caminho, nos anos subsequentes, para a expansão internacional [1].

Em 2014 nasce a SONAE Arauco que surge da parceria entre a Sonae Indústria e Arauco.

Em 2018, a SONAE INDÚSTRIA lança a sua marca de laminados e compactos, SURFORMA, destinada às indústrias de construção, mobiliário e design de interiores [1].

Em 2020 a Sonae Indústria passou a chamar-se definitivamente SURFORMA.

### **1.3 Contributos do(a) autor(a) para o Trabalho**

Para a Surforma é fundamental conhecer o estado de cura dos materiais utilizados durante o processo de fabrico de termolaminados. Para isso a empresa adquiriu um DEA, que é capaz de fazer o acompanhamento do processo de cura durante o fabrico de produtos comercializados pela empresa.

Numa fase inicial deste projeto fez-se uma pesquisa com o intuito de aprofundar o conhecimento teórico relativo à implementação de um DEA.

Numa fase seguinte foram feitos vários ensaios, utilizando o equipamento, com o objetivo de se perceber qual o seu potencial e de que maneira este equipamento poderia ser útil para a empresa.

### **1.4 Organização da Tese**

A presente dissertação é constituída por seis capítulos, sendo em seguida detalhada a constituição de cada um.

O capítulo 1 refere-se à Introdução e Enquadramento do Projeto, aqui apresenta-se o tema da dissertação e a empresa onde se realiza. É feita uma introdução aos conceitos mais importantes e é ainda identificado e apresentado o problema a explorar no decorrer da dissertação e os seus objetivos principais.

No capítulo 2, Contexto e Estado da Arte, são explicados os conceitos teóricos mais relevantes para o trabalho, como a explicação da cura de termoendurecíveis e o a teoria e princípio de funcionamento do DEA.

Seguidamente, no capítulo 3, são abordados os Materiais e Métodos adotados para realizar os ensaios que são necessários para a implementação do equipamento.

O capítulo 4, Resultados e Discussão, destina-se à descrição mais detalhada dos resultados obtidos dos ensaios efetuados, assim como à análise e discussão dos mesmos.

No capítulo 5 são retiradas conclusões referentes à análise dos resultados do capítulo anterior.

Finalmente, o capítulo 6 é relativo à Avaliação do Projeto, é feita uma reflexão crítica sobre o trabalho realizado ao longo do semestre.

## 2 Contexto e Estado da Arte

### 2.1 Termolaminado de alta pressão (HPL)

Um termolaminado de alta pressão consiste em folhas de fibra de celulose (papel) impregnadas com resinas que curam através da aplicação de pressão e calor. A impregnação consiste num processo de saturação completa do papel seco com uma resina líquida.

A camada superior é impregnada com resina melamínica. Esse papel apresenta uma cor decorativa ou um desenho impresso. As camadas centrais são impregnadas com resinas fenólicas ou melamínicas [2].

A resina melamínica é produzida a partir de uma reação química entre a melamina e aldeídos, normalmente formaldeído, e é classificada como aminoplástica. O endurecimento total por meio da policondensação transforma essas resinas em polímeros termoendurecíveis. A cura das resinas melamínicas permite obter revestimentos transparentes, resistentes à luz e rígidos. Assim, papéis impregnados com este tipo de resinas são ideais para as camadas da superfície de um HPL [3].

As resinas fenólicas são produzidas a partir de fenóis e aldeídos através da policondensação. Após a prensagem, as resinas fenólicas produzem um termoendurecível relativamente elástico juntamente quando impregnadas em papel *kraft*. A aplicação de calor (temperaturas acima dos 120 °C) e pressão elevada, pelo menos 5 MPa, causa a fluidez da resina, que posteriormente cura, tornando as camadas de papel num material homogéneo. Este processo cria um material com uma superfície impermeável e uma massa volúmica aparente de 1,35 g/cm<sup>3</sup> [3].

O papel *kraft* é impregnado com resina fenólica, que apresenta uma tonalidade amarelada, como este papel não é, geralmente, branqueado só pode ser usado nas camadas internas do HPL. O *kraft* tem uma elevada gramagem, que varia entre 80 g/m<sup>2</sup> e 130 g/m<sup>2</sup> e uma forte capacidade de adsorção para resinas de impregnação.

O papel decorativo pode ter uma gramagem entre 50 g/m<sup>2</sup> e 160 g/m<sup>2</sup>, é constituído por fibra de celulose de alta qualidade e é usado para a camada superior HPL. Este papel é branqueado para que possa ser tingido ou impresso, por exemplo para padrões de madeira, pedra ou padrões personalizados [4].

Por vezes é usado um papel *overlay* na camada superior do HPL. Este é um papel transparente branqueado, com elevada capacidade de absorção de resina. É utilizado para proteger papéis decorativos impressos ou tingidos e melhora a resistência à abrasão [5].

Na Figura 1 está representado as várias camadas de um laminado.

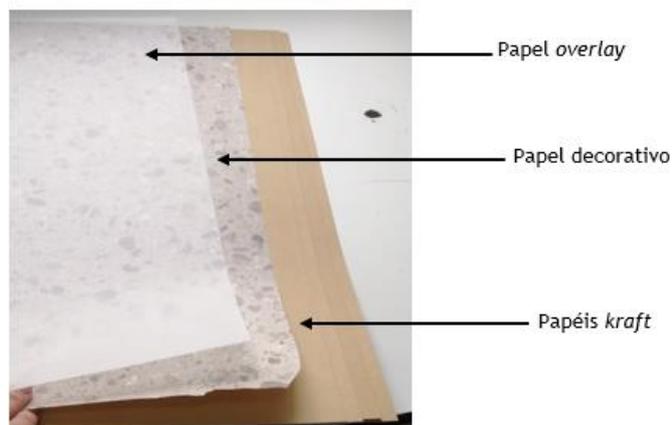


Figura 1 - Exemplo do build up de um termolamindo.

## 2.2 Processo de cura de resinas termoendurecíveis

Os materiais termoendurecíveis são uma classe importante de materiais usados para adesivos, revestimentos e compósitos, que incluem epóxis, (poli) uretanos, acrílicos, fenólicos, ésteres de vinil, silicones e muitos outros compostos. À medida que o material termoendurecível cura, mais as moléculas se ligam, crescendo uma rede reticulada que aumenta a sua viscosidade e ao mesmo tempo restringe o fluxo de iões, que por sua vez diminui a condutividade [6].

Termoendurecíveis não curados, são compostos de pequenas moléculas chamadas monómeros.

Com a aplicação de um catalisador, endurecedor ou energia, como calor ou luz, esses monómeros reagem e ligam-se covalentemente uns aos outros para formar cadeias cada vez mais longas chamadas polímeros.

Através do processo de reticulação, forma-se uma rede ramificada. A reticulação limita o movimento das cadeias de polímero e a viscosidade do termoendurecível aumenta rapidamente [7].

Num determinado momento, a rede torna-se essencialmente uma única molécula com infinito peso molecular, e o momento de seu aparecimento é chamado de gelificação ou ponto de gel, o material muda de um líquido viscoso que pode fluir para um gel ou borracha que não flui.

Após a gelificação o termoendurecível fica um sólido e depois de totalmente curado.

Na Tabela 1 estão representadas as características químicas, físicas e elétricas dos quatro estágios presentes na cura de um material termoendurecível [6]:

Tabela 1 - Características de um material termoendurecível durante a cura.

	Antes da cura	Início da cura	Ponto de Gel	Fim da cura
Química	<ul style="list-style-type: none"> <li>- monómeros não reagiram;</li> <li>- peso molecular baixo;</li> <li>- grau de cura (<math>\alpha</math>) = 0;</li> <li>- não se forma uma rede polimérica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- monómeros começam a reagir e alongamento das cadeias moleculares;</li> <li>- peso molecular aumenta;</li> <li>- grau de cura (<math>\alpha</math>) aumenta;</li> <li>- começo da formação de uma rede polimérica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- monómeros reagem e há um alongamento e ramificação das cadeias moleculares;</li> <li>- aumento do peso molecular;</li> <li>- aumento do Grau de cura (<math>\alpha</math>);</li> <li>- formação de uma rede polimérica infinita</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- reação aproxima-se do final;</li> <li>- alongamento e ramificação de cadeias moleculares;</li> <li>- grau de cura aproxima-se do máximo para a temperatura de cura;</li> <li>- rede polimérica aproxima-se da extensão máxima</li> </ul>
Física	<ul style="list-style-type: none"> <li>- fluidez medida pela viscosidade;</li> <li>- viscosidade no mínimo;</li> <li>- temperatura de transição vítrea baixa;</li> <li>- alto coeficiente de difusividade;</li> <li>- alta rotação dos dipolos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- fluidez medida pela viscosidade;</li> <li>- aumento da viscosidade;</li> <li>- aumento da temperatura da transição vítrea;</li> <li>- diminuição do coeficiente de difusividade;</li> <li>- diminuição da mobilidade dos iões livres;</li> <li>- redução da rotação do dipolo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- a viscosidade aumenta rapidamente até o infinito;</li> <li>- aumento da temperatura da transição vítrea;</li> <li>- diminuição do coeficiente de difusividade;</li> <li>- diminuição da mobilidade dos iões livres;</li> <li>- redução da rotação do dipolo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- temperatura de transição vítrea atinge o máximo;</li> <li>- pouco espaço livre entre moléculas;</li> <li>- Diminuição do coeficiente de difusão;</li> <li>- diminuição da mobilidade dos iões</li> </ul>
Elétrica	<ul style="list-style-type: none"> <li>- máximo da condutividade (mínimo da resistividade);</li> <li>- máximo da constante dielétrica</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- condutividade diminui (resistividade aumenta);</li> <li>- Constante dielétrica diminui</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- condutividade diminui (resistividade aumenta);</li> <li>- constante dielétrica diminui;</li> <li>- não há mudança repentina nas propriedades elétricas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- condutividade alcança o mínimo (resistividade alcança o máximo);</li> <li>- constante dielétrica alcança o mínimo</li> </ul>

## 2.3 Cura das resinas de impregnação

A reação de cura de uma resina PF pode ser vista como uma transformação de moléculas de tamanhos diferentes numa rede reticulada com uma alta massa molar [8].

A taxa de reação depende de vários fatores como a massa molar, a massa molecular da resina, as estruturas moleculares e a razão molar P/F, bem como a adição de catalisadores e aditivos. As resinas alcalinas PF podem endurecer mesmo sem qualquer adição adicional de formaldeído dado que estas contêm grupos reativos livres de metanol em número suficiente para ocorrer esse endurecimento [8].

Pizzi e Stephanou [9] investigaram como o pH de uma resina PF alcalina pode influenciar o tempo de gel e conclui-se que na região de valores de pH muito altos (acima de 10) houve um aumento do tempo de gel.

A aceleração da reação de cura é possível pelo aumento do grau de condensação durante o processo de síntese, bem como a adição de um carbonato de propileno, no entanto, o mecanismo associado a este ainda não é muito claro [8] [9].

A cura de uma resina de impregnação melaminia-formaldeído (MF) foi estudada por DSC e TGA (Figura 2). A curva resultante da monitorização pelo DSC exhibe dois picos exotérmicos que evidenciam um processo de cura em duas fases. A primeira etapa pode ser explicada pela reação inversa dos grupos metanol e melamina e ocorre na faixa de temperatura de 140-160 °C e a segunda etapa deve-se à reação de reticulação e ocorre quando a temperatura é superior a 160 °C.

Relativamente ao gráfico fornecido pelo TGA podem-se definir quatro faixas de temperatura onde há perdas de massa, de 100 a 180 °C, 180 a 350 °C, 350 a 390 °C e 390 a 600 °C. Na comparação dos dois métodos confirmar-se que existem um processo com duas etapas de reação de cura, uma vez que o DSC e TGA exibem dois picos na mesma região de temperaturas. O primeiro pico a 160 °C que corresponde à perda de peso devido à eliminação de formaldeído pela reação inversa da resina MF, e o segundo pico corresponde à eliminação de água devido ao reação de condensação.

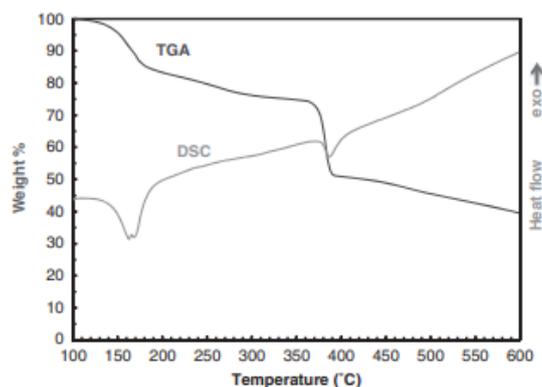


Figura 2 - Termogramas TGA e DSC de resina MF [13].

## 2.4 Técnicas de Análise Térmica

Durante a produção, o processamento e aplicação, todo o tipo de materiais é submetido a mudanças estruturais dependentes da temperatura. Desta forma, hoje em dia, a análise térmica para a caracterização de materiais é frequentemente utilizada tanto na área de investigação, como na indústria [14].

As técnicas de análise térmica fornecem conhecimento sobre as propriedades térmicas de materiais e produtos poliméricos e é possível obter informação sobre o seu processamento e relacionar amostras específicas com amostras de referência. Posto isto, a análise térmica torna-se também muito útil para o controle e garantia de qualidade.

Na investigação e desenvolvimento de novos materiais, a análise térmica é também uma ferramenta indispensável na pesquisa de uma ampla gama de propriedades [14].

Na Tabela 2 [14] apresenta-se um conjunto de métodos de análise térmica, utilizados para efetuar testes a polímeros, numa vasta gama de aplicações.

*Tabela 2 - Propriedades que métodos de análise térmica fornece.*

Propriedades	Métodos de análise térmica
Capacidade calorífica mássica	DSC
Transições térmicas	DSC, DIL, TMA, LFA
Fusão, cristalização e entalpias de reação	DSC
Temperaturas de transição vítrea	DSC, TMA, DMA, DEA, LFA
Grau de cristalização	DSC
Estabilidade térmica	TGA, STA
Temperatura de indução de oxidação/Temperatura de início de oxidação	DSC
Comportamento Viscoelástico	DMA, TMA
Módulo de Young	DMA, TMA
Cinética de reação	DSC, TGA, DIL, TMA, DEA
Análise composicional	DSC, TGA, EGA
Coeficiente de expansão térmica	DIL, TMA, DMA
Teor de cargas	TGA, STA
Condutividade/difusividade térmica	LFA, HFM

## 2.5 Análise Dielétrica (DEA)

O equipamento a ser implementado na SURFORMA<sup>®</sup> é o DEA (análise dielétrica). Este é o único instrumento de análise térmica que consegue medir o estado de cura de um termoendurecível ou compósito em tempo real durante o processo. Na Figura 3 encontra-se representado o DEA em questão, da marca Netzsch [6][14].



Figura 3 - DEA 288 Ionic [14].

### 2.5.1 Princípio de funcionamento

Num teste típico, a amostra é colocada em contato com dois elétrodos, o sensor dielétrico (Figura 4) [14].



Figura 4 - Sensor Mini-IDEX  
100/35.

Quando uma tensão sinusoidal é aplicada, os portadores de carga dentro da amostra são forçados a mover-se. Desta forma, partículas carregadas positivamente migram para o polo negativo e vice-versa (Figura 5a), deste movimento resulta uma corrente sinusoidal desfasada relativamente à tensão aplicada (Figura 5b) [15].

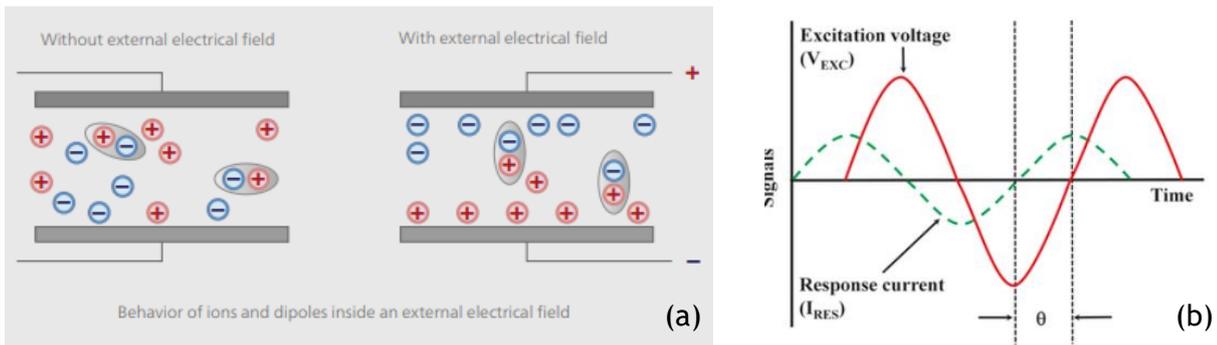


Figura 5 - a) comportamento de íons e dipolos dentro de um campo elétrico b) resposta a uma tensão aplicada [15].

O DEA acompanha o estado de cura do material medindo as suas propriedades elétricas, nomeadamente, a condutância ( $G$ ) e capacitância ( $C$ ). O modelo elétrico sob teste entre dois eletrodos pode ser mostrado na Figura 6 [6].

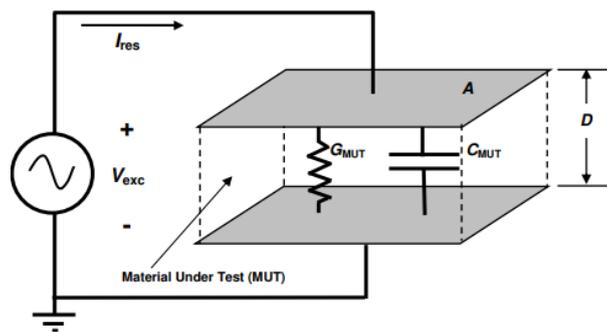


Figura 6 - Modelo elétrico sob teste entre dois eletrodos [6].

Para que estas propriedades se tornem independentes da geometria, é necessário multiplicar a condutividade e a capacitância pela razão entre a distância entre dois eletrodos ( $D$ ) e a área do eletrodo ( $A$ ), dando origem à condutividade ( $\sigma$ ) e permitividade ( $\epsilon$ ). Tal é possível ser verificado através das Equações 2.1 e 2.2 [16][17].

$$\sigma = G \frac{D}{A} \tag{2.1}$$

$$\epsilon = C \frac{D}{A} \tag{2.2}$$

A condutividade ( $\sigma$ ) tem duas componentes, uma que se encontra associada ao fluxo de íons e é independente da frequência de oscilação do campo elétrico aplicado ( $\sigma_{DC}$ ) e outra relacionada com a rotação (alinhamento) dos dipolos estacionários e é dependente da frequência ( $\sigma_{AC}$ ).

Estas componentes atuam como elementos elétricos em paralelo e da soma resulta a medição da condutividade total, como se verifica através da Equação 2.3 [16][17].

$$\sigma = \sigma_{DC} + \sigma_{AC} \quad (2.3)$$

A resistividade ( $\rho$ ) é o inverso da condutividade (Equação 2.4):

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (2.4)$$

Assim como a condutividade, a resistividade apresenta uma componente independente da frequência ( $\rho_{DC}$ ) e outra dependente ( $\rho_{AC}$ ) [18].

A resistividade DC,  $\rho_{DC}$ , tem particular interesse para a monitorização da cura, dado que está relacionada com a viscosidade mecânica de um fluido. A densidade de reticulação, que é uma medida do estado de cura, afeta a viscosidade mecânica e o movimento dos iões e, portanto, influencia a  $\rho_{DC}$ .

O termo viscosidade iónica foi criado para enfatizar a relação entre viscosidade mecânica e  $\rho_{DC}$ . A viscosidade iónica ( $IV$ ) é definida como (Equação 2.5):

$$IV = \rho_{DC} = \frac{1}{\sigma_{DC}} \quad (2.5)$$

A partir da mudança de amplitude e mudança de fase podem ser obtidas as propriedades dielétricas, a permitividade,  $\epsilon'$ , e o fator de perda,  $\epsilon''$  [18].

A permitividade complexa pode ser obtida a partir da seguinte equação:

$$\epsilon^* = \epsilon' - \epsilon'' \quad (2.6)$$

$\epsilon'$  está relacionado com a capacidade de armazenamento reversível de energia elétrica, através do alinhamento de dipolos relativamente ao campo elétrico, portanto o seu estudo não tem interesse para a monitorização da cura, enquanto que  $\epsilon''$  está relacionado com a dissipação irreversível da energia elétrica fornecida, resultante do fluxo de iões e da relaxação dos dipolos estacionários [16][17].

O fator de perda,  $\epsilon''$ , é uma medida de perda ou dissipação de energia eletromagnética por calor e é dado por:

$$\epsilon'' = \frac{\sigma}{(\omega \epsilon_0)} = \frac{\sigma_{DC} + \sigma_{AC}}{(\omega \epsilon_0)} \quad (2.7)$$

Onde,  $\epsilon_0$ , é a constante dielétrica ou permitividade elétrica no vazio e igual a  $8,85 \times 10^{-14}$  F/cm.

Durante a cura,  $\sigma_{DC}$ , tende a dominar o período inicial, quando o material é mais condutivo e, pode também ser dominante ao longo da cura a baixas frequências. Durante esse tempo o fator de perda pode ser aproximado a :

$$\varepsilon'' \cong \frac{\sigma_{DC}}{(\omega \varepsilon_0)} \quad (2.8)$$

Neste caso, o fator de perda é inversamente proporcional à frequência. Através desta relação pode se identificar quando a  $\sigma_{DC}$  domina a resposta dielétrica e indicar o estado de cura [18].

Durante a última parte da cura a condutividade depende da frequência, devido aos dipólos pode dominar a resposta, especialmente a frequências mais altas. É importante estes tempos e frequências para evitar erros na interpretação dos resultados [19][20].

A monitorização da cura dielétrica é, geralmente, feita com multiplas frequências. As curvas do fator de perda podem revelar quando a condutividade dependente da frequência dominam a resposta [1].

A Figura 7 mostra a monitorização dielétrica durante a cura de uma resina epóxi.

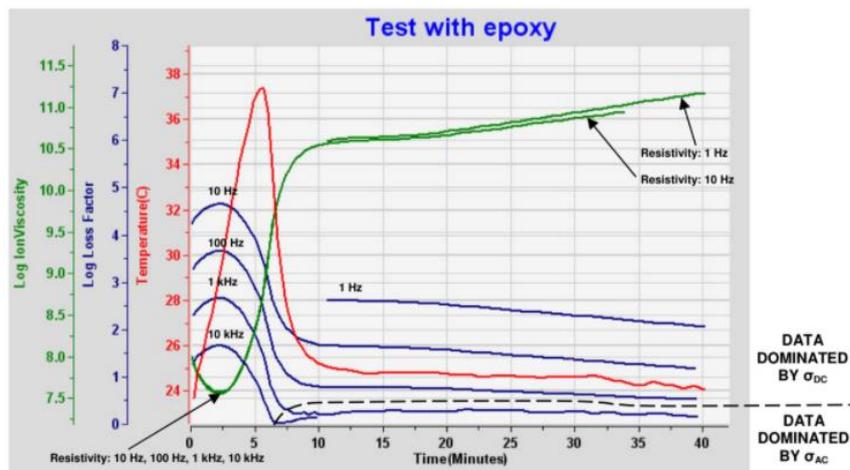


Figura 7 - Fator de perda durante a cura de uma resina epóxi [6].

Na parte inicial da cura, o fator de perda para 10Hz, 100 Hz, 1 kHz e 10 kHz é inversamente proporcional à frequência, enquanto que na segunda parte apenas o fator de perda para as frequências de 1 Hz, 10 Hz e 100 Hz é inversamente proporcional à frequência.

Quando  $\sigma_{DC}$  domina, a resistividade (ou viscosidade iónica) também é, em grande parte, independente de frequência [22].

Medindo a mudança no fator de perda dielétrica,  $\varepsilon''$ , que contribui principalmente para condutividade iónica a baixas frequências, pode ser calculado o grau de cura ( $\alpha$ ) dos materiais, como se mostra na equação 2.9:

$$\alpha(t) = \frac{\log(\varepsilon_0'') - \log(\varepsilon_t'')}{\log(\varepsilon_0'') - \log(\varepsilon_\infty'')} \quad (2.9)$$

Onde  $\varepsilon_\infty''$  é o fator de perdas no infinito,  $\varepsilon_t''$  corresponde ao fator de perda no tempo  $t$  e  $\varepsilon_0''$  é o fator de perda no início [23].

Durante a cura, a viscosidade iônica, normalmente, aumenta proporcionalmente à viscosidade mecânica até que divergem a partir do ponto de gel. Depois da viscosidade mecânica se tornar infinita, a reação de cura continua e origina uma crescente rede polimérica que apresenta maior resistência ao fluxo de iões à medida que o material cura. Consequentemente, a viscosidade iônica (VI) pode ser usada para determinar o estado de cura [24].

A cura de um termoendurecível ocorre devido à formação de uma rede polimérica proveniente da reticulação de monómeros. Geralmente, esta reação é exotérmica, i.e gera calor, e pode necessitar de ser promovida pelo calor de uma prensa ou forno.

A Figura 8 ilustra a relação entre a viscosidade iônica e a viscosidade mecânica durante a cura de um termoendurecível assim como a rampa de aquecimento da amostra e a temperatura constante [24].

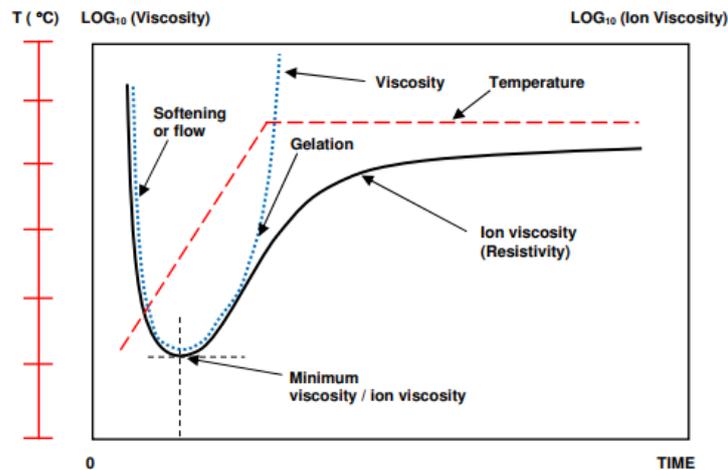


Figura 8 - Comparação entre a evolução da viscosidade iônica e viscosidade mecânica durante a cura [24]

Normalmente, no início do processo de cura é imposto um aumento de temperatura até à temperatura desejada e quando é atingida essa temperatura o sistema mantém-se isotérmico, o material responde tornando-se menos rígido, levando à diminuição da viscosidade mecânica. A resistividade também diminui à medida que os iões móveis oferecem menos resistência ao movimento dos iões. A viscosidade mecânica atinge um mínimo (declive igual a zero). A resistividade também atinge um mínimo e, em seguida, aumenta devido ao crescimento da rede polimérica, que apresenta um impedimento cada vez maior ao fluxo de iões. Num

determinado momento, a reação de cura começa a dominar o sistema e tanto a viscosidade como a resistividade começam a aumentar. A gelificação é o início da formação de uma rede polimérica infinita, a partir desse momento a viscosidade mecânica aumenta rapidamente, até que tende para infinito. Neste ponto, a resistividade deixa de ser proporcional à viscosidade e continua a mudar, mas cada vez mais lentamente, aproximando-se de um limite no final da cura que é definido pelo utilizador [24][25].

A proporcionalidade entre a viscosidade iónica e a viscosidade provou ser útil na cura de um termoendurecível. Saber quando um material atingiu o mínimo de viscosidade, por exemplo, permite a aplicação ideal de pressão para comprimir um laminado ou para extrair bolhas de ar de uma peça moldada [24][25].

Mesmo depois da viscosidade iónica divergir da viscosidade, esta continua a indicar o estado de cura até que a polimerização pare [24][25].

## 2.6 Pontos Críticos durante a cura

Conforme demonstrado na Figura 9, a curva dielétrica é caracterizada por quatro pontos críticos:

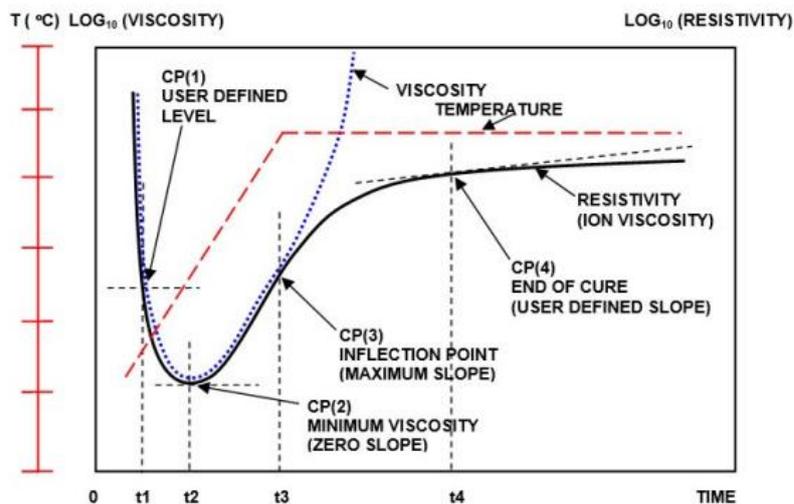


Figura 9 - Pontos Críticos durante a cura de um material [25]

**CP(1)** -Um nível de viscosidade iónica definido pelo operador, que pode identificar o início de fluxo de material no início da cura [25].

**CP(2)**- Viscosidade mínima iónica que normalmente também corresponde à viscosidade mecânica mínima. Este ponto crítico indica o momento em que a aceleração da reação de reticulação domina o comportamento do sistema [25].

**CP(3)**- Ponto de inflexão que identifica quando a reação de reticulação começa a ficar mais lenta. O CP (3) é frequentemente usado como um sinalizador que pode ser associado à gelificação [25].

CP(4)- Um declive definido pelo operador que pode definir o fim da cura. A inclinação decrescente corresponde à taxa de reação decrescente. Observa-se que a monitorização de cura dielétrica continua a revelar mudanças no material em evolução, além do ponto em que a medição mecânica tende para infinito [25].

## 2.7 Monitorização da cura de um termoendurecível com DEA

São usados vários métodos para caracterizar a reação de cura e monitorizar o processo de cura de termoendurecíveis, os mais frequentemente utilizados são o DSC e o DMA, estes métodos, no entanto não podem ser usados na monitorização da cura durante o processo de fabrico, uma vez que só podem ser utilizados em ensaios laboratoriais em condições ideais.

Contudo, estes métodos conseguem fornecer informações úteis como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), o início da cura, o calor libertado pela cura, a taxa máxima de cura, a conclusão da cura e a grau de cura [26][27].

Por isso, muitas vezes, os resultados obtidos com a análise dielétrica, em condições isotérmicas são comparados com outros métodos utilizados para o mesmo efeito. É importante que as informações obtidas de cada método de cura levem ao mesmo resultado ou a resultados semelhantes, para que seja possível investigar a possibilidade de monitorização a cura durante o processo de fabrico [26][27].

Se for observada uma concordância entre os resultados de todos os métodos utilizados conclui-se que há um grande potencial para a utilização destes métodos para o acompanhamento da cura. [27]

As figuras 10a e 10b mostram, através da monitorização com o DEA da cura de uma resina termoendurecível, a evolução do fator de perda e o grau de cura ao longo do tempo.

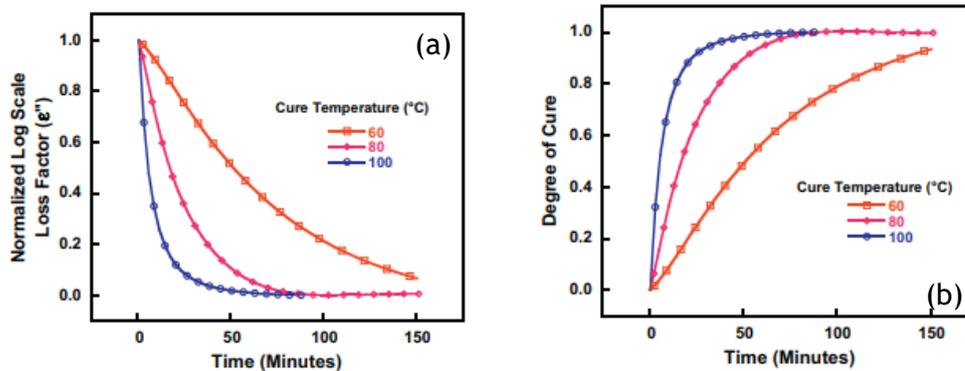


Figura 10 - a) Fatores de perda em função do tempo para três temperaturas b) grau de cura em função do tempo a três temperaturas diferentes [27].

Da Figura 10a pode concluir-se que o fator de perda diminui com o tempo de cura, sendo que, a diminuição do fator de perda ocorre mais rapidamente a temperaturas de cura mais altas [27].

O grau de cura aumenta com tempo assim como com a temperatura de cura, para além disso, a temperaturas mais elevadas o grau de cura aumenta mais rapidamente como se pode observar na Figura 10b [27].

Para que a monitorização durante o processo seja válida, os resultados da monitorização feita com espectroscopia Raman e o DEA devem fornecer as mesmas observações ou muito semelhantes às observações obtidas com o DSC [27].

Portanto, a evolução de cura do DEA foi comparada ao grau de cura de uma resina termoendurecível obtida pelo DSC e pela espectroscopia de Raman para três temperaturas diferentes:  $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , como mostrados nas Figura 11a, 11b, 11c, respetivamente.

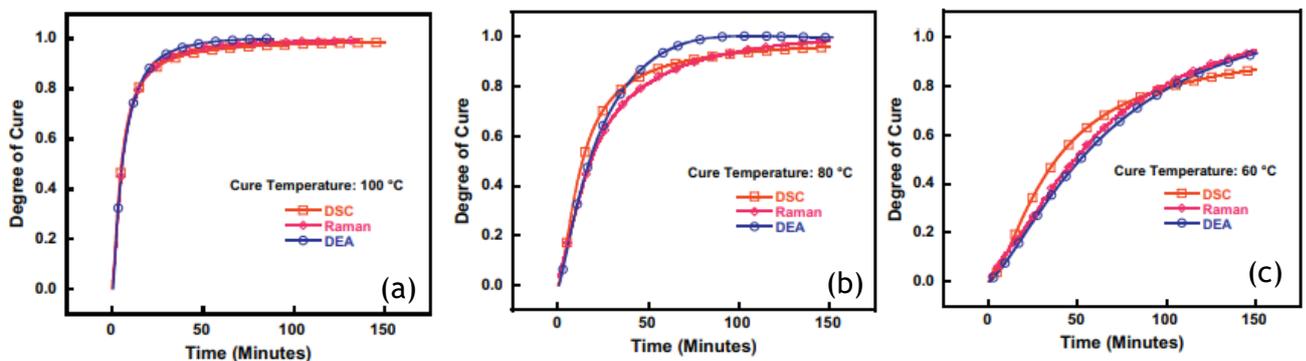


Figura 11 - comparação do grau de cura entre o DSC, DEA e Raman a: a)  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  b)  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  c)  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  [27].

Pela Figura 11 mostra-se que em temperaturas mais elevadas ( $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), o DEA geralmente apresenta um maior grau de cura em determinados tempos de cura.

Como cada técnica observa e mede um fenómeno diferente, por isso não se esperava que os resultados fossem exatamente os mesmos. No entanto, conforme ilustrado, os três métodos oferecem uma boa concordância entre si no grau de cura e, portanto, confirma o possível uso do DEA para a monitorização da cura em tempo real durante o processo [27].

## 2.8 Monitorização da cura num laminado com DEA

Para a produção da maioria dos laminados são usadas combinações de resinas termoendurecíveis aminoplástica e fenólicas. O grau de cura das mesmas é um fator chave para a qualidade dos laminados e para que seja otimizado é necessário otimizar o processo de prensagem. Para isso, e análise dielétrica (DEA) pode ser uma forma de acompanhar o monitoramento da cura dessas resinas durante o processo de prensagem de um laminado [28].

Na Figura 12 está representado uma curva típica do aumento do logaritmo da viscosidade iônica durante a reticulação de um adesivo MF. A resina foi colocada entre duas folhas de madeira. A viscosidade iônica foi medida por um sensor fixo entre duas folhas de madeira enquanto são prensadas. A temperatura final é atingida ao fim de 2 min, neste intervalo de tempo a viscosidade iônica diminui devido à fusão e difusão. Durante a fase em que a temperatura se mantém constante o aumento da viscosidade iônica é causado pelas reações de reticulação relacionadas com a cura de resinas aquosas termoendurecíveis. Além disso, a liberação de água causada pelo calor fornecido pela prensa e pela reação de cura influencia a medição. A Figura 12 mostra os resultados do DEA de dois papéis impregnados de MF pré-secos de maneira diferente, durante a prensagem a quente [28].

A secagem mais longa resulta em menor teor de água e um maior grau de pré-cura, de modo que os valores iniciais do logaritmo da viscosidade iônica são superiores.

Geralmente, a inclinação do aumento da viscosidade iônica corresponde às taxas de cura e secagem e é inversamente proporcional ao grau de pré-cura e pré-secagem. Neste caso, o aumento da viscosidade iônica, a 140 °C, é causado, principalmente, pela reticulação.

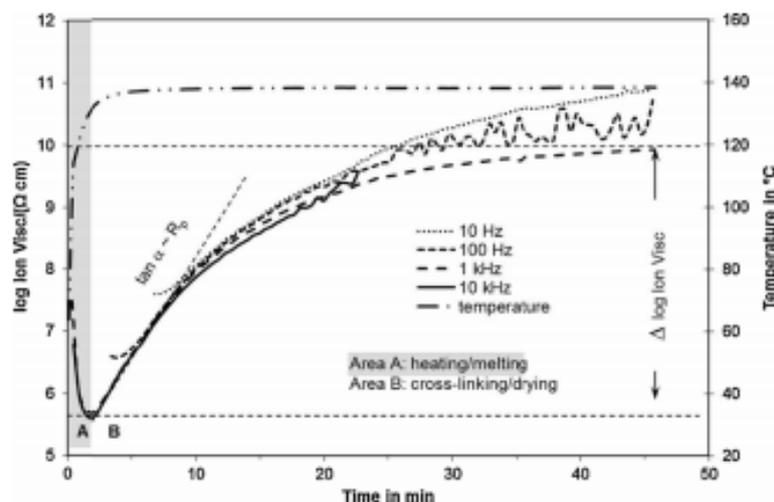


Figura 12 - Sinais DEA típicos de uma resina MF aquosa durante a reticulação isotérmica (MF sem agente de cura, temperatura de prensagem de 140 °C) [28].

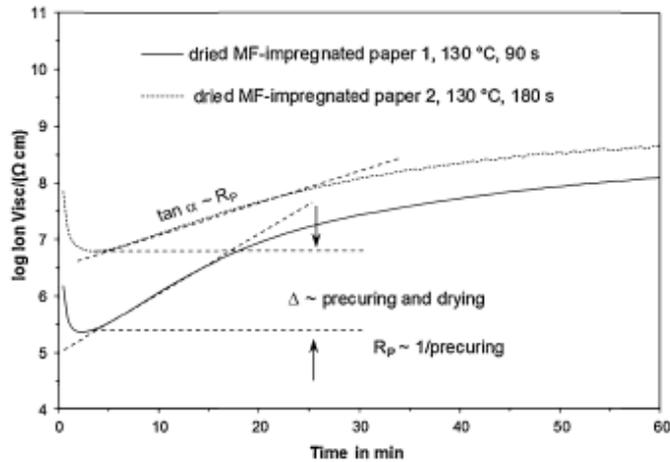


Figura 13 - Sinais DEA típicos (frequência de medição de 10 kHz) de MF impregnados e papéis pré-secos, de forma diferente durante a prensagem isotérmica (MF sem agente de cura, temperatura de prensagem de 100 °C) [28].

A dependência da temperatura no desenvolvimento da viscosidade iônica de laminados de baixa pressão impregnados com resina MF (conhecidos como papel melamínico), detetados pelo DEA numa prensa de laboratório e numa prensa piloto é mostrada nas Figuras 14 e 15, respetivamente. Os ensaios foram realizados com o sensor colocado entre o prato da prensa e o papel melamínico. Experimentaram colocar o sensor entre o papel e o aglomerado, isto é, prato da prensa/papel MF/sensor/aglomerado de partículas, mas não era reproduzível e a subida da viscosidade iônica era atrasada em relação a um segundo esquema de montagem que foi o que passaram a utilizar que consistiu em: prato da prensa/sensor/papel MF/aglomerado de partículas. De acordo com os resultados apresentados conclui-se que a taxa de cura aumenta consistentemente com temperaturas de prensagem mais altas (Figura 14) [28].

No ensaio realizado na prensa à escala piloto, em que o esquema de montagem é feito com um aglomerado de partículas com um papel *underlay* por cima seguido de um papel decorativo (Figura 15), os resultados mostraram um comportamento ligeiramente diferente. Observaram um aumento mais lento da viscosidade iônica para as temperaturas de 150 °C e 165 °C.

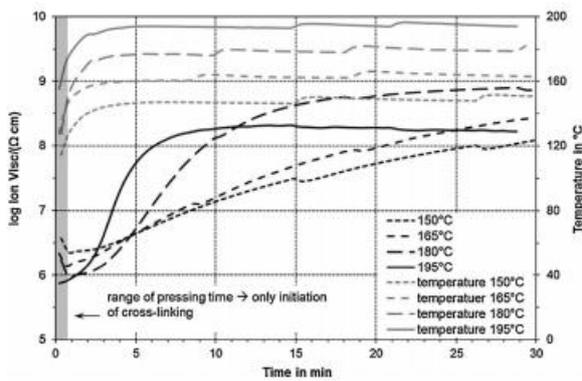


Figura 14 - Dependência da temperatura na reticulação de laminados industriais (laminado A, prensa piloto, DEA a 10 kHz) [28].

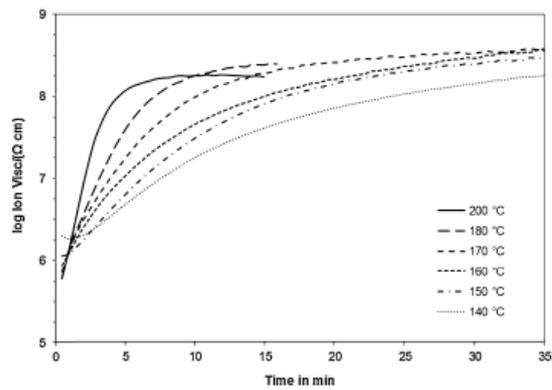


Figura 15 - Dependência da temperatura na reticulação de laminados industriais (laminado A, prensa de laboratório, DEA a 10 kHz) [28].

Para materiais processados em grande escala pode ser possível correlacionar diretamente os valores de viscosidade iônica com as propriedades finais do produto para construir uma calibração eficiente da monitorização [28].

## 3 Materiais e Métodos

Este capítulo apresenta uma descrição dos materiais e procedimentos experimentais adotados para a implementação do DEA na empresa.

Para os ensaios experimentais fez-se testes em papel *kraft*, com uma gramagem de 155 g/m<sup>2</sup> existente na SURFORMA impregnado com resina fenol-formaldeído, uma vez- que esta é menos reativa e assim seria melhor para observar as curvas fornecidas pelo equipamento.

### 3.1 Caracterização do papel

Todos os papéis utilizados na Surforma devem possuir certas propriedades dentro das especificações da empresa. Essas propriedades consistem no teor de resina (RC), teor de voláteis (VC), *flow* e tempo de cura (TC).

#### 3.1.1 Flow

Relativamente ao teste de *flow*, que indica a capacidade da resina fluir no papel, é necessário fazer-se um corte de pequenas rodela de papel com tamanho já pré-definido para se fazer o ensaio, o número de rodela pequenas necessárias depende da gramagem do papel e do tipo de referência. Após o corte das rodela com máquina de corte (Figura 16) e sua pesagem, colocou-se as mesmas sobre os pratos da prensa de *flow* (Figura 17), tendo o cuidado de as sobrepor completamente, e procedeu-se à sua prensagem durante 5 minutos. Findo esse tempo, e com o auxílio de um X-ato, retirou-se o excesso de resina que fluiu para fora do papel e pesa-se a patela obtida, calculando de seguida o *flow* (%):

$$flow (\%) = \frac{m_{inicial,rodela} - m_{após\ prensagem}}{m_{inicial,rodela}} \times 100 \quad (3.1)$$



Figura 16- Máquina de corte das rodela para o teste do *flow*.



Figura 17 - Prensa para realizar o teste do *flow*.

### 3.1.2 Teor de Resina e Teor de Voláteis

Para se obter o teor de resina (RC) e o teor de voláteis (VC) presentes no papel impregnado após o corte (Figura X), procedeu-se à pesagem da rodela de papel impregnado para ensaio de VC% e, obtido este valor, calculou-se o RC% do papel, sabendo a gramagem do papel em teste:

$$RC\% = \frac{m_{inicial} - m_{papel\ seco}}{m_{inicial}} \times 100 \quad (3.2)$$

De seguida, colocou-se esta rodela na estufa a 160°C durante 5 minutos, findo esse tempo voltou-se a pesar a rodela e calculamos o VC% pela equação seguinte:

$$VC\% = \frac{m_{inicial} - m_{após\ estufa}}{m_{inicial}} \times 100 \quad (3.3)$$



Figura 18- Máquina de corte das rodelas para o ensaio de RC e VC.



Figura 19 - Estufa.

### 3.1.3 Tempo de Cura

Os ensaios para se conhecer o tempo de cura não foram realizados, uma vez que o aparelho disponibilizado para tal estava com uma avaria. O tempo de cura corresponde e ao tempo que a resina impregnada no papel demora a curar totalmente. Este teste é efectuado no equipamento Werzalit da Julabo. O papel é imerso em óleo de silicone a 140 °C durante um certo período de tempo (dependendo do tipo de papel) enquanto o equipamento faz a medição

da dureza ao longo do tempo. O tempo de cura corresponde ao tempo em que a dureza é 95% da dureza máxima.

### 3.2 Ensaio na prensa piloto

Começou-se por fazer os ensaios com o DEA (Figura 3) prensando folhas de papel *kraft* numa prensa piloto existente na fábrica da SURFORMA. Prensou-se 9 folhas de papel *kraft* impregnado 50 x 50 cm entre 8 folhas de papel seco, isto é, que não contêm resina impregnada, e cujo a função é uniformizar a temperatura fornecida pela prensa por toda a amostra. Com o objetivo de proteger os pratos da prensa, colocou-se papel separativo entre os pratos e o papel seco.

Para ser feita a monitorização da cura colou-se sensor do DEA (Figura 4) num extremo da folha e para ser feito o acompanhamento da temperatura real da amostra colou-se um sensor de temperatura no outro extremo da amostra, como se pode ver na Figura 20, ambos estavam ligados a uma caixa adaptadora (Figura 21) que por sua vez estava conectada ao DEA. A aquisição de dados é feita a partir de um computador que estava ligado ao DEA.

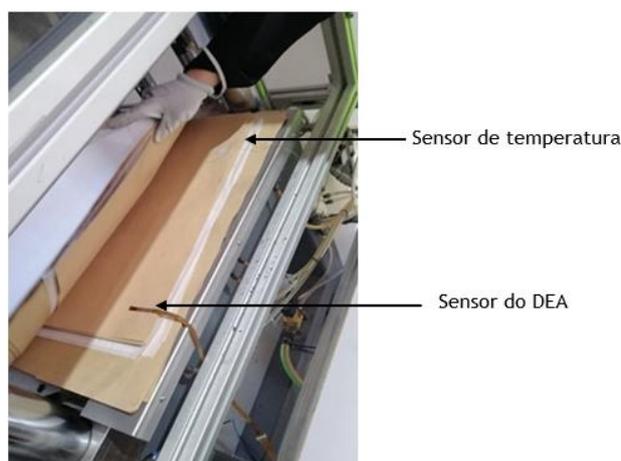


Figura 20- Esquema de montagem das folhas em teste na prensa com os sensores de temperatura e DEA.

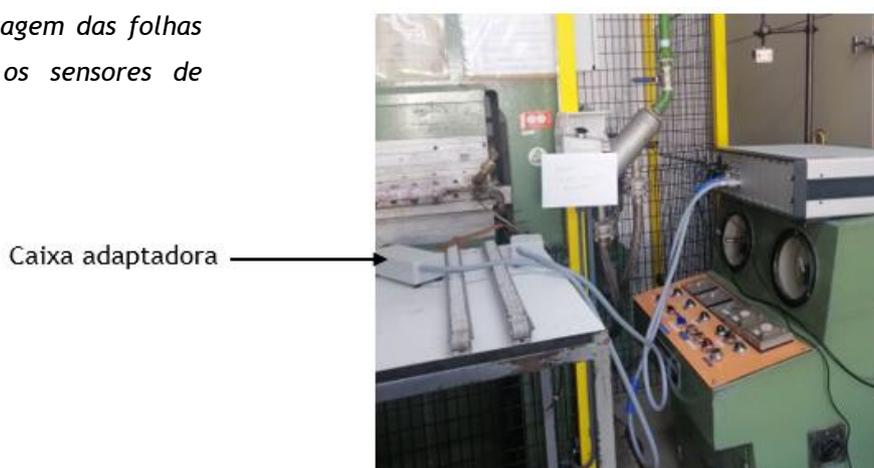


Figura 21- Esquema de montagem de uma monitorização com DEA.

Em alguns ensaios foi necessário secar o papel testado, para isso foi utilizado uma estufa (Figura 19) pertencente ao laboratório de qualidade da Surforma.

### **3.3 Ensaios Laboratoriais**

Foram ainda realizados ensaios no laboratório de qualidade da Surforma, para esses ensaios foram utilizados a estufa (Figura 19) e a prensa que se utiliza para realizar os ensaios de caracterização do papel nomeadamente o *flow* (Figura 17).

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Ensaio na prensa piloto

#### 4.1.1 Papel *kraft* não impregnado

Como o valor absoluto da viscosidade iônica não é relevante para o acompanhamento da cura, foi feita, em todos os resultados, uma normalização do logaritmo da viscosidade iônica pela Equação (4.1):

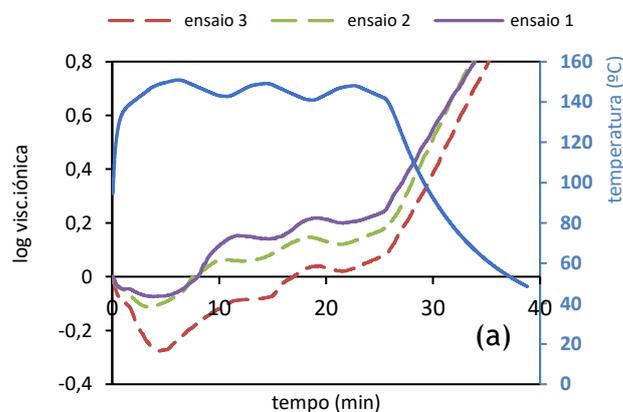
$$\log (IV)_{norm} = \frac{\log(VI) - \log (VI_{ini})}{\log(VI_{\infty}) - \log (VI_{ini})} \quad (4.1)$$

Sendo  $VI_{ini}$  o valor inicial da viscosidade iônica e  $VI_{\infty}$  o valor final da viscosidade iônica.

Começou-se por fazer a monitorização com o DEA em papel *kraft* sem resina impregnada, para posteriormente ser comparada com a monitorização de cura da resina no *kraft* impregnado e se perceber qual a influência que os componentes do papel podem ter nos resultados. O sensor estava direcionado para 5 folhas de *kraft*, i.e.: 4 folhas *kraft*/sensor(↓)/5 folhas *kraft*, sendo a seta a indicação para onde o sensor está virado. Estas folhas foram prensadas com o valor estabelecido de temperatura de  $T=165\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $P=90\text{ bar}$ .

Realizaram-se três ensaios com o mesmo tipo de papel para se poder avaliar a reprodutibilidade da monitorização.

Na Figura 22 ((a) - (e)) está representado a evolução da viscosidade iônica ao longo da prensagem para as 5 frequências testadas (1 Hz, 10 Hz, 100 Hz, 1 kHz e 10kHz), assim como a evolução da temperatura na amostra.



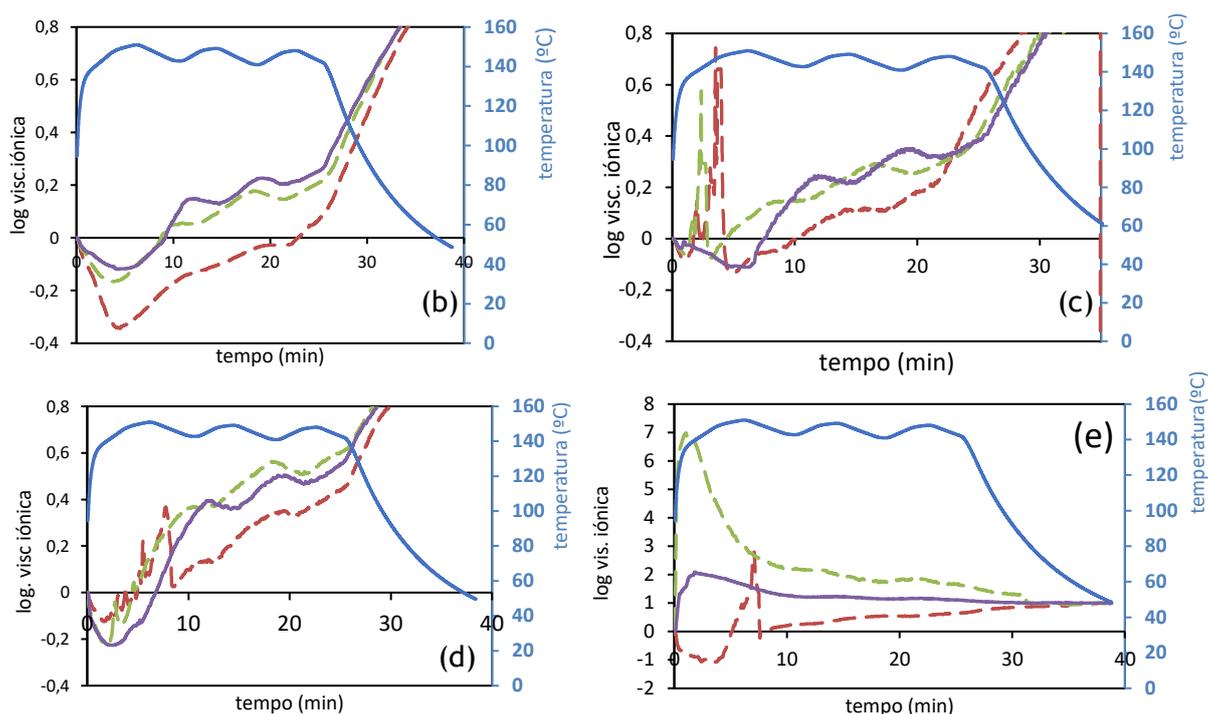


Figura 22 - Evolução da viscosidade iônica e temperatura ao longo de uma prensagem para as 5 frequências testadas: a)  $f=1\text{ Hz}$ ; b)  $f=10\text{ Hz}$ ; c)  $f=100\text{ Hz}$ ; d)  $f=1\text{ kHz}$ ; e)  $f=10\text{ kHz}$ .

Da Figura 22 pode-se concluir que para as frequências de 100 Hz e 1 kHz existe um aparente ruído no início da monitorização, traduzido por picos intensos e aleatórios. É possível, também concluir que a viscosidade iônica, apesar de apresentar algumas oscilações que poderão ser explicadas pela oscilação da temperatura, aumenta continuamente durante o tempo de prensagem, o que estará associado à diminuição de mobilidade devida à secagem gradual da humidade residual do papel.

Nas frequências de 1 Hz e 10 Hz existe razoável reprodutibilidade dos resultados em termos da forma de evolução das curvas de viscosidade iônica ao longo do tempo, contrariamente às outras frequências.

#### 4.1.2 Kraft não impregnado seco na estufa

Com o intuito de analisar se o ruído existente em algumas frequências da Figura 20 seria provocado pelo excesso de água residual no papel, o que pode levar a curto-circuito do eletrodo, colocaram-se folhas de papel *kraft* na estufa à temperatura de 140 °C durante 1 hora para garantir a evaporação completa da água presente. De seguida fez-se a prensagem dessas folhas, i.e.: 4 folhas *kraft* pré-seco/sensor(↓)/5 folhas *kraft* pré-seco, nas mesmas condições que no ensaio anterior.

Na Figura 23 ((a) - (e)) está representada a comparação da evolução da viscosidade iônica entre o papel *kraft* normal (Figura 22) e o papel *kraft* pré-seco, para as 5 frequências testadas (1 Hz, 10 Hz, 100 Hz, 1 kHz e 10 kHz) assim como a evolução da temperatura na amostra.

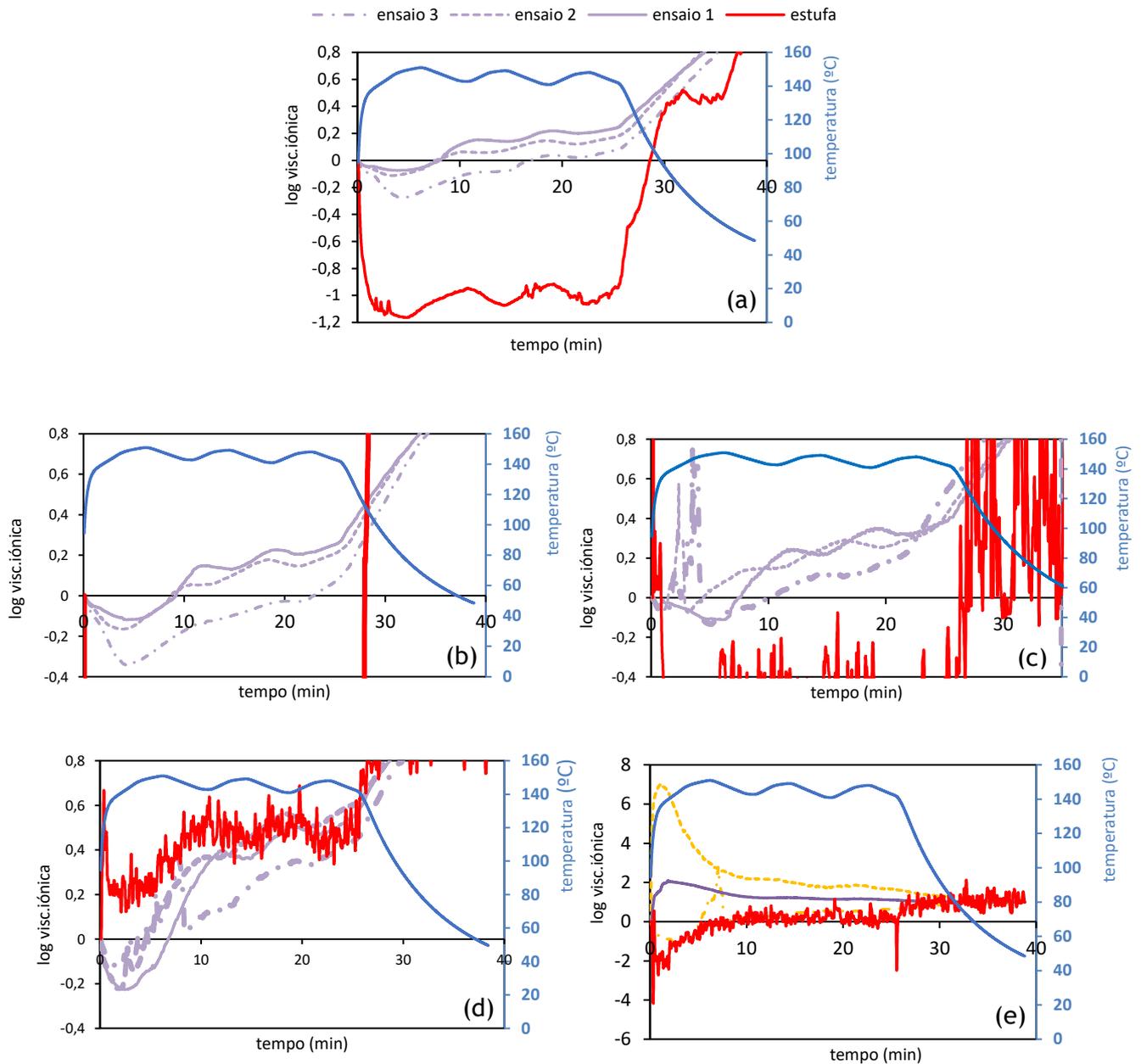


Figura 23- Comparação da evolução da viscosidade iônica em papel *kraft* não impregnado normal e *kraft* não impregnado e seco na estufa a 140 °C: a)  $f=1$  Hz; b)  $f=10$  Hz; c)  $f=100$  Hz; d)  $f=1$  kHz; e)  $f=10$  kHz.

Nos resultados apresentados na Figura 23, apenas a curva da viscosidade iônica a 1 Hz não apresenta ruído. Desse gráfico observa-se que a viscosidade iônica do *kraft* seco na estufa apresenta uma diminuição abrupta no início, este resultado não é concordante com a

bibliografia (Müller et al. 2016), na medida em que a diminuição de água presente na amostra leva a uma diminuição de íons, fazendo por isso diminuir a condutividade iônica e, conseqüentemente, aumentar a viscosidade iônica.

#### 4.1.3 Repetição do ciclo de prensagem de folhas de kraft

Uma vez que no ensaio anterior não se obteve os resultados esperados utilizou-se outro método para garantir a evaporação completa da água presente no papel a ser testado. Para isso prensou-se folhas de papel kraft realizando um ensaio exatamente igual ao da secção 4.1.1. Finda essa prensagem, em que a água existente no papel se evaporou devido ao calor fornecido pela prensa, voltou-se a fechar a prensa, sem fazer nenhuma alteração no esquema de montagem, e realizou-se um segundo ciclo de prensagem registrando a monitorização feita com o DEA.

Na Figura 24 ((a) - (e)) estão os resultados da evolução da VI da 2ª prensagem para as 5 frequências testadas (1 Hz, 10 Hz, 100 Hz, 1 kHz e 10kHz), assim como a evolução da temperatura na amostra.

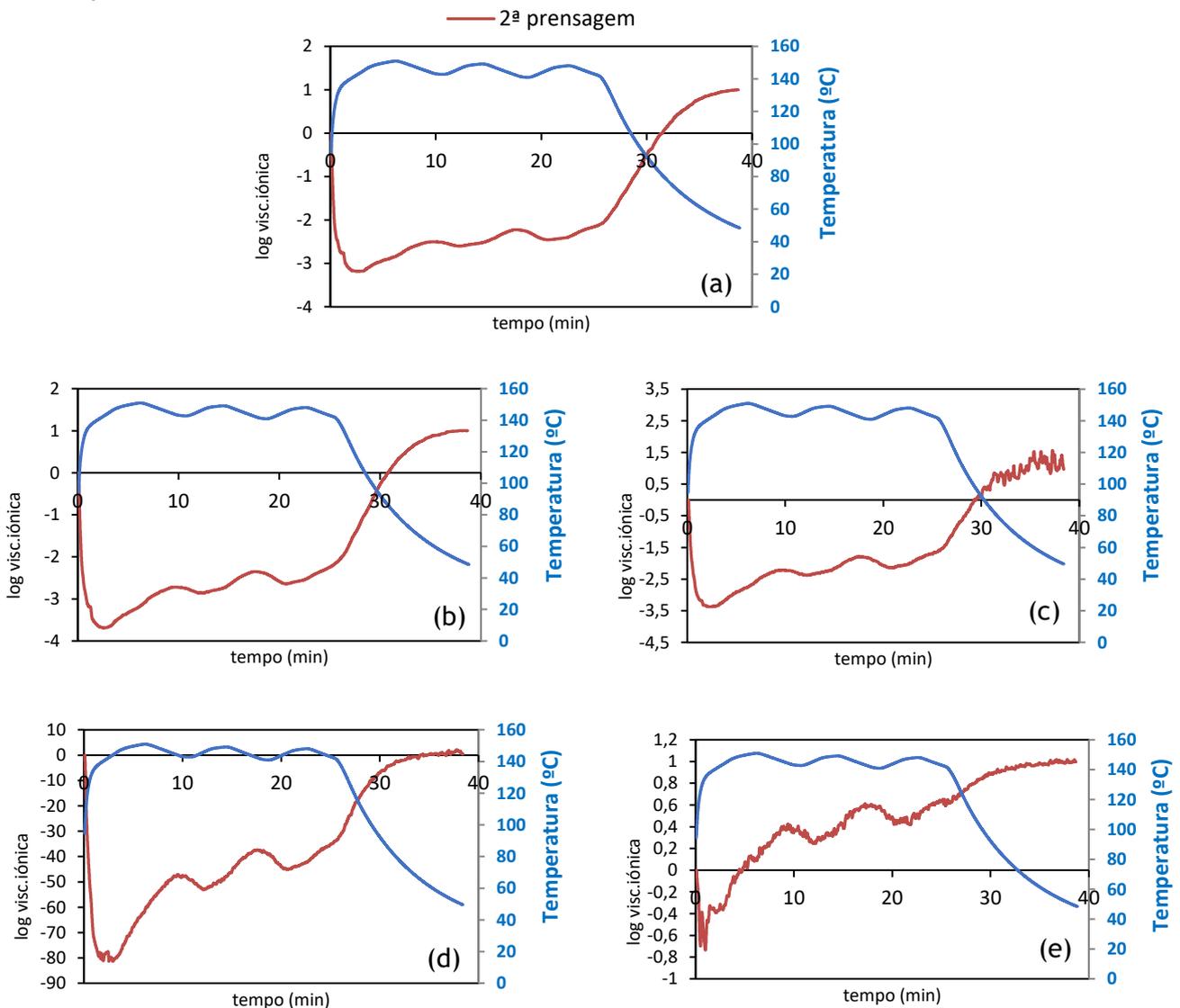


Figura 24- Evolução da viscosidade iônica e temperatura ao longo da 2ª prensagem para as 5 frequências testadas: a) f= 1Hz; b) f=10 Hz; c) f=100 Hz; d) f= 1 kHz; e) f=10 kHz.

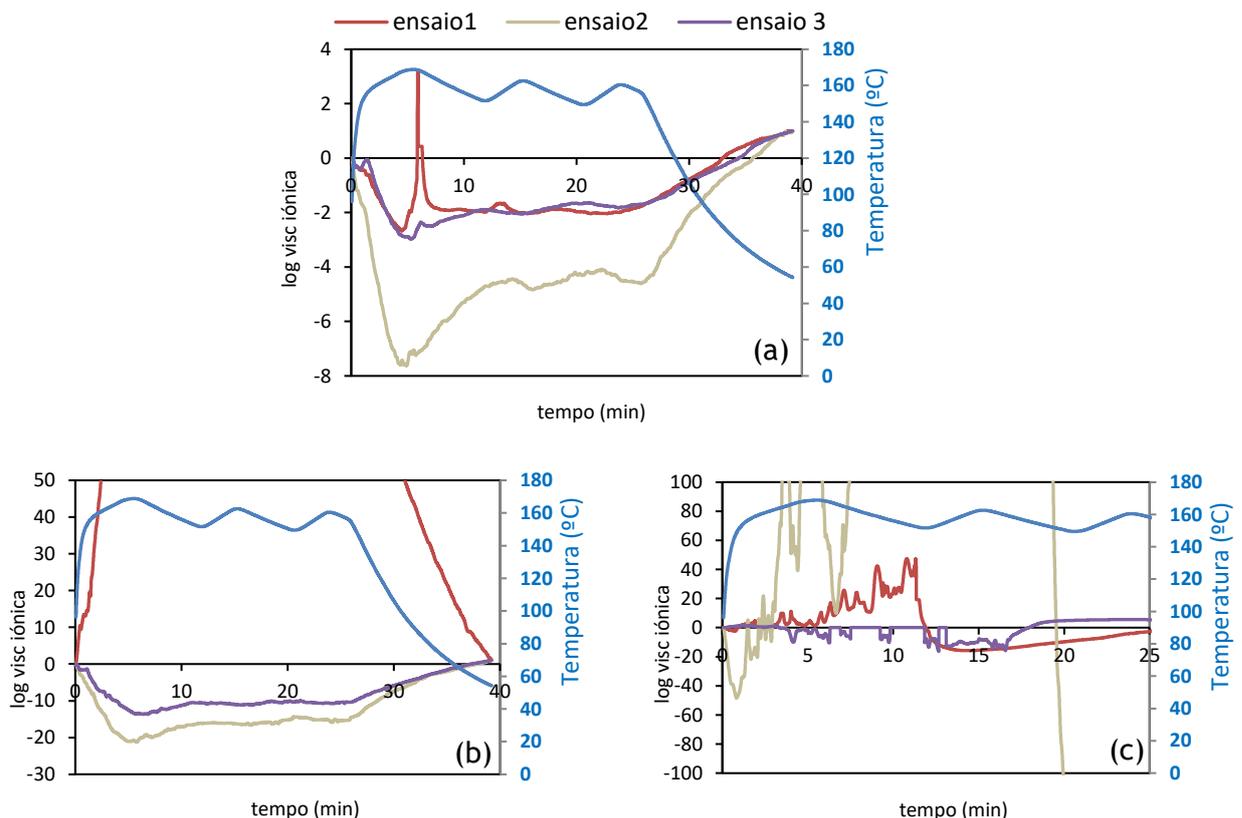
Analisando os resultados deste ensaio observa-se apenas no ensaios de 10 kHz se observa um ligeiro ruído na VI, contudo continua a existir, em todas as frequências, uma descida acentuada na VI no início do ciclo de prensagem que não se consegue justificar.

#### 4.1.4 Kraft impregnado

Depois dos ensaios com papel *kraft* sem resina começou-se a realizar ensaios com papel *kraft* impregnado com resina fenólica. Para isso, prensaram-se 9 folhas de *kraft* impregnado com um teor de resina de 31,5 %, um teor de voláteis de 7,8 % e um *flow* de 3,7%. Colocou-se o sensor do DEA virado para 5, ou seja, 4 folhas de *kraft* impregnado/sensor (↓)/5 folhas e papel *kraft* impregnado. Estas folhas foram prensadas na prensa piloto com o valor estabelecido de temperatura de 165 °C e P=90 bar.

Realizaram-se três ensaios com o mesmo tipo de papel para se poder avaliar, mais uma vez, a reprodutibilidade da monitorização.

Na Figura 25 ((a) - (e)) está representado a evolução da viscosidade iônica ao longo da prensagem para as 5 frequências testadas (1 Hz, 10 Hz, 100 Hz, 1 kHz e 10kHz), assim como a evolução da temperatura na amostra.



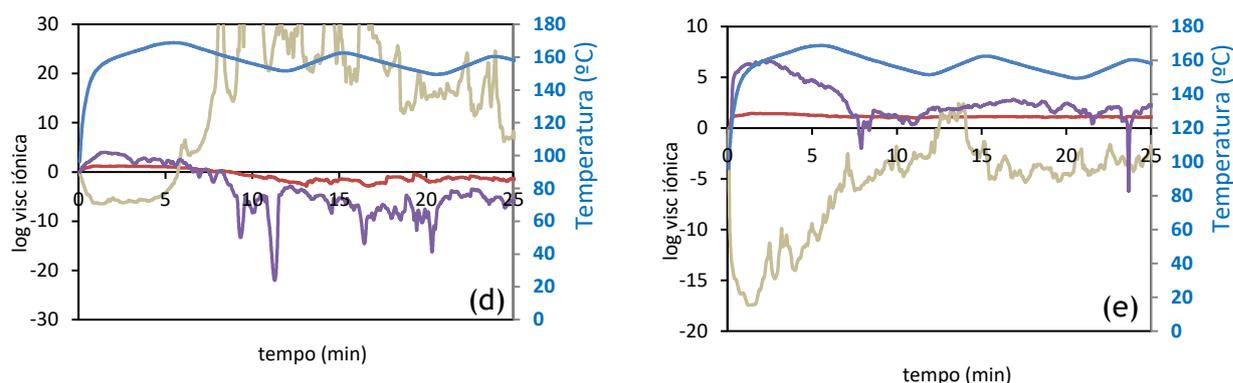


Figura 25 - Evolução da viscosidade iônica e temperatura ao longo da prensagem de papel *kraft* impregnado para as 5 frequências testadas: a)  $f=1\text{ Hz}$ ; b)  $f=10\text{ Hz}$ ; c)  $f=100\text{ Hz}$ ; d)  $f=1\text{ kHz}$ ; e)  $f=10\text{ kHz}$ .

Da análise dos resultados apresentados na Figura 25 observa-se a existência acentuada de ruído nos gráficos de frequência mais altas, pelo que não se pode concluir nada quanto à evolução da cura. No gráfico (a), a curva relativa ao ensaio 2 está de acordo com o que seria esperado dado que inicialmente observa-se um decréscimo da viscosidade iônica devido aos fenômenos de fusão e difusão até ser atingido um mínimo, a partir desse ponto a reação de cura sobrepõe-se e começa a notar-se um aumento na viscosidade iônica, ou seja, a resina começa a curar, até que atinge um valor constante que nos dá a informação de que a cura terminou. Contudo, não existe reprodutibilidade entre os ensaios, assim é ainda necessário continuar a estudar o processo de monitorização com o DEA.

#### 4.1.5 *Kraft* impregnado seco na estufa

Com o objetivo de analisar a influência da água residual na evolução da viscosidade iônica, colocaram-se folhas de papel *kraft* na estufa à temperatura de  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 1 hora para garantir a evaporação completa da água presente. De seguida fez-se a prensagem dessas folhas, i.e.: 4 folhas *kraft* impregnado pré-seco/sensor(↓)/5 folhas *kraft* impregnado pré-seco, nas mesmas condições que no ensaio anterior.

Na Figura 26 ((a) - (e)) está representada a comparação da evolução da viscosidade iônica entre o papel *kraft* impregnado normal (Figura 25) e o papel *kraft* impregnado pré-seco, para as 5 frequências testadas ( $1\text{ Hz}$ ,  $10\text{ Hz}$ ,  $100\text{ Hz}$ ,  $1\text{ kHz}$  e  $10\text{ kHz}$ ), assim como a evolução da temperatura na amostra.

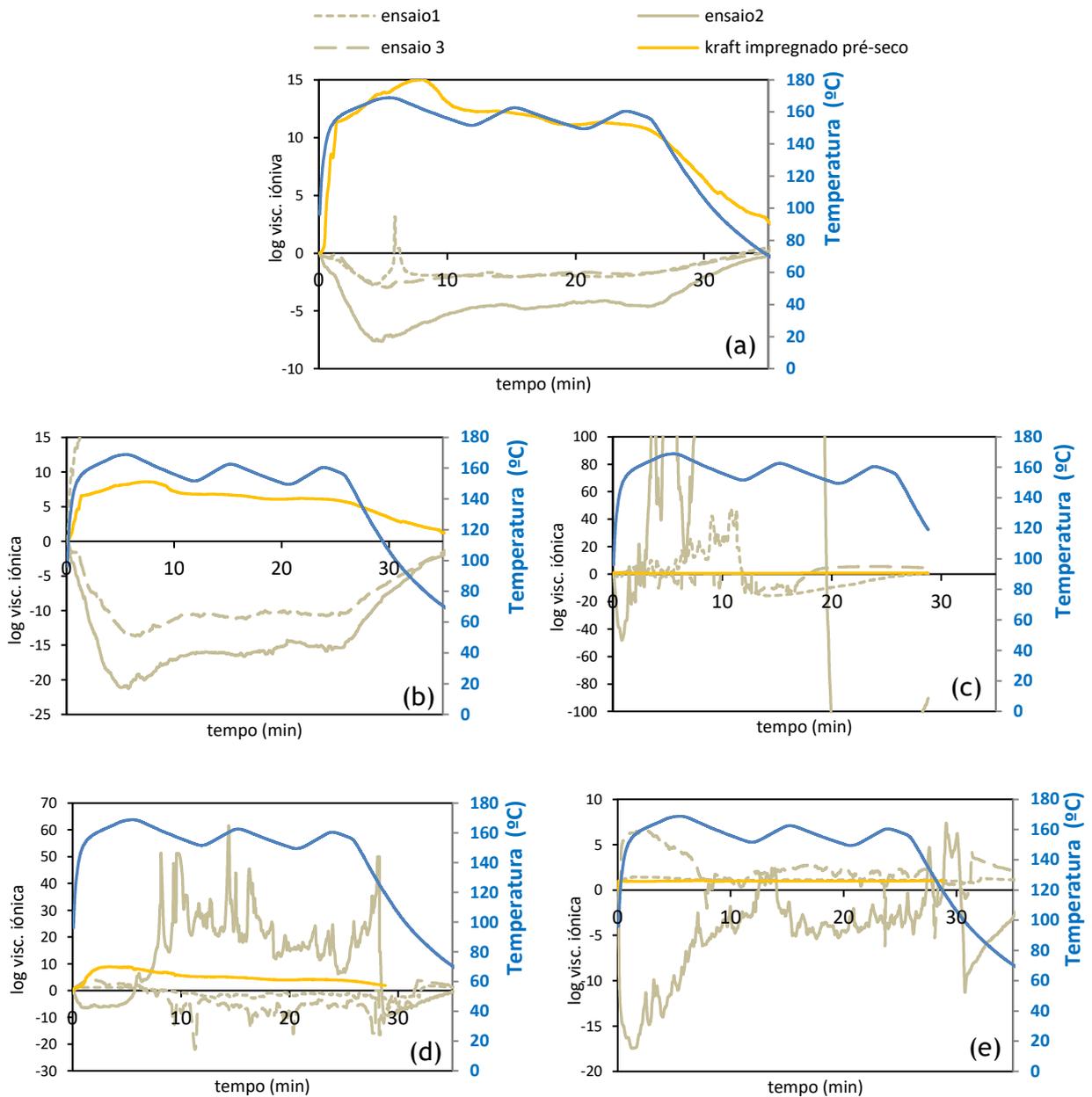


Figura 26- Comparação da evolução da viscosidade iônica em papel kraft não impregnado normal e kraft não impregnado e seco na estufa a 140 °C: a) f= 1Hz; b) f=10 Hz; c) f=100 Hz; d) f= 1 kHz; e) f=10 kHz.

Da análise da Figura 26 conclui-se que o ruído existente com kraft impregnado normal deixa de existir quando este é pré-seco. Nas frequências de 100 Hz e 10 kHz a VI apresenta uma oscilação quase nula. Nas frequências restantes a viscosidade iônica aumenta logo no início da monitorização, não dando para ver o decréscimo que deveria acontecer devido à fusão e difusão. Isto pode ser explicado pelo facto destes papéis já terem estado na estufa a uma temperatura de 140 °C.

#### 4.1.6 Comparação entre *kraft* impregnado e *kraft* não impregnado

Para se perceber qual a influência que a presença de resina tem nos resultados fez-se a comparação dos resultados obtidos dos três ensaios feitos em papel *kraft* sem resina (subsecção 4.1.1) e os três ensaios feitos em papel *kraft* impregnado com resina (subsecção 4.1.4).

Os resultados da comparação podem ser vistos na Figura 27.

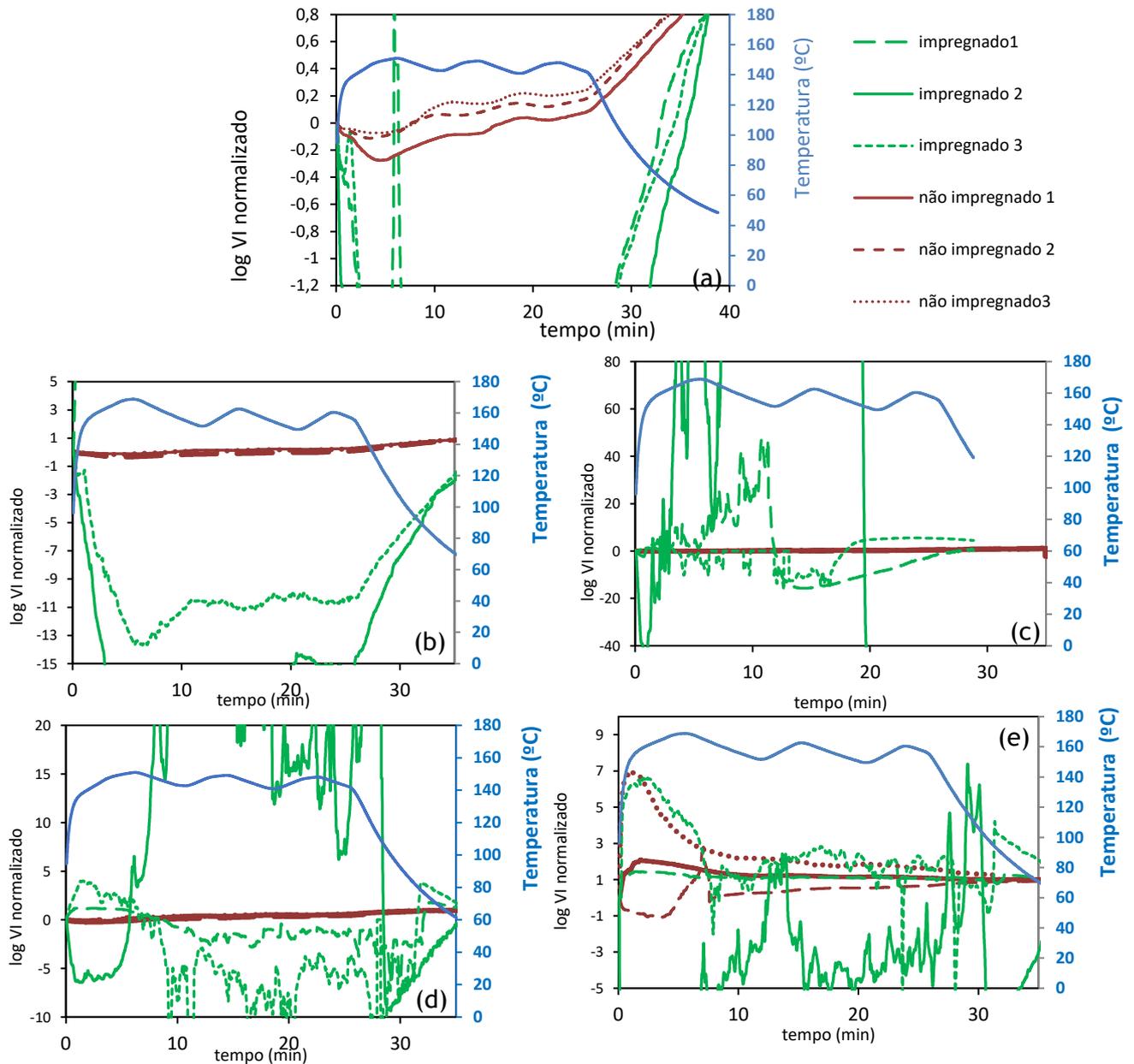


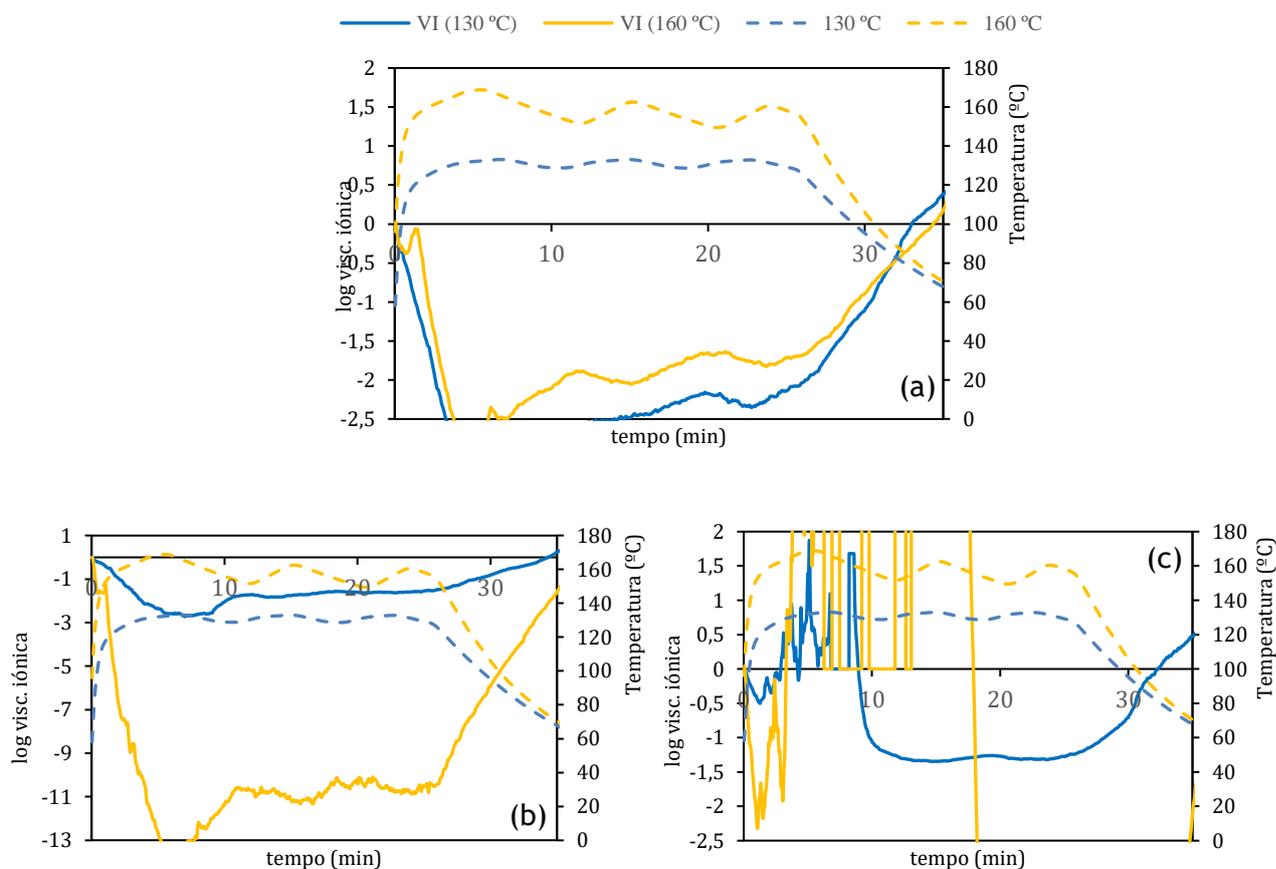
Figura 27- Comparação entre os resultados obtidos dos três ensaios feitos em papel *kraft* sem resina e os três ensaios feitos em papel *kraft* impregnado com resina: a)  $f = 1$  Hz; b)  $f = 10$  Hz; c)  $f = 100$  Hz; d)  $f = 1$  kHz; e)  $f = 10$  kHz.

Dos ensaios obtidos podemos verificar que a oscilação ocorrida na viscosidade iónica do papel *kraft* impregnado é maior do que a do papel *kraft* sem resina. Isto pode ser explicado pelo facto de o papel impregnado conter resina que ao reagir produz água que vai causar perturbações. Assim não é possível retirar-se nenhuma conclusão relativamente à evolução da cura.

#### 4.1.7 Influência da temperatura em papel *kraft* impregnado

Foram feitos ensaios para avaliar a influência da temperatura de prensagem na evolução da cura. Para isso fez-se duas prensagens com o mesmo esquema de montagem do que ensaio da subsecção 4.1.6, ou seja, colocou-se o sensor do DEA virado para 5 folhas de *kraft* impregnado, isto é, 4 folhas de *kraft* impregnado/sensor ( $\downarrow$ )/5 folhas e papel *kraft* impregnado. Uma das prensagens foi feita com um valor estabelecido da temperatura da prensa de 160 °C e outra com um valor estabelecido de 130 °C, ambas com uma pressão de 90 bar.

A influência da temperatura no desenvolvimento da viscosidade iónica em papel *kraft* impregnado é mostrada na Figura 28.



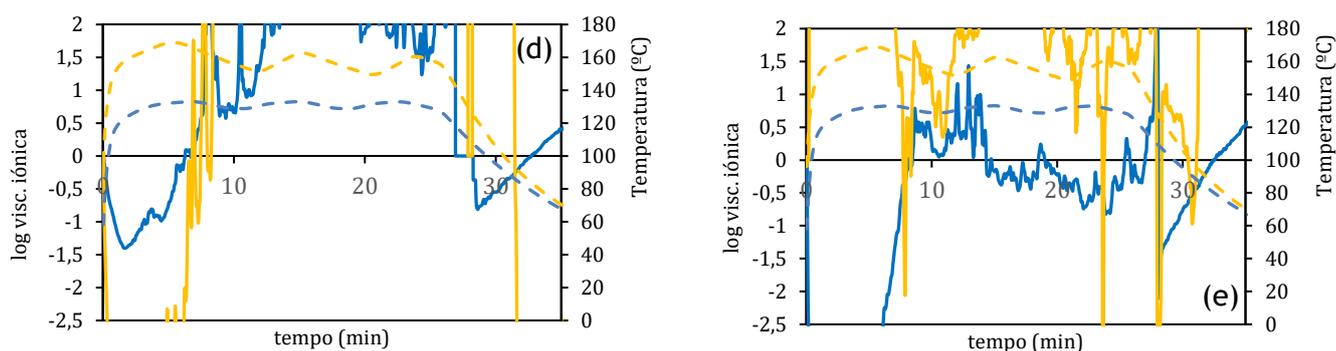


Figura 28- Evolução da viscosidade iónica ao longo de duas prensagens a temperaturas diferentes (130 °C e 160 °C) : a)  $f=1\text{ Hz}$ ; b)  $f=10\text{ Hz}$ ; c)  $f=100\text{ Hz}$ ; d)  $f=1\text{ kHz}$ ; e)  $f=10\text{ kHz}$ .

Nos gráficos de maior frequência continua a verificar-se picos intensos e aleatórios pelo que nada se pode concluir. No gráfico (a) pode-se verificar que o declive da descida da viscosidade iónica é praticamente igual para as duas temperaturas, contudo no gráfico (b) mostra uma descida inicial mais acentuada quando o kraft é aquecido a 160 °C que pode ser explicado por essa diminuição de viscosidade iónica inicial corresponder ao fenómeno de fusão da resina presente, por isso quanto maior a temperatura mais rápido ocorre a fluidez da resina, ou se já corresponde ao que seria esperado. Contudo como se tem dois resultados contraditórios nada se pode concluir relativamente à influência da temperatura na evolução da viscosidade iónica ao longo da cura.

## 4.2 Ensaios laboratoriais em menor escala

Como não foi possível obter nenhuma conclusão quanto à evolução de cura em prensagens numa prensa piloto optou-se por fazer ensaios com amostras de menores dimensões. Para isso utilizou-se a estufa existente no laboratório para o processo de cura, para se perceber se a pressão elevada que é usada na prensa piloto poderia estar a danificar o sensor do DEA. Para além disso ao ser aplicada uma pressão tão elevada e ao serem usadas amostras de maiores dimensões a água libertada pela reação de cura pode ficar retida, e assim causar curto-circuito no sensor, conforme apontado pelo fabricante do equipamento.

### 4.2.1 Kraft impregnado entre placas de aglomerado de partículas de dimensões maiores

Começou-se por fazer um ensaio numa folha de kraft impregnado 25 x 25 cm entre duas placas de aglomerado de partículas 25 x 25 cm com uma espessura de 20 mm. Colocou-se o

sensor direcionado para o *kraft* impregnado numa das extremidades, e na outra extremidade colocou-se o sensor de temperatura. Para minimizar o efeito que a libertação da água pode causar no elétrodo foi colada fita Kapton, um filme muito fino, que minimiza o contacto da água entre a amostra e o sensor do DEA. Este procedimento foi recomendado pelo fabricante. Para além disso colocaram-se pesos em cima da amostra para ser criada alguma pressão de forma a permitir o contacto. As Figuras 29 a) e 29 b) mostra o esquema de montagem do ensaio. A amostra foi colocada na estufa com um valor de temperatura estabelecido de 185 °C.

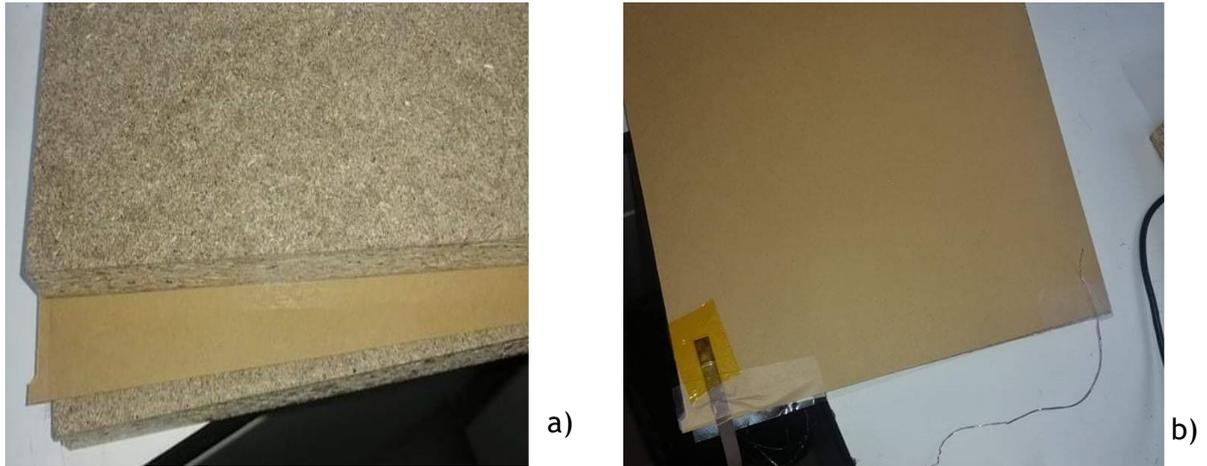
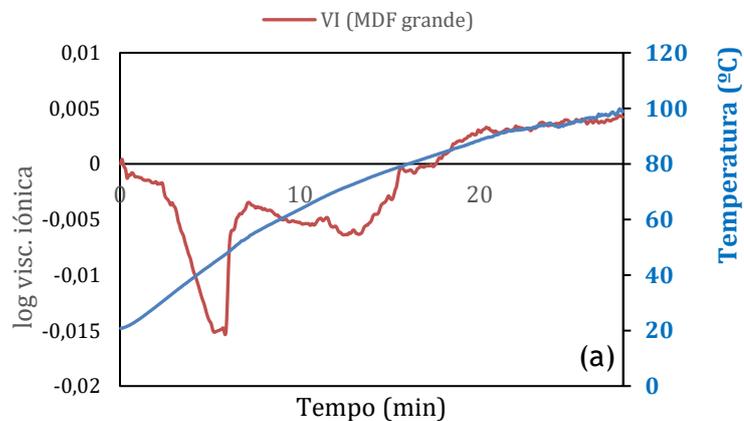


Figura 29- a) placas de aglomerado de partículas utilizadas no exterior da amostra do papel kraft impregnado e b) amostra de papel kraft a ser monitorizado com o sensor do DEA, o sensor de temperatura .

Na Figura 30 ((a) - (e)) está representado a evolução da viscosidade iónica para as 5 frequências testadas (1 Hz, 10 Hz, 100 Hz, 1 kHz e 10kHz), assim como a evolução da temperatura na amostra após a colocação na estufa.



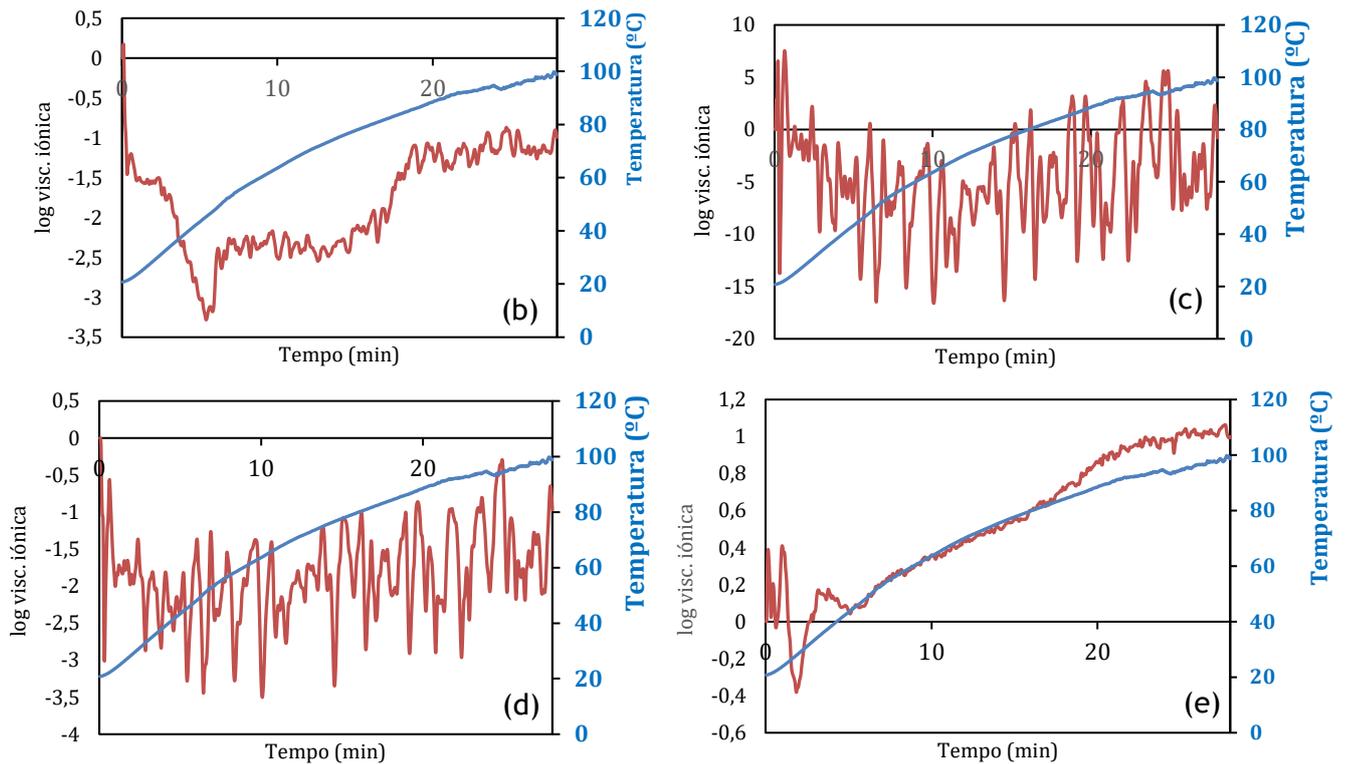


Figura 30- evolução da viscosidade iônica em papel kraft impregnado com fita kapton: a)  $f=1\text{ Hz}$ ; b)  $f=10\text{ Hz}$ ; c)  $f=100\text{ Hz}$ ; d)  $f=1\text{ kHz}$ ; e)  $f=10\text{ kHz}$ .

Ao observar a Figura 30 pode-se ver que ainda existe muito ruído na evolução da curva da viscosidade iônica, em nenhuma frequência a curva se parece com uma curva típica de VI durante a cura de uma resina. Para além disso, o aumento da temperatura ocorreu muito lentamente, sendo que ao fim de 28 min atingiu a temperatura de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e ainda não tinha estabilizado, isto pode ser explicado pelo facto do aglomerado de partículas é muito isolante.

#### 4.2.2 Kraft impregnado entre placas de aglomerado de partículas de dimensões menores

Para se tentar aumentar a transferência de calor na amostra, trocou-se as placas de aglomerado de partículas por outras do mesmo material mas de menores dimensões ( $5 \times 5\text{ cm}$  e com uma espessura de  $9\text{ mm}$ ). Entre estas placas colocou-se uma folha de papel kraft impregnado e nela colou-se o sensor do DEA e o sensor de temperatura, como mostra na Figura 31. Para além disso fez-se dois ensaios, para se perceber melhor a influência que a fita kapton poderia ter fizeram-se dois ensaios, um com fita kapton entre o sensor e o papel e outro sem.

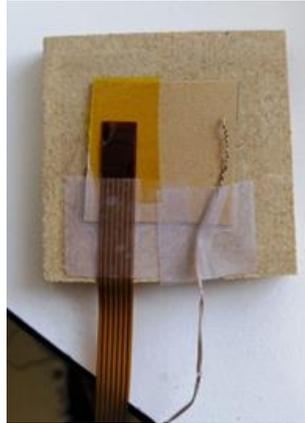
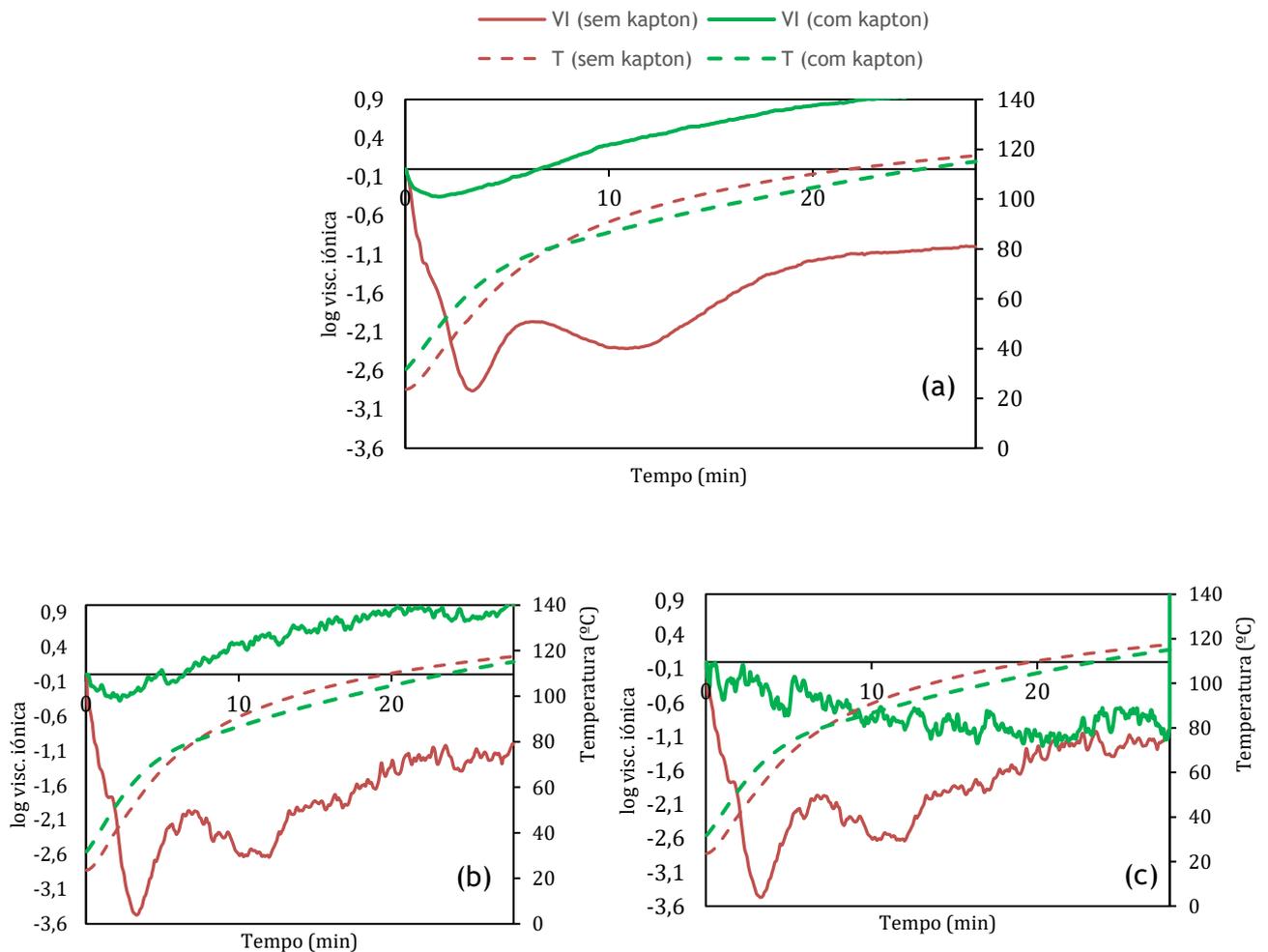


Figura 31 - amostra de papel kraft entre placas de aglomerado de partículas depequenas dimensões a ser monitorizado com o sensor do DEA, o sensor de temperatura

Na Figura 32 ((a) - (e)) está representado a evolução da viscosidade iônica para este ensaio para as 5 frequências testadas (1 Hz, 10 Hz, 100 Hz 1 kHz e 10 kHz), assim como a evolução da temperatura na amostra.



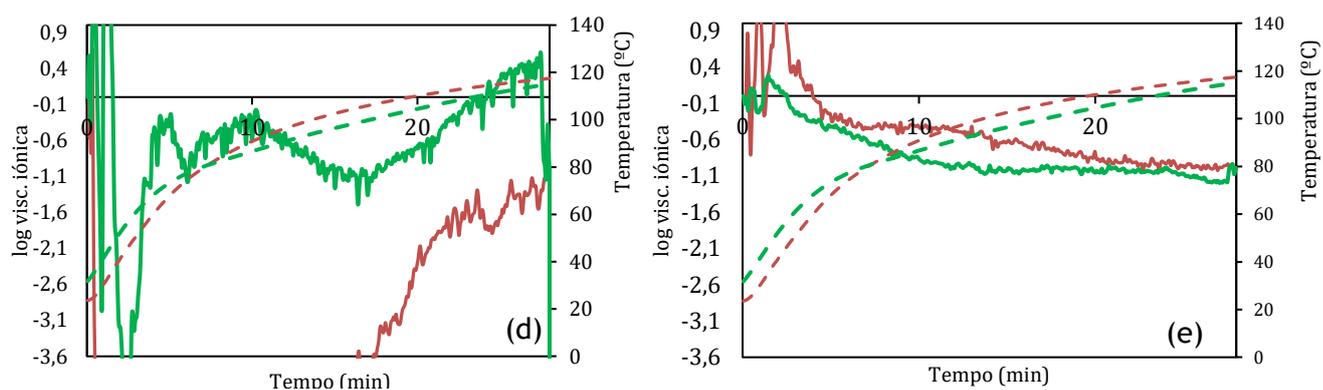


Figura 32-- Comparação da evolução da viscosidade iônica em papel kraft impregnado sem fita kapton e papel kraft impregnado com fita kapton: a)  $f=1\text{ Hz}$ ; b)  $f=10\text{ Hz}$ ; c)  $f=100\text{ Hz}$ ; d)  $f=1\text{ kHz}$ ; e)  $f=10\text{ kHz}$ .

Pela análise da Figura 32 pode-se concluir que a temperatura aumenta mais rapidamente se a amostra for colocada entre placas de aglomerado de partículas com dimensões mais pequenas, na medida em que ao final de 28 minutos a amostra consegue atingir uma temperatura muito próxima dos  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ainda assim, este aumento de temperatura ainda é muito lento e não se consegue atingir um sistema isotérmico como é desejado. Pelos gráficos ((a) - (c)) da Figura 32 pode-se observar que ao colocar a fita *kapton* houve uma diminuição na amplitude dos picos da viscosidade iônica, indicando que a fita leva à diminuição da sensibilidade da medição, mas não elimina o problema do ruído. As curvas de VI sem *kapton* parecem exibir um comportamento mais próximo do que seria esperado, contudo o ruído parece aumentar com a frequência.

#### 4.2.3 kraft impregnado entre placas metálicas de maiores dimensões

Para se conseguir aumentar ainda mais a transferência de calor da estufa para a amostra trocou-se as placas de aglomerado de partículas usadas anteriormente por outras de metal de maiores dimensões ( $25 \times 25\text{ cm}$ ) no seu interior, colocou-se papel separativo entre a amostra e as placas para não danificar as placas e uma amostra de papel kraft impregnado ( $5 \times 5\text{ cm}$ ) onde se colocou o sensor do DEA e de temperatura, como se pode ver pela Figura 33. Fez-se dois ensaios um com fita *kapton* e outro sem na tentativa de verificar se com o seu uso se consegue diminuir o ruído. A estufa estava com o valor temperatura estabelecido de  $185\text{ }^{\circ}\text{C}$

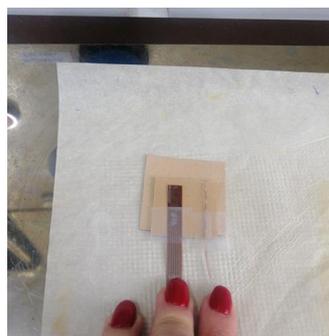


Figura 33 - Esquema de montagem (placa metálica/pape separativo/kraft impregnado).

Na Figura 34 ((a) - (e)) está representado a evolução da viscosidade iônica para este ensaio para as 5 frequências testadas (1 Hz, 10 Hz, 100 Hz, 1 kHz e 10 kHz), assim como a evolução da temperatura na amostra.

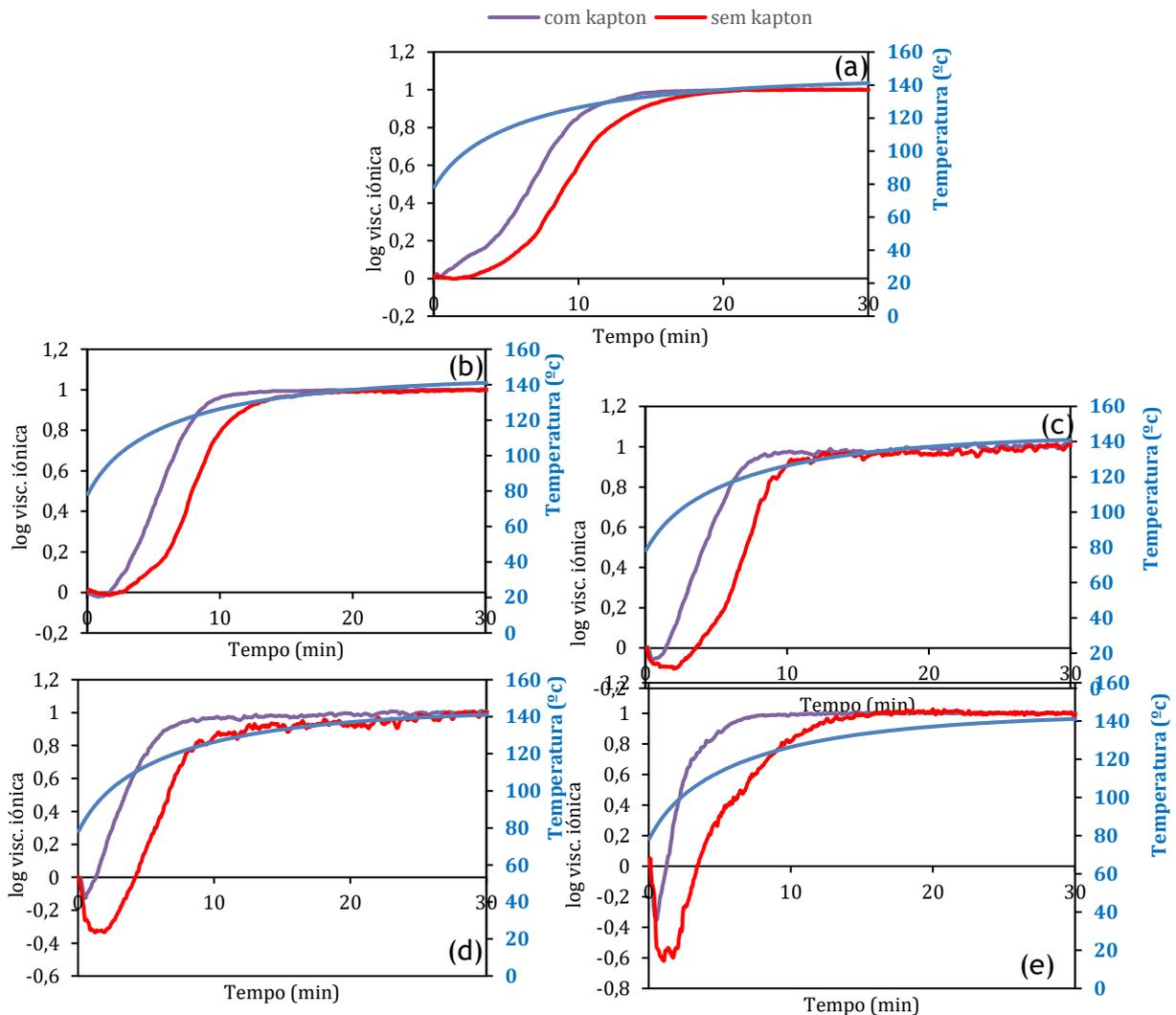


Figura 34- Comparação da evolução da viscosidade iônica em papel kraft impregnado sem fita kapton e papel kraft impregnado com fita kapton: a)  $f=1$  Hz; b)  $f=10$  Hz; c)  $f=100$  Hz; d)  $f=1$  kHz; e)  $f=10$  kHz.

Pode-se concluir, pela análise da Figura 34 que a temperatura aumentou mais rapidamente que com placas de aglomerado de partículas, chegando aos 140 °C ao final de 30 minutos, contudo ainda não se conseguiu atingir um patamar de temperatura constante.

Relativamente à curva de viscosidade iônica pode-se observar que parece ter uma forma típica quando não se utiliza fita kapton entre o sensor e a amostra, isto é inicialmente há um decréscimo da VI e até atingir um mínimo, a partir daí a reação de cura domina o sistema, as moléculas reticulam até a VI atingir um valor constante que indica o final da cura.

Por isso, realizaram-se mais 4 ensaios nas mesmas condições e com o mesmo esquema de montagem (sem fita kapton) para saber se existe reprodutibilidade entre ensaios (Figura 35).

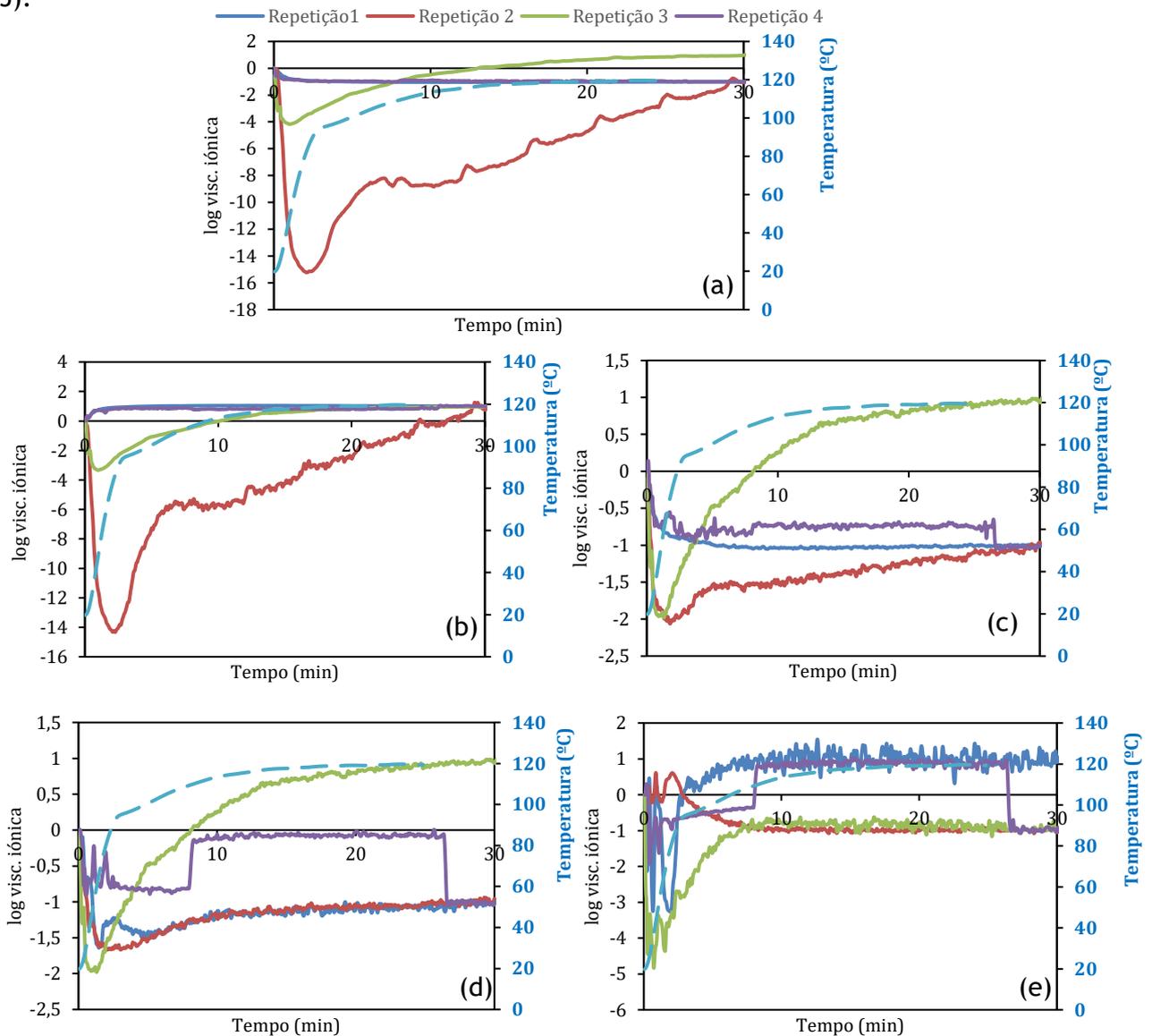


Figura 35-- Evolução da viscosidade iónica em papel kraft impregnado sem fita kapton: a)  $f=1$  Hz; b)  $f=10$  Hz; c)  $f=100$  Hz; d)  $f=1$  kHz; e)  $f=10$  kHz.

Pela análise da Figura 35 pode-se concluir que não existe reprodutibilidade entre ensaios, o que pode estar associado à montagem do sistema de montagem não ser exatamente igual em todos os casos. Para além disso a espessura do termopar não é desprezável, considerando que é aplicada muito pouca pressão, assim o contacto do elétrodo com a folha nunca é exatamente igual.

#### 4.2.4 Kraft impregnado entre placas metálicas de menores dimensões

Com o objetivo de diminuir a inércia térmica utilizaram-se chapas metálicas de menores dimensões ( 5 x 5 cm) como mostrado na Figura 36. No interior foi colocado uma folha (3 x 3

cm) de kraft impregnado e nela foram colados os sensores do DEA e de temperatura. O ensaio foi feito nas mesmas condições que os anteriores, isto é, com a temperatura estabelecida da Estufa a 185 °C e com pesos por cima para simular pressão de prensagem.

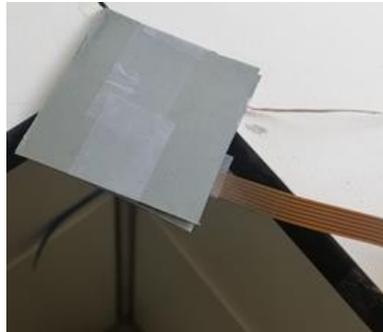


Figura 36- Esquema de montagem (placa metálica menor/papel separativo/kraft impregnado).

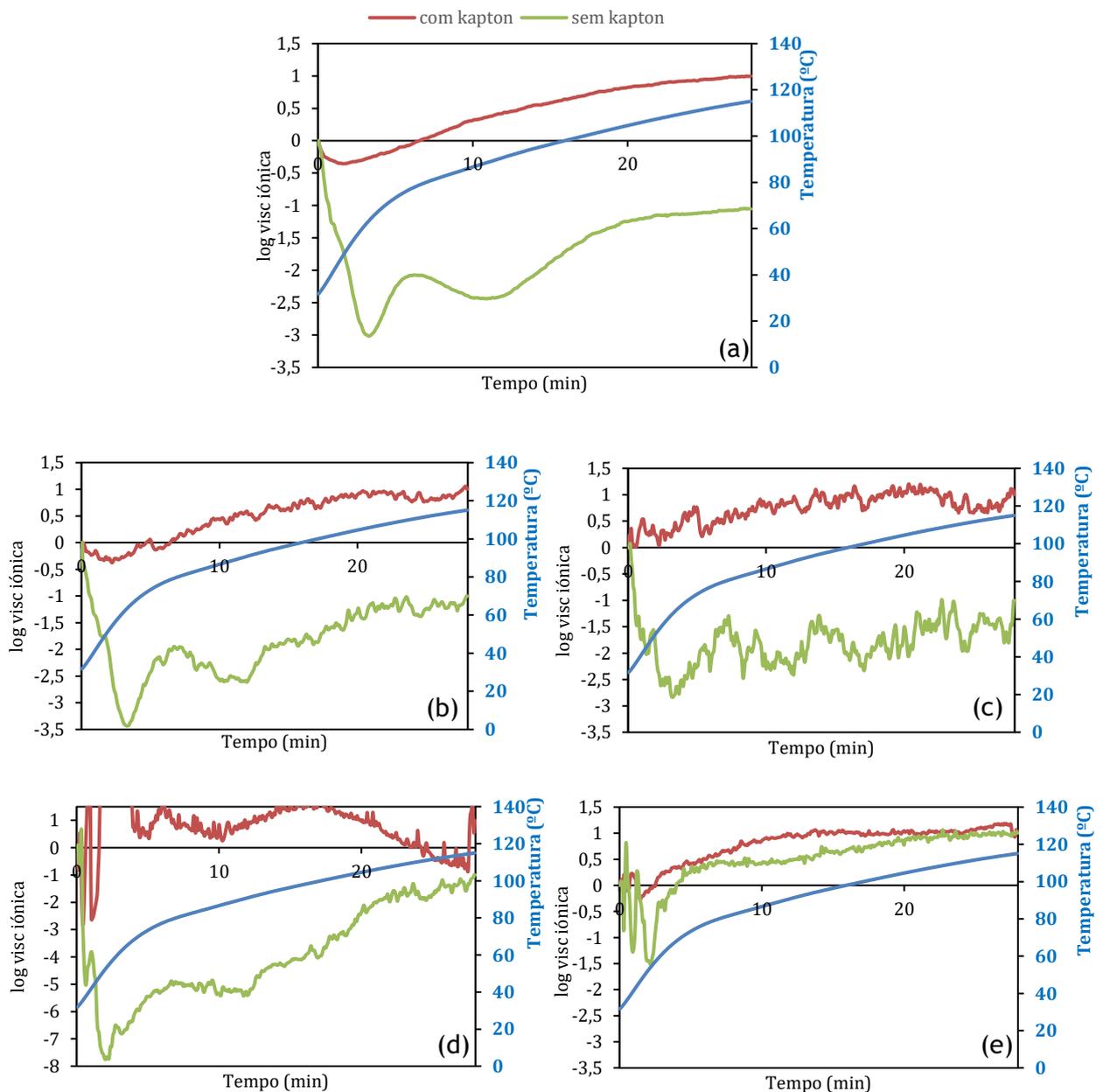


Figura 37 - Comparação da evolução da viscosidade iónica em papel kraft impregnado sem fita kapton e papel kraft impregnado com fita kapton: a)  $f=1\text{ Hz}$ ; b)  $f=10\text{ Hz}$ ; c)  $f=100\text{ Hz}$ ; d)  $f=1\text{ kHz}$ ; e)  $f=10\text{ kHz}$ .

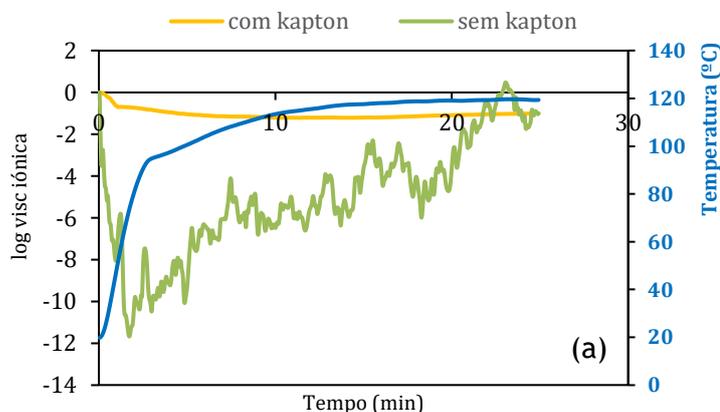
Pela análise do gráfico podemos concluir que o aumento da temperatura ocorreu à mesma velocidade do que o ensaio anterior pelo que não existe influência do tamanho das placas. Relativamente à curva da viscosidade iónica pode-se observar que com a fita kapton há uma redução da amplitude nos picos, contudo a viscosidade iónica ainda não apresenta uma curva bem definida. Também é possível concluir que estes resultados deram pior que os anteriores, isto é, com as curvas menos bem definidas.

#### 4.2.5 kraft impregnado na prensa de flow com aglomerado de partículas

Como o aumento de temperatura ainda é muito lento e não se consegue obter um sistema isotérmico, optou-se por utilizar a prensa existente no laboratório que é utilizada para fazer a caracterização do *flow* (Figura 17). Começou-se a fazer ensaios nesta prensa para que a pressão exercida na amostra seja sempre a mesma entre ensaios, para além disso a pressão exercida por esta prensa é muito menor do que a exercida pela prensa piloto pelo que se espera que a água se consiga libertar mais facilmente e seja possível obter melhores resultados do que os que se obteve na prensa piloto.

Começou-se por realizar um ensaio com o esquema de montagem igual ao da Figura 31. Em seguida colocou-se a amostra na prensa e prensou-se com um valor estabelecido de temperatura de  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  e um valor estabelecido de pressão de  $4\text{ bar}$ .

Na Figura 38 ((a) - (e)) está representado a evolução da viscosidade iónica para este ensaio para as 5 frequências testadas ( $1\text{ Hz}$ ,  $10\text{ Hz}$ ,  $100\text{ Hz}$ ,  $1\text{ kHz}$  e  $10\text{ kHz}$ ), assim como a evolução da temperatura na amostra.



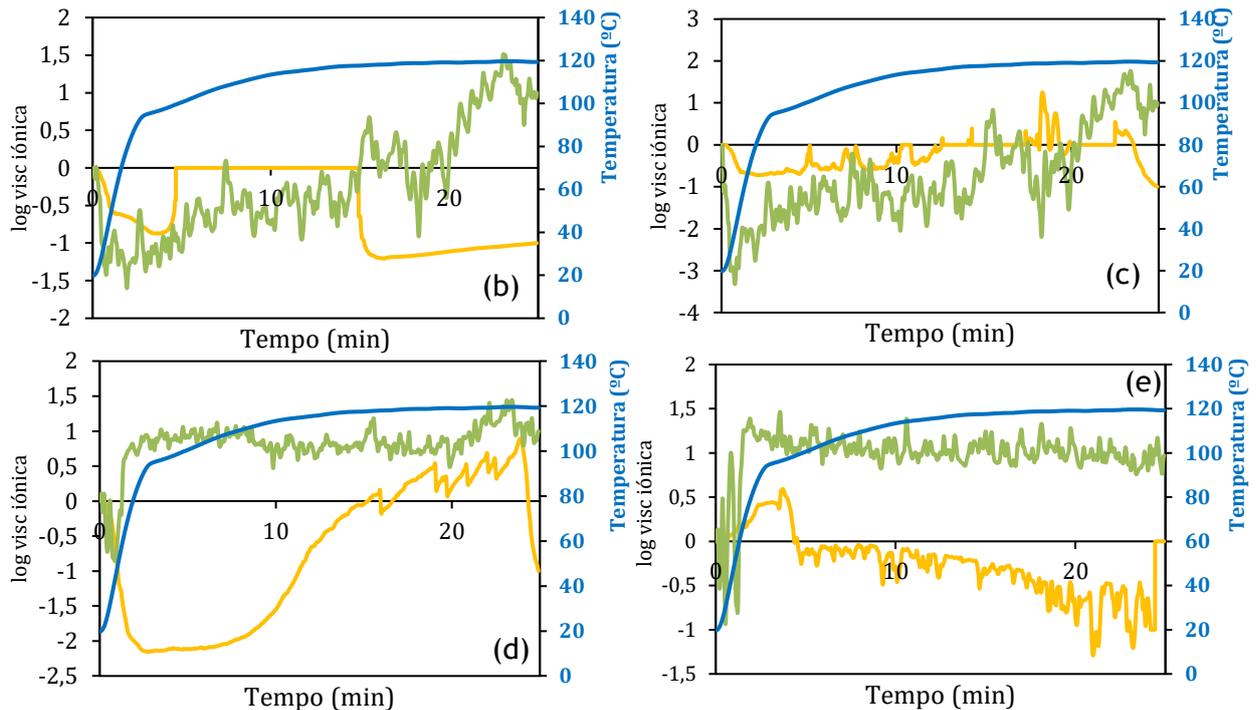


Figura 38 - Evolução da viscosidade iônica em papel kraft impregnado sem fita kapton e papel krat impregnado com fita kapton na prensa do flow entre palcas de aglomerado de partículas: a)  $f=1$  Hz; b)  $f=10$  Hz; c)  $f=100$  Hz; d)  $f=1$  kHz; e)  $f=10$  kHz.

Com a análise da Figura 38 pode-se concluir que já se consegue atingir um patamar na evolução da temperatura. Pode-se observar também que mesmo com a utilização da fita *kapton* não se conseguiu eliminar o ruído na curva de viscosidade iônica e os resultados são bastante piores do que nos ensaios anteriores.

#### 4.2.6 kraft impregnado na prensa de flow

Depois do ensaio anterior decidiu-se retirar as placas de aglomerado de partículas e fez-se a monitorização de uma folha de papel impregnado entre os pratos metálicos da prensa do flow.

Entre os pratos colocou-se uma folha de papel kraft e colou-se os sensores do DEA e da temperatura à semelhança dos ensaios anteriores.

A prensa estava a uma temperatura estabelecida de  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  e com uma pressão de 4 bar.

Na Figura 39 ((a) - (e)) está representado a evolução da viscosidade iônica para este ensaio para as 5 frequências testadas (1 Hz, 10 Hz, 100 Hz, 1 kHz e 10 kHz), assim como a evolução da temperatura na amostra.

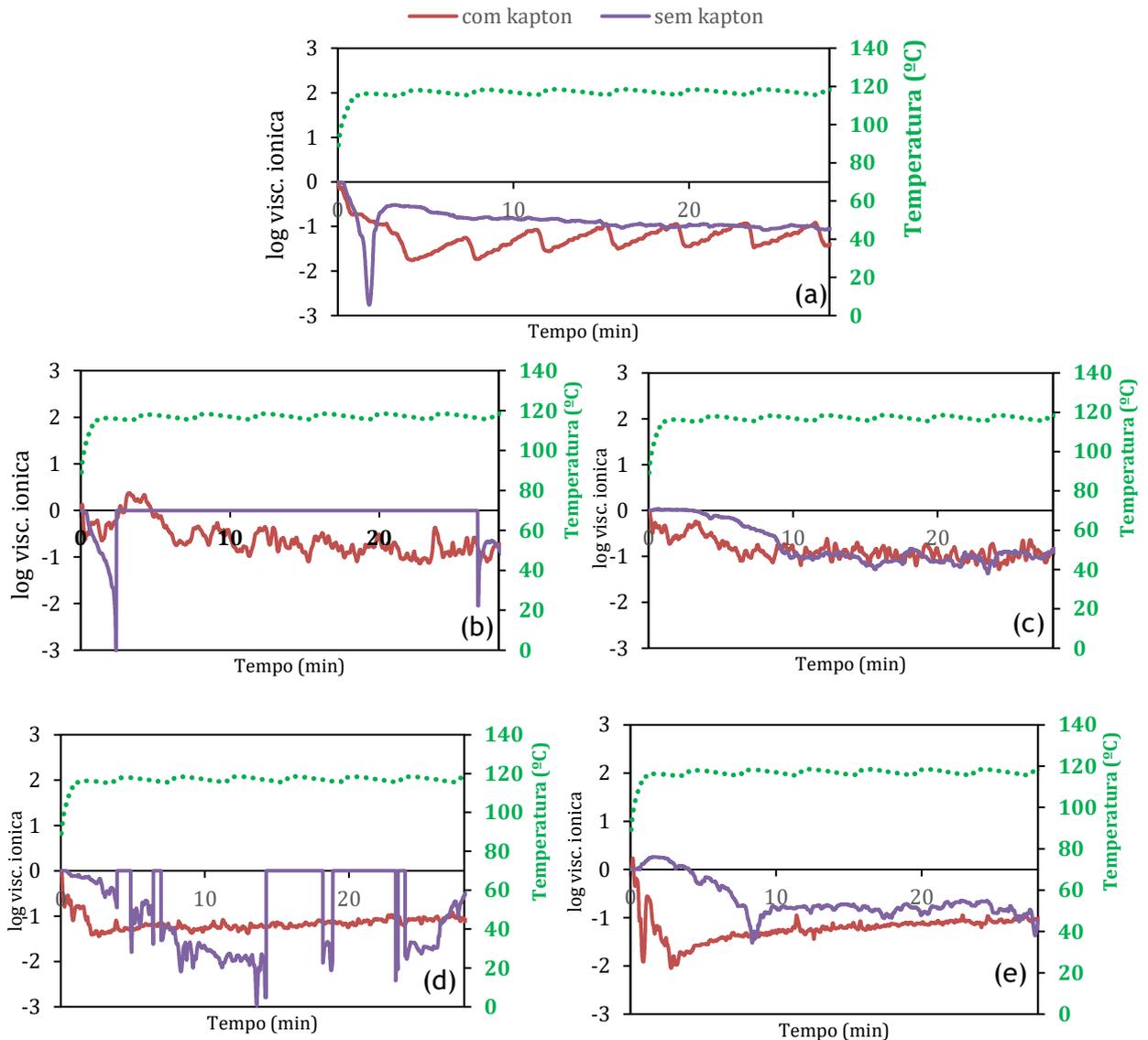


Figura 39 - Evolução da viscosidade iónica em papel kraft impregnado sem fita kapton e papel kraft impregnado com fita kapton na prensa do flow: a)  $f=1\text{ Hz}$ ; b)  $f=10\text{ Hz}$ ; c)  $f=100\text{ Hz}$ ; d)  $f=1\text{ kHz}$ ; e)  $f=10\text{ kHz}$ .

Ao observar o gráfico pode-se ver que há uma maior oscilação da temperatura do que no ensaio anterior, isso pode ser explicado pelas placas serem de metal e assim a condução de calor ser maior e seja detetado mais facilmente a oscilação da temperatura. Ainda nada se pode concluir quanto à evolução da cura.

#### 4.2.7 Kraft impregnado durante um ensaio de flow

Por último, fez-se a monitorização durante um teste de caracterização de flow isto porque, ao utilizar-se a estufa, não se conseguia ver, a olho nu, o papel curado e também não estava a ser possível obter-se bons resultados na prensa do flow só com uma folha, por isso decidiu-se experimentar fazer como se faz a caracterização do flow dado que é um “processo” que é utilizado na empresa e que garante a cura da resina.

Para isso cortou-se nove redelas de papel kraft e colocou-se o sensor de DEA direcionada para 5 folhas (4 rodelas de *kraft* impregnado/sensor(↓)/5 folhas de *kraft* impregnado. Este ensaio é feito sem fita kapton.

A prensa estava a uma temperatura estabelecida de 150 °C e com uma pressão de 4 bar.

Na Figura 40 ((a) - (e)) está representado a evolução da viscosidade iónica para este ensaio para as 5 frequências testadas (1 Hz, 10 Hz, 100 Hz, 1 kHz e 10 kHz), assim como a evolução da temperatura na amostra.

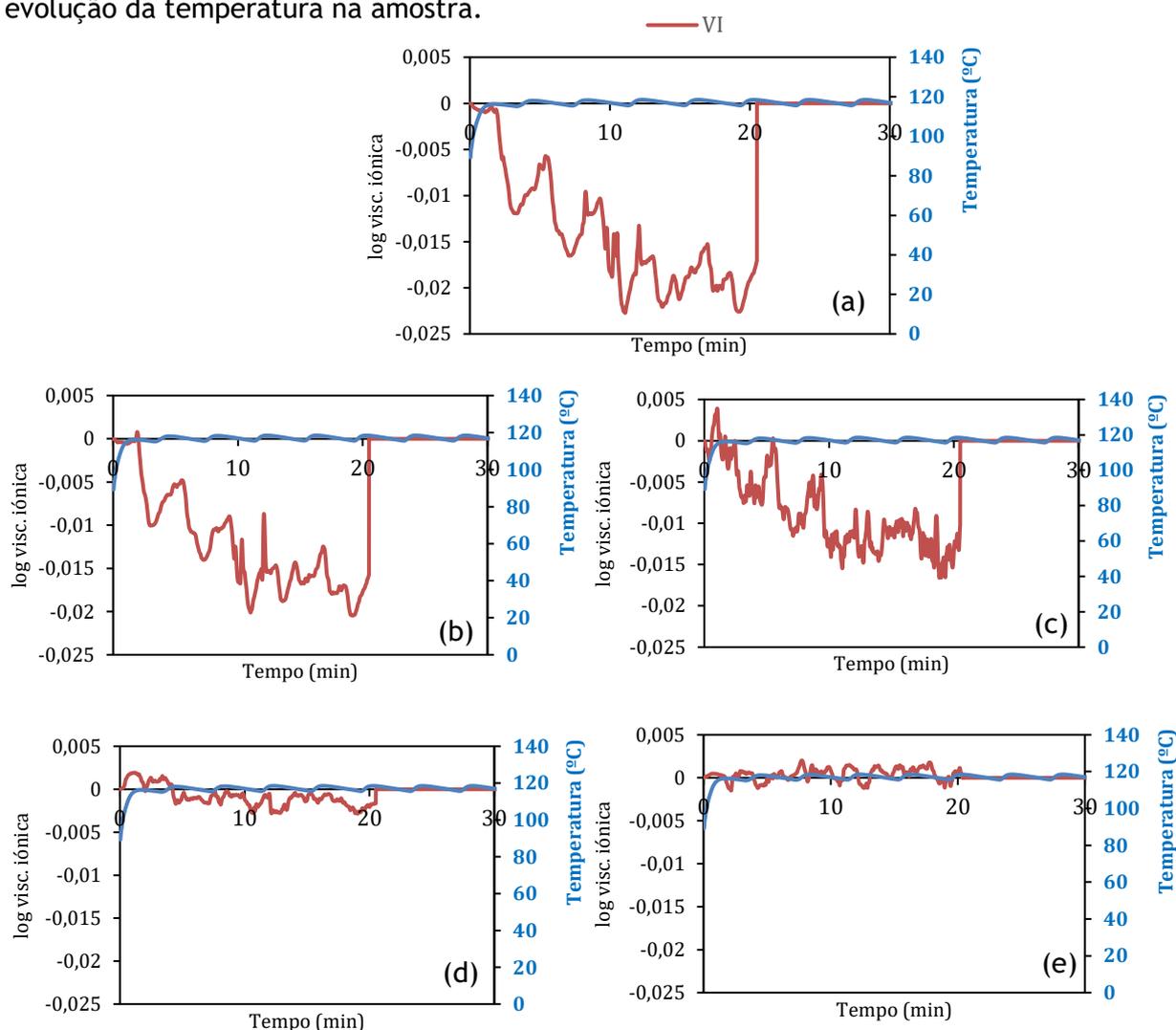


Figura 40-- Evolução da viscosidade iónica em papel kraft impregnado sem fita kapton na prensa do flow: a)  $f=1\text{ Hz}$ ; b)  $f=10\text{ Hz}$ ; c)  $f=100\text{ Hz}$ ; d)  $f=1\text{ kHz}$ ; e)  $f=10\text{ kHz}$ .

Ao analisar a Figura 40 pode-se concluir que utilizar a prensa do flow em vez da estufa é melhor na medida em que se consegue obter uma temperatura constante ao final de poucos minutos. Contudo, neste ensaio não foi possível obter nenhuma conclusão relativamente à evolução da cura já que em todos os gráficos a curva da viscosidade iónica apresenta muito ruído. Que já era esperado face ao que já foi discutido nos ensaios anteriores.

## 5 Conclusões

Na Surforma, o acompanhamento da cura durante a produção de termolaminados é essencial para que sejam otimizadas as condições de produção e para garantir a qualidade dos produtos comercializados. Nesse sentido foi adquirido um DEA, que consiste num equipamento de análise dielétrica capaz de fazer a monitorização da cura durante o processo de fabrico.

Com o objetivo de fazer a implementação desse equipamento fizeram-se vários ensaios utilizando o DEA.

Começou-se por fazer ensaios na prensa piloto, contudo foi possível observar que as curvas da viscosidade iónica apresentam muito ruído traduzido por picos intensos e aleatórios. Isto pode estar relacionado com a pressão alta que esta prensa exerce sobre a amostra, o que dificulta a saída quer da água residual do papel, quer da água produzida na reação de cura. Segundo o fabricante do equipamento, esta concentração excessiva de água provoca curto-circuito no eletrodo e dá origem ao ruído observado. Foi ainda possível observar que não houve reprodutibilidade entre ensaios.

Posto isto, realizaram-se ensaios numa estufa de laboratório, em que a pressão exercida sobre a amostra foi muito baixa e experimentou-se utilizar fita *kapton* para diminuir o contacto da água com o eletrodo. Contudo, o que se observou foi uma diminuição na intensidade do sinal e a persistência da presença de ruído.

Apesar de num dos ensaios se ter conseguido obter uma curva de viscosidade iónica como seria esperado, fizeram-se várias repetições desse ensaio e conclui-se que, mais uma vez, não existia reprodutibilidade nos resultados.

Por último fizeram-se ensaios na prensa em pequena escala de laboratório que exerce uma pressão significativa mais baixa do que a prensa piloto usada inicialmente. Ainda assim continuou-se a observar a existência de ruído e não foi possível obter nenhuma curva de viscosidade iónica bem definida, como seria de esperar.

Face à persistência do comportamento anómalo observado e à falta de reprodutibilidade observada, são possíveis duas hipóteses. Por um lado, o DEA pode não ser apropriado para este tipo de medições envolvendo resinas que curam por policondensação, ou seja, com formação de água, levando ao funcionamento deficiente do eletrodo. Adicionalmente, a falta de reprodutibilidade que foi observada sistematicamente levanta a questão de as medições serem demasiado sensíveis a fatores difíceis de controlar, como por exemplo, o posicionamento do eletrodo sobre as folhas. É de notar, no entanto, que na literatura se podem encontrar alguns exemplos de medições de DEA em papéis impregnados, o que põem em causa a hipótese

anterior de o equipamento não ser adequado para estas medições. A outra hipótese é o equipamento possuir uma deficiência técnica que necessita de uma reparação pelo fabricante. Não foi possível, infelizmente, esclarecer quais das duas hipóteses é a mais provável.

## **6 Avaliação do trabalho realizado**

### **6.1 Objetivos Realizados**

Não foi realizado o objetivo final na medida em que não se conseguiu interpretar os resultados fornecidos pelo DEA, contudo foi feito um trabalho árduo no sentido de se perceber a razão pela qual os resultados não foram os esperados

### **6.2 Outros Trabalhos Realizados**

Em trabalhos futuros sugere-se que se contacte o fornecedor do equipamento para que seja feita a sua calibração e verificar se existe algum problema com o equipamento.

### **6.3 Apreciação Final**

Com o trabalho desenvolvido para esta dissertação foi possível consolidar conhecimentos que fui adquirindo ao longo do meu percurso académico. Apesar de não se ter atingido o objetivo principal foi sempre feito tudo para se conseguir levar este projeto a bom porto.

## 7 Referências

- [1] Portal da Internet. Disponível em: <https://www.sonae.pt/pt/sonae/historia/>. [Acedido a: 29-setembro-2020].
- [2] Portal da Internet. Disponível em: <http://www.leomadeiras.com.br/Noticia/41413/laminado-decorativo-de-alta-pressao>. [Acedido a: 5-outubro-2020].
- [3] Laminex, “High Pressure Laminates,” Laminex 180fx Surfaces, 2011.
- [4] “termolaminado-hpl interior | termolaminado | Produtos | Globaldis”, disponível em: <https://www.globaldis.pt/pt/produtos/24-termolaminado/61-hpl-interior>. [acedido a 20-outubro-2020]
- [5] H. P. Laminate, “High Pressure Laminate Benefits of High Pressure Laminate.”, [http://www.royaletouche.com/laminate/high\\_pressure\\_laminate/High\\_Pressure\\_Laminate.pdf](http://www.royaletouche.com/laminate/high_pressure_laminate/High_Pressure_Laminate.pdf), [Acedido a: 15-outubro-2020].
- [6] H L Lee, “The Handbook of Dielectric Analysis and Cure Monitoring,” *Boston, MA, Lambert Technology LLC*, 2014, 156, <https://static1.squarespace.com/static/59627b143e00be4fb1e3aed9/t/59b9c58f18b27db13da22af4/1505346973511/DielectricAnalysisCureMonitoringHandbook.pdf>.
- [7] Cure Monitoring of Thermosetting Resins Utilizing Dielectric Sensors, David Shepard, HolometrixMicromet.
- [8] M. Dunky, A. Pizzi and M. V. Leemput, "Phenolic Resins," in COST Action E13 WG1, Wood Adhesion and Glued Products. State of the artReport. vol. 1, ed, pp. 19-31, 2001.
- [9] A. Pizzi and A. Stephanou, "On the Chemistry, Behavior, and Cure Acceleration of Phenol-Formaldehyde Resins under Very Alkaline Conditions," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 49, pp. 2157- 2170, 1993.
- [10] S. Tohmura and M. Higuchi, "Acceleration of the cure of phenolic resin adhesives .6. Cure-accelerating action of propylene carbonate," *Mokuzai Gakkaishi*, vol. 41, pp. 1109-1114, 1995.
- [11] A. Pizzi and A. Stephanou, "Phenol-Formaldehyde Wood Adhesives under Very Alkaline Conditions .2. Esters Curing Acceleration, Its Mechanism and Applied Results," *Holzforschung*, vol. 48, pp. 150-156, 1994.

- [12] A. Pizzi, A. Stephanou, I. Antunes and G. de Beer, "Alkaline Pf Resins Linear Extension by Urea Condensation with Hydroxybenzylalcohol Groups," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 50, pp. 2201-2207, Dec 20 1993.
- [13] Dyana J Merline, Sulafudin Vukusic, and Ahmed A Abdala, "Melamine Formaldehyde : Curing Studies and Reaction Mechanism," no. October 2012 (2013): 413-19, <https://doi.org/10.1038/pj.2012.162>.
- [14] Thermoplastic Elastomers, "The World of Polymers," NETZSCH
- [15] "Cure Monitoring of Thermosetting Resins Utilizing Dielectric Sensors", David Shepard, HolometrixMicromet
- [16] Ueberreiter, K.; Kanig, G., *Journal of Chemical Physics*, 18, 399 (1950).
- [17] Pascault, J.P. and Williams, R.J.J., "Glass transition Temperature vs. Conversion Relationships for Thermosetting Polymers," *J. of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 28, 85-95 (1990).
- [18] Day, D.R., "Dielectric Properties of Polymeric Materials," Micromet Instruments, (1987). (Figures have been redrawn for clarity)
- [19] . Day, D.R., "Dielectric Determination of Cure State During Non-Isothermal Cure," *Polymer Engineering and Science*; 29(5):334-338, (August 2004).
- [20] Proprietary thermoplastic polyimide adhesive, derived from FM901 polyamic-acid polymer solution, provided by Fraivillig Technologies Company.
- [21] Day, D.R., *Dielectric Properties of Polymeric Materials*, Micromet Instruments, (1988).
- [22] Havriliak, S.; Negami, S., "A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers". *Polymer*, 8:161-210 (1967).
- [23] . Cole, K.S.; Cole, R.H., "Dispersion and Absorption in Dielectrics - II Direct Current Characteristics". *Journal of Chemical Physics*, 10: 98-105 (1942).
- [24] Lambient Technologies, "Insight – Technical Overview 3 . 01 What Is Dielectric Cure Monitoring ( DEA )?," 2019, 1-6.
- [25] Lambient Technologies, "Applications of Dielectric Cure Monitoring," 2019, 1-12.
- [26] Ricky Hardis et al., "Cure Kinetics Characterization and Monitoring of an Epoxy Resin Using DSC, Raman Spectroscopy, and DEA," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 49 (2013): 100-108, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.01.021>.
- [27] Worzakowska M. Kinetics of the curing reaction of unsaturated polyester resins catalyzed with new initiators and a promoter. *J Appl Polym Sci* 2006;102:1870-6.

[28] Uwe Müller et al., “Progress in Organic Coatings Dielectric Analysis as Cure Monitoring System for Melamine-Formaldehyde Laminates,” *Progress in Organic Coatings* 90 (2016): 277-83, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.10.019>.