

VALTER ERNESTO LESSMANN

**ESTUDO DA REAÇÃO DE CURA DE RESINAS URÉIA-FORMOL POR
ESPECTROMETRIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre.

Orientador:

Prof. Dr. Fabio Simonelli

Co-orientadores:

Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida César-Oliveira

Prof. Dr. Andersson Barison

Curitiba

2008

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Paraná,
como requisito parcial para a obtenção do
Título de Mestre em Química,
Área de Concentração Química Orgânica,
na modalidade de Mestrado Profissional

DEDICATÓRIA

À minha querida esposa Ivone

e meus queridos filhos Rebeca, Damaris e André Felipe

AGRADECIMENTOS

A meus orientadores:

Prof. Dr. FABIO SIMONELLI, Profa. Dra. MARIA APARECIDA CÉSAR-OLIVEIRA e Prof. Dr. ANDERSSON BARISON, pela orientação acadêmica, amizade e companheirismo;

Aos colegas de laboratórios da UFPR:

Laboratório de Síntese Orgânica, Laboratório de Polímeros e Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear, pela simpatia e auxílio prestados;

À HEXION QUÍMICA IND E COM LTDA em especial:

Ediélma Chipanski e Norberto Vesely, meus gerentes durante a época do mestrado e a Cícero da Silva, diretor industrial, pelo apoio e por terem possibilitado o mestrado;

Rodrigo de Souza Rocha, pelo auxílio na confecção dos painéis e nos testes;

Daniel Saks, pelo auxílio com material bibliográfico.

À BERNECK AGLOMERADOS SA na pessoa de

Lenoir Antonio da Silveira pelo gentil fornecimento de madeira particulada para confecção de painéis;

À minha esposa e filhos, pela paciência, compreensão e apoio.

RESUMO

Resinas uréia-formol são os principais adesivos usados na fabricação de painéis de madeira processada. Apesar de sua ampla importância econômica e de sua longa história de utilização, apenas a partir do desenvolvimento de técnicas de RMN ^{13}C , a sua complexa química começou a ser compreendida. Sendo um adesivo termofixo, o entendimento das características de cura da resina uréia-formol é fundamental para um aprimoramento de processos de fabricação e aplicação em painéis. Resinas uréia-formol foram analisadas por RMN ^{13}C , durante sua síntese e durante processos de cura controlados. As principais alterações durante a cura envolvem a formação de pontes metileno, a redução do teor de uréia monomérica, a degradação de pontes metileno-éter e o consumo de hidroximetilas. Ocorre crescimento das cadeias oligoméricas, com pouca formação de novas ramificações. Foi estudada a influência da temperatura de cura nas alterações de estrutura. Aparentemente, o aumento de temperatura de cura acelera o mecanismo de cura, sem alterá-lo significativamente. Foram analisadas resinas de relações molares formol/uréia de polimerização 1,80, 2,10 e 2,40. A resina de relação molar 1,80 apresentou maior teor de metilenos e testes físico-mecânicos, em painéis produzidos em escala piloto, indicaram que a resina com maior teor de pontes metileno produz painéis de maior resistência mecânica. Foi estudada a influência de dois aditivos (melamina e bórax) e um catalisador (sulfato de amônio) na formação de pontes metileno. A melamina aumentou o teor de metilenos, enquanto que o bórax aumentou o teor de hidroximetilas. Testes físico-mecânicos em painéis mostraram que a aditivação com melamina aumentou a resistência mecânica, enquanto que a aditivação com bórax aumentou a emissão de formol. O sulfato de amônio aumentou a velocidade de cura sem alterar seu mecanismo, e esta aceleração foi proporcional à dosagem de sulfato de amônio.

ABSTRACT

Urea-formaldehyde resins are the main adhesives used in wood processed panel manufacturing. Although its high economic relevance and long history, only after the development of ^{13}C NMR techniques its complex chemistry began to be understood. Being a thermosetting adhesive, the understanding of the urea-formaldehyde curing characteristics is fundamental to manufacturing and application process improvement. Urea-formaldehyde resins were analyzed by ^{13}C NMR during its synthesis and during controlled curing experiments. The main alterations during curing involve methylene bridge formation, monomeric urea decrease, methylene-ether degradation and hydroxymethyl decrease. Oligomeric chains grow with few new side-chains formation. The influence of curing temperature on structure modifications was studied. It seems that the temperature raise accelerates the curing mechanism, without modifying it. Resins with urea/formaldehyde polymerization mol ratio of 1.80, 2.10 and 2.40 were analyzed. The resin with mol ratio 1.80 showed higher methylene levels and physical-mechanic tests on pilot scale panels made with this resin showed higher mechanic resistance. The influence of two additives (melamine and borax) and one catalyst (ammonium sulphate) on methylene bridge formation was studied. Melamine addition raised the methylene levels and borax raised the hydroxymethyl levels. Physical-mechanic tests done on pilot-scale production panels showed that the resin with melamine had more methylene bonds and the resin with borax had higher formaldehyde emission. Ammonium sulphate accelerated the cure and its acceleration was proportional to ammonium sulphate dosage.

ÍNDICE

RESUMO.....	iv
ABSTRACT.....	v
ABREVIATURAS.....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiv
ÍNDICE DE ANEXOS.....	xv
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. A Madeira Processada.....	1
1.2. O Painei Compensado.....	2
1.3. O Painei Aglomerado.....	2
1.4. O Painei MDF.....	4
1.5. A Prensa Aquecida: Um Reator Químico.....	5
1.6. Resina Uréia-Formol.....	6
1.7. A Uréia.....	7
1.8. O Formol.....	9
1.9. Síntese de Resinas Uréia-Formol : Mecanismos.....	13
1.10. Síntese de Resinas Uréia-Formol : Descrição de Processo.....	14
1.11. Ressonância Magnética Nuclear do Carbono 13.....	21
1.12. Justificativa.....	27
2. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS.....	28
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
3.1. Síntese das resinas.....	29
3.1.1. Análise do teor de carbonilas.....	30
3.1.2. Análise do teor de grupos metileno-éter.....	32
3.1.3. Análise do teor de grupos metileno.....	33
3.1.4. Análise do teor de grupos hidroximetila.....	35
3.2. Cura das Resinas.....	36
3.2.1. Testes de “screening”.....	36
3.2.2. Estudo de processos de cura a diferentes temperaturas.....	40
3.2.3. Estudo da cura com diferentes razões molares de polimerização	42
3.2.3.1. Teor de carbonilas, em função do tempo de cura.....	43
3.2.3.2. Teor de grupos metileno-éter, em função do tempo de cura.....	45

3.2.3.3.	Teor de grupos metileno, em função do tempo de cura.....	47
3.2.3.4.	Teor de grupos hidroximetila, em função do tempo de cura.....	49
3.2.3.5.	Análises em Resinas Curadas e Sólidas por CP-MAS RMN ¹³ C.....	51
3.3.	Testes Físico-Mecânicos em Painéis.....	53
3.3.1.	Emissão de Formol.....	54
3.3.2.	Inchamento em água.....	55
3.3.3.	Resistência à Tração Interna.....	56
3.4.	Estudo do Processo de Cura na Presença de Aditivos.....	58
3.4.1.	Adição de 1% de melamina.....	59
3.4.2.	Adição de 1% de bórax.....	61
3.4.3.	Testes Físico-Mecânicos em Painéis com Resinas Aditivadas.....	64
3.4.3.1.	Emissão de formol.....	64
3.4.3.2.	Resistência à Tração Interna.....	65
3.4.4.	Adição de catalisador sulfato de amônio.....	66
4.	CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES.....	72
5.	MATERIAL E MÉTODOS.....	73
5.1.	Síntese das resinas.....	73
5.1.1.	Síntese da resina RufA.....	73
5.1.1.1.	Etapa de hidroximetilação da uréia.....	73
5.1.1.2.	Etapa de polimerização.....	74
5.1.1.3.	Etapa final de adição da segunda uréia.....	75
5.1.2.	Síntese da resina RufB.....	75
5.1.2.1.	Etapa de hidroximetilação da uréia.....	75
5.1.2.2.	Etapa de polimerização.....	77
5.1.2.3.	Etapa final de adição da segunda uréia.....	77
5.1.3.	Síntese da resina rufC.....	77
5.1.3.1.	Etapa de hidroximetilação da uréia.....	77
5.1.3.2.	Etapa de polimerização.....	77
5.1.3.3.	Etapa final de adição da segunda uréia.....	77
5.1.4.	Preparação das amostras para análise em RMN.....	77
5.2.	Processos de cura.....	78
5.2.1.	Teste de “screening”	78

5.2.1.1.	Preparação das amostras para análise em RMN.....	79
5.2.2.	Testes com processos de cura a diferentes temperaturas.....	79
5.2.2.1.	Cura a 45 °C.....	79
5.2.2.2.	Cura a 55 °C.....	80
5.2.2.3.	Cura a 65 °C.....	80
5.2.2.4.	Preparação de amostras para RMN ¹³ C.....	81
5.2.3.	Testes de cura de resinas com diferentes razões molares de polimerização.....	81
5.2.3.1.	Preparação de amostras para RMN ¹³ C.....	82
5.3.	Testes em Painéis	83
5.3.1.	Confecção de Painéis.....	83
5.3.1.1.	Formulação do adesivo.....	83
5.3.1.2.	Procedimento para encolagem, formação e prensagem.....	84
5.3.2.	Avaliação de Emissão de Formol.....	87
5.3.3.	Avaliação de Inchamento em Água.....	87
5.3.4.	Avaliação de Resistência à Tração Interna.....	87
5.4.	Testes de Cura com Aditivos.....	88
5.4.1.	Adição de 1% de melamina.....	88
5.4.2.	Adição de 1% de bórax.....	89
5.4.3.	Adição de catalisador sulfato de amônio.....	89
5.4.4.	Preparação das amostras para análise em RMN ¹³ C.....	90
5.4.5.	Testes Físico-Mecânicos em Painéis com Resinas Aditivadas.....	90
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91
7.	ANEXOS.....	95

ABREVIATURAS

CP-MAS	do inglês “Cross Polarization and Magic Angle Spinning”, polarização cruzada e giro em ângulo mágico
F/U	mols de formol por mol de uréia; relação molar
GPC	do inglês “Gel Permeation Chromatography”, cromatografia de permeação em gel
MDF	do inglês “Medium Density Fiberboard”, painel de fibras de média densidade
ppm	partes por milhão
RM	relação molar ou razão molar entre formol e uréia
RMN ¹ H	ressonância magnética nuclear do isótopo hidrogênio 1
RMN ¹³ C	ressonância magnética nuclear do isótopo carbono 13
RMP	relação molar ou razão molar entre formol e uréia, nas etapas de hidroximetilação e polimerização
SA	sulfato de amônio, (NH ₄) ₂ SO ₄
UF	resina uréia-formol

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Painel compensado.....	2
Figura 2. Painel aglomerado.....	3
Figura 3. Processo de fabricação de painéis aglomerados.....	4
Figura 4. Painel MDF.....	4
Figura 5. Processo de fabricação de painéis MDF.....	5
Figura 6. Fórmula estrutural da uréia.....	7
Figura 7. Reações que ocorrem na produção industrial de uréia.....	8
Figura 8. Fórmulas estruturais da uréia, biureto e ácido cianúrico.....	8
Figura 9. Uréia protonada.....	9
Figura 10. Fórmula estrutural do formol.....	10
Figura 11. Reação de hidratação do formol.....	10
Figura 12. Reação de formação de oligômeros do metilenoglicol.....	10
Figura 13. Reações para produção de formol a partir do gás natural.....	11
Figura 14. Instalações industriais para processo óxidos metálicos.....	11
Figura 15. Reação de formação de hemiacetais.....	11
Figura 16. Reação de Canizzaro.....	12
Figura 17. Reações do formol com água, uréia e fenol.....	12
Figura 18. Mecanismo da Reação entre uréia e formol, em meio ácido.....	14
Figura 19. Hidroximetilação de uréia em presença de bases.....	15
Figura 20. Formação de novos carbocátions.....	15
Figura 21. Formação de pontes metileno.....	16
Figura 22. Processo para síntese de resinas UF.....	17
Figura 23. Taxas de reação de condensação e adição em função do pH.....	18
Figura 24. Formação de hidroximetiluréias.....	18
Figura 25. Estrutura dos urons.....	19
Figura 26. Pontes metileno-éter.....	19
Figura 27. Pontes metileno.....	20
Figura 28. Fórmula genérica para oligômeros/polímero uréia-formol.....	21
Figura 29. Deslocamentos químicos para carbonos de espécies encontradas nas resinas UF.....	26
Figura 30. Espectros dos testes de “screening” na região das carbonilas, com destaque para uréia livre.....	37

Figura 31. Espectros dos testes de “screening” na região das carbonilas, com destaque para mono-hidroximetiluréias.....	38
Figura 32. Representação esquemática de alterações durante a cura.....	39
Figura 33. Espectros de cura a diferentes temperaturas na região das carbonilas, alinhados conforme a semelhança entre o perfil dos sinais.....	41
Figura 34. Percentuais de carbonos de carbonila ao longo da cura de RufB, RufA e RufC.....	43
Figura 35. Representação esquemática de alterações das carbonilas durante a cura.....	44
Figura 36. Percentuais de carbonos de grupos metileno-éter ao longo da cura das resinas RufB, RufA e RufC.....	45
Figura 37. Percentuais de carbonos de metilenos ao longo da cura das resinas RufB, RufA e RufC.....	47
Figura 38. Representação esquemática de alterações nos metilenos durante a cura.....	48
Figura 39. Percentuais de carbonos de hidroximetilas ao longo da cura das resinas RufB, RufA e RufC.....	49
Figura 40. Representação esquemática de alterações nas hidroximetilas durante a cura.....	50
Figura 41. Representação esquemática de alterações estruturais durante a cura...51	
Figura 42. Espectros obtidos por CP-MAS RMN ¹³ C das resinas curadas sólidas.....	52
Figura 43. Comparação entre espectros das amostras RufA sólido e RufA-45-120.....	52
Figura 44. Espectros por CP-MAS RMN ¹³ C de resina, painel e madeira.....	53
Figura 45. Gráfico “boxplot” de absorção de água para painéis feitos com resinas RufA, RufB e RufC.....	55
Figura 46. Gráfico “boxplot” de inchamento para painéis feitos com resinas RufA, RufB e RufC.....	56
Figura 47. Gráfico “boxplot” de resistência à tração interna para painéis feitos com resinas RufA, RufB e RufC.....	57
Figura 48. Reação entre formol e sulfato de amônio.....	58

Figura 49. Percentuais de carbonos de carbonilas de RufA com melamina ao longo da cura.....	59
Figura 50. Percentuais de carbonos de grupos metileno-éter de RufA com melamina ao longo da cura.....	60
Figura 51. Percentuais de carbonos de metilenos de RufA com melamina ao longo da cura.....	60
Figura 52. Percentuais de carbonos de hidroximetilas de RufA com melamina ao longo da cura.....	61
Figura 53. Percentuais de carbonos de carbonilas de RufA com bórax ao longo da cura.....	62
Figura 54. Percentuais de carbonos de grupos metileno-éter de RufA com bórax ao longo da cura.....	62
Figura 55. Percentuais de carbonos de metilenos de RufA com bórax ao longo da cura.....	63
Figura 56. Percentuais de carbonos de hidroximetilas de RufA com bórax ao longo da cura.....	63
Figura 57. Gráfico “boxplot” de resistência à tração interna em painéis feitos com resinas RufA e RufA com melamina.....	66
Figura 58. Percentuais de carbonos de carbonilas de RufA com sulfato de amônio (SA) a 1% e 0,1% ao longo da cura.....	68
Figura 59. Percentuais de carbonos de grupos metileno-éter de RufA com sulfato de amônio a 1% e 0,1% ao longo da cura.....	69
Figura 60. Percentuais de carbonos de metileno de RufA com sulfato de amônio a 1% e 0,1% ao longo da cura.....	70
Figura 61. Percentuais de carbonos de hidroximetilas de RufA com sulfato de amônio a 1% e 0,1% ao longo da cura.....	71
Figura 62. Balão-reator e acessórios para a síntese de resinas.....	74
Figura 63. Tubos Gardner-Holdt para medição de viscosidade.....	75
Figura 64. Encoladeira de laboratório.....	85
Figura 65. Encoladeira aberta.....	85
Figura 66. Prensa de laboratório.....	86
Figura 67. Painel de aglomerado de 40 x 40 cm.....	86

Figura 68. Máquina universal de testes, com dispositivo para medição de resistência à tração interna de aglomerados.....88

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Percentuais de carbonos de carbonilas durante as sínteses das três resinas.....	30
Tabela 2. Percentuais de carbonos de grupos metileno-éter durante as sínteses das três resinas.....	32
Tabela 3. Percentuais de carbonos de grupos metileno durante as sínteses das três resinas.....	33
Tabela 4. Percentuais de carbonos de grupos hidroximetila, metilenoglicol e oximetileno durante as sínteses das três resinas.....	35
Tabela 5. Resultados de emissão de formol em painéis feitos com RufA, RufB e RufC.....	54
Tabela 6. Percentuais de carbonos de metilenos ao final dos experimentos de cura das resinas RufA, RufB e RufC.....	57
Tabela 7. Resultados de emissão de formol em painéis feitos com RufA e RufA com bórax.....	65
Tabela 8. Amostras coletadas de RufA ao longo da cura a 45 °C.....	80
Tabela 9. Amostras coletadas de RufA ao longo da cura a 55 °C.....	80
Tabela 10. Amostras coletadas de RufA, RufB e RufC ao longo da cura.....	82

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1: Espectros de Síntese da resina Ruf A.....	96
Anexo 2. Espectros de Síntese da resina RufB.....	97
Anexo 3. Espectros de Síntese da resina RufC.....	98
Anexo 4. Espectros de Testes de “screening” de cura na região dos metilenos.....	99
Anexo 5. Espectros de Testes de “screening” de cura, na região das hidroximetilas.....	100
Anexo 6. Espectros da resina RufA durante cura a 45 °C.....	101
Anexo 7. Espectros da resina RufB durante a cura a 45 °C.....	102
Anexo 8. Espectros da resina RufC, durante a cura a 45 °C.....	103
Anexo 9. Espectros de resina RufA com bórax, durante a cura a 45 °C.....	104
Anexo 10. Espectros de resina RufA com melamina, durante a cura a 45 °C.....	105

1 INTRODUÇÃO

1.1 A Madeira Processada

Ao longo dos séculos o homem tem feito uso da madeira como material de construção e matéria-prima para confecção de toda sorte de utilidades. De navios a violinos, inclusive casas, móveis e utensílios domésticos, a própria história das civilizações confunde-se com a história da utilização da madeira¹.

A madeira apresenta boas propriedades, como: leveza, resistência mecânica, fácil conformação, isolamento térmico e acústico, disponibilidade renovável pelo reflorestamento, etc. Apesar do surgimento de novos materiais, como os polímeros sintéticos a partir do petróleo, no século passado, e apesar do aprimoramento de outros materiais tradicionais, como ligas metálicas e materiais cerâmicos, a madeira continua com seu prestígio e espaço garantidos na vida moderna¹.

Desde a metade do século passado, devido ao crescente esgotamento das reservas florestais naturais, desenvolveu-se uma nova indústria, a de madeira processada. Suas matérias-primas são: a madeira reflorestada de crescimento rápido e a madeira reciclada. Através de maquinário e instalações industriais apropriados, a madeira é cortada em lascas, triturada ou desfibrada e adquire novas conformações, através da colagem com diversos tipos de adesivos. A conformação mais produzida é a de painéis, mas também se produz vigas e peças de formatos variados^{2,3}.

A indústria de painéis de madeira processada desenvolveu diversas tecnologias para a obtenção de diferentes tipos de painéis, como por exemplo: compensado, aglomerado, MDF (“Medium Density Fiberboard”), entre outros. Em todos esses tipos de painéis estão envolvidos dois substratos principais: madeira e adesivo^{2,3}.

A indústria de painéis de madeira processada tem experimentado um rápido crescimento no Brasil, principalmente na fabricação de aglomerados e MDF. Deve-se isto a uma substancial disponibilidade de madeira reflorestada de pinheiros (*Pinus spp*) e eucalipto (*Eucalyptus spp*) que atraiu a instalação no país de grupos industriais com modernas tecnologias de processamento⁴.

1.2 O Painel Compensado

O painel compensado (Figura 1) é produzido a partir de lâminas de madeira de espessura entre 1 e 5 mm, coladas entre si pela ação de adesivos, feitos principalmente à base de resinas uréia-formol ou fenol-formol. O processo de produção consiste em²:

1º.: Corte das lâminas a partir de toras de madeira,

2º.: Secagem das lâminas em estufas,

3º.: Aplicação do adesivo líquido viscoso por meio de atomizadores, calandras ou gotejadores,

4º.: Montagem dos painéis. As lâminas são dispostas uma sobre a outra de forma a alternar a direção das fibras, criando assim um efeito compensatório nos esforços de flexão exercidos sobre o painel, vindo daí a denominação “madeira compensada” ou “compensado”.

5º.: Pré-prensagem em uma prensa à temperatura ambiente e

6º.: Prensagem a quente. Na prensagem a quente o adesivo é curado, alcançando seu estado polimérico entrecruzado, infusível, rígido e insolúvel^{2,3}.



Figura 1. Painel compensado (foto do autor).

1.3 O Painel Aglomerado

O painel aglomerado (Figura 2), por sua vez, é obtido pela colagem de partículas trituradas de madeira, com dimensões entre 0,1 a 10 mm de comprimento. A vantagem do painel aglomerado é utilizar madeira reciclada, restos de galhos, até

mesmo cascas e resíduos agrícolas lignocelulósicos^{2,3}. As partículas são obtidas pela trituração da madeira e são classificadas em dois tamanhos principais: as partículas menores são usadas para compor as camadas externas do painel, enquanto que as partículas maiores são usadas para compor a camada interna do painel.



Figura 2. Painel aglomerado (foto do autor).

Após secagem até a umidade desejada, as partículas recebem o adesivo (Figura 3). O adesivo principalmente usado é feito à base de resinas uréia-formol. A aplicação do adesivo é feita por meio de “encoladeiras”, que são equipamentos em forma de tambores cilíndricos, dotados de agitação mecânica interna por meio de pás, nos quais a madeira particulada é misturada com o adesivo. A seguir a madeira com adesivo é distribuída uniformemente sobre uma esteira contínua por meio de um sistema de esteiras e rolos denominado “formadora”. A formadora dispõe as camadas interna e externas sobre a esteira contínua, que por sua vez conduz a uma pré-prensa e finalmente à prensa aquecida. A energia térmica fornecida pela prensa às superfícies do material vaporiza a umidade, formando uma frente de vapor que conduz a energia para dentro do painel em formação. Ocorre, então, a cura da resina, consolidando definitivamente o painel^{2,3}.

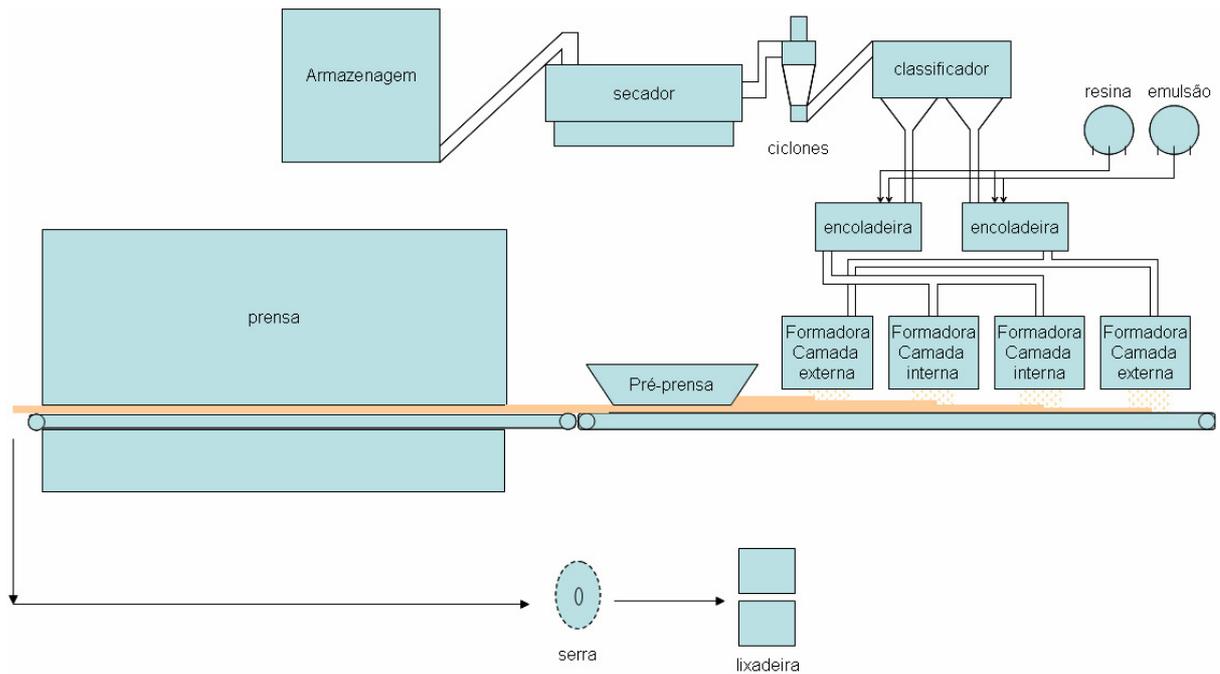


Figura 3. Processo de fabricação de painéis aglomerados (figura do autor).

1.3 O Painel MDF

O MDF (Figura 4) é obtido pela colagem de fibras de madeira.



Figura 4. Painel MDF (foto do autor).

A madeira em toras é descascada e triturada na forma de lascas de 5 a 10 cm de largura e comprimento por 2 a 5 cm de espessura (Figura 5). Após lavagem e cozimento da madeira com vapor, as lascas entram em um equipamento denominado “desfibrador”, que aplica um esforço de cisalhamento por meio de dois discos paralelos, em alta rotação. A madeira é reduzida a fibras de 0,1 a 2 cm de

comprimento e espessura de dezenas de micra. A mistura destas fibras com água pressurizada e vapor é conduzida por um duto que recebe o adesivo por meio de bicos injetores. Logo a seguir a mistura é injetada para o interior de uma tubulação de 1 a 2 metros de diâmetro, na qual é arrastada por um fluxo de gases quentes proveniente de uma fornalha. Esse transporte pneumático das fibras promove alta turbulência e contato entre fibra e adesivo. Ao final deste tubo, denominado “secador”, o vapor de água é lançado na atmosfera e as fibras com adesivo são recolhidas por um ciclone, sendo conduzidas por um sistema de esteiras e rolos para a esteira contínua de uma prensa aquecida^{2,3}.

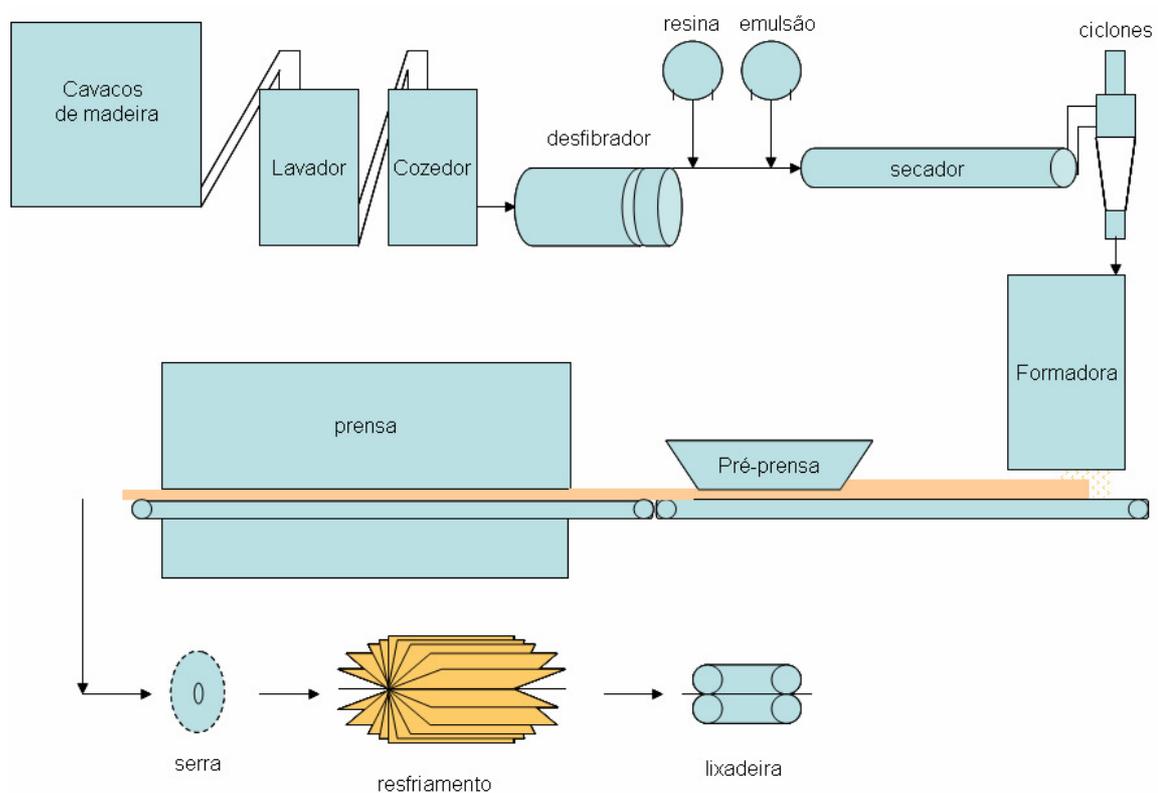


Figura 5. Processo de fabricação de painéis MDF (figura do autor).

1.5 A Prensa Aquecida: Um Reator Químico

Durante a prensagem, os “pratos” ou a cinta metálica contínua estão aquecidos entre 200 e 240 °C e transmitem energia calorífica ao conjunto de partículas com adesivo.

O vapor gerado no contato metal–madeira avança para o interior do painel, servindo como meio de transmissão de energia. A temperatura no interior do painel em formação alcança entre 100 e 120 °C.

A madeira possui acidez natural, devido a uma variedade de ácidos orgânicos hidrossolúveis. O contato da madeira com o adesivo reduz o pH e, além disso, podem ser adicionadas ao adesivo algumas substâncias que aceleram a redução do pH, comumente chamadas no meio industrial de “catalisadores”. Dessa forma, a resina presente no adesivo cura em uma faixa ácida de pH, de cerca de 4,5 a 4,8^{2,3}.

A cura da resina ocorre enquanto as partículas de madeira estão comprimidas e em íntimo contato, consolidando o painel. Por meio da cura da resina os painéis adquirem consistência físico-mecânica.

1.6 Resina Uréia-Formol

A resina uréia-formol (UF) é o adesivo mais utilizado na fabricação de painéis de madeira aglomerada e de painéis de MDF³. O amplo emprego das resinas uréia-formol para a fabricação de painéis deve-se a²⁻⁸:

- seu baixo custo, devido ao baixo custo das suas matérias-primas uréia e formol;
- ter como veículo a água, favorecendo o seu uso na indústria madeireira;
- alta velocidade de cura, em comparação a outras resinas;
- pouco desenvolvimento de cor, em relação a outras resinas;
- resistência à chama, pela presença de nitrogênio.

A história das resinas uréia-formol começa no século XIX. Pode-se agrupar os acontecimentos dessa história em seis etapas que se sobrepõem⁷.

A primeira etapa ocorreu com a síntese das matérias-primas. Em 1824 Wöhler sintetizou a uréia e Butlerov descobriu o formol em 1859.

A segunda etapa envolveu a formação dos primeiros materiais resinosos, a partir de 1880. Tollens trabalhou com o formol e estudou a condensação entre formol e uréia.

A terceira etapa foi de prospecção comercial. Em 1887 Goldschmidt lançou a primeira patente de resina uréia-formol. A maior parte das aplicações envolvia fabricação de peças por moldagem. Experimentou-se até a substituição do vidro,

devido à sua transparência, sem sucesso. Na Segunda Guerra Mundial, com a escassez de madeira na Alemanha, surgem os primeiros painéis de aglomerado feitos com resina UF.

A quarta etapa foi de comercialização das resinas. Começou na década de 20 na Áustria, Alemanha e EUA. Logo a CIBA e a IG Farbenindustrie lideraram a produção e tecnologia de UF.

A quinta etapa foi de consolidação e abertura de novos mercados em diversas aplicações. Entre 1930 e 1970 as formulações de resinas não sofreram grandes alterações.

Na sexta etapa, dos anos 70 até hoje, surgiram pressões dos ambientalistas e dos usuários por painéis de baixas emissões de formol. Isso provocou um novo interesse pela química das resinas UF ao mesmo tempo que surgiram novas técnicas analíticas que auxiliaram a elucidar a estrutura química das resinas UF. Novas formulações reduziram emissões de formol de 6 até 10 vezes.⁷

1.7 A Uréia

O corpo humano expele cerca de 50 gramas por dia de uréia (Figura 6). Ela foi identificada pela primeira vez por Roulle em 1773. Em 1828 Wöhler sintetizou uréia a partir do cianato de amônio (NH_4OCN), composto reconhecidamente inorgânico, quebrando a barreira conceitual que existia entre a química inorgânica e a química da matéria viva.⁷

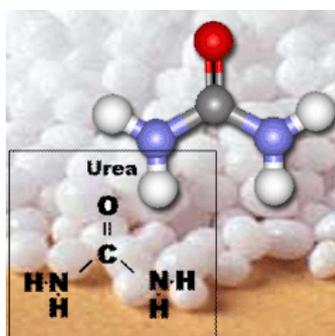


Figura 6. Fórmula estrutural da uréia.

Depois de trinta anos a uréia tornou-se popular como fertilizante. Hoje em dia, a agricultura mundial tem como base a uréia como fonte de nitrogênio. Apesar de tão grande importância comercial e estratégica para a sociedade contemporânea, a química da uréia é pouco estudada⁷.

A uréia é industrialmente produzida a partir da desidratação do carbamato de amônio em altas pressões e temperaturas. O carbamato de amônio é obtido pela reação entre dióxido de carbono e amônia. As duas reações (Figura 7) são conduzidas simultaneamente em um mesmo reator de alta pressão.

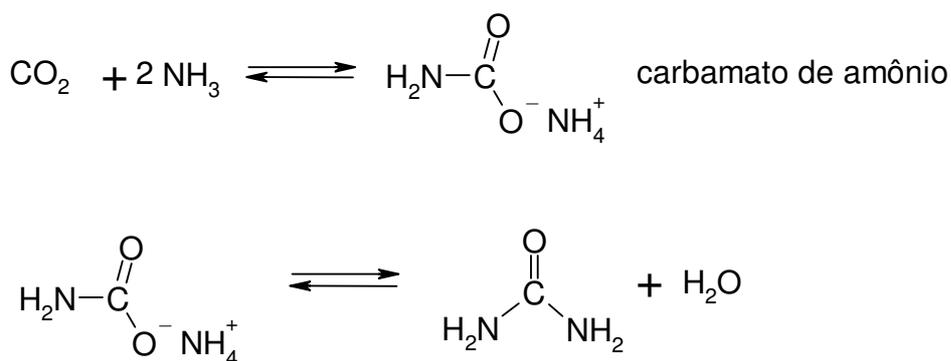


Figura 7. Reações que ocorrem na produção industrial de uréia.⁷

A uréia pura líquida decompõe-se acima de 135 °C, produzindo amônia, dióxido de carbono e ácido cianúrico. Entre 150 e 170 °C forma-se biureto e acima de 200 °C forma-se ácido cianúrico (Figura 8).

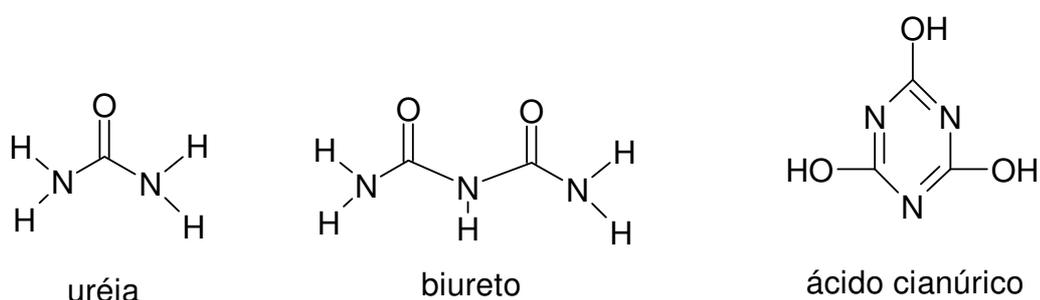


Figura 8. Fórmulas estruturais da uréia, biureto e ácido cianúrico.⁷

A sua dissolução em água é endotérmica e sua solubilidade aumenta com a temperatura; a 17 °C é de 100 g / 100g de água. Uma solução aquosa de uréia

decompõe-se lentamente em carbamato de amônio, que por sua vez decompõe-se em amônia e dióxido de carbono; tanto ácidos como bases catalisam a decomposição. Na verdade, esta é a base para sua utilização como fertilizante.

A uréia pode reagir basicamente de três formas:

1 – Com ácidos, forma sais que contém o íon representado na Figura 9.

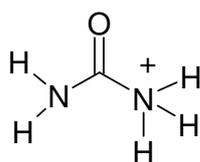


Figura 9. Uréia protonada.⁷

Por exemplo, com ácido nítrico, forma $\text{NH}_2(\text{CO})\text{NH}_3\text{NO}_3$.

2 – Com muitas substâncias forma clatratos e adutos; por exemplo, com: fenol, hidroquinona, ácido fórmico, ácido salicílico, ácido tricloroacético, amônia, peróxido de hidrogênio e antipiridina. Clatratos são misturas, nas quais uma molécula pequena fica aprisionada, em cristais de outra substância, quando a solução é resfriada e um dos componentes cristaliza. Os adutos são associações, geralmente entre duas moléculas de substâncias diferentes, nas quais não ocorrem alterações em suas estruturas originais; geralmente ocorrem entre ácidos de Lewis e bases de Lewis.

3 – Reações típicas dos grupos funcionais carbonila e amida. Na carbonila, devido ao deslocamento da nuvem eletrônica para o oxigênio, o carbono se comporta de modo mais eletrofílico, o que favorece a reação com compostos nucleofílicos.

1.8 O Formol

Butlerov descobriu o formol em 1859 quando tentava preparar metilenoglicol, $\text{CH}_2(\text{OH})_2$.⁷

O formol ou formaldeído é um gás de odor pungente e irritante. É o composto carbonílico mais reativo encontrado na natureza (Figura 10). Sua concentração depende muito de outras substâncias, pois é muito reativo. Existe na “atmosfera” de muitas estrelas e no espaço interestelar. No ar urbano chega a 0,12 ppm.⁷

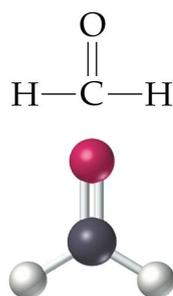


Figura 10. Fórmula estrutural do formol.

Tem ponto de ebulição $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$ e massa molar 30,03 daltons. É solúvel em água na forma de metilenoglicol (Figura 11). De fato, a concentração de formaldeído não-hidratado monomérico em água é muito baixa, geralmente menor que 0,01 %. Formol puro pode existir apenas como vapor diluído.⁷

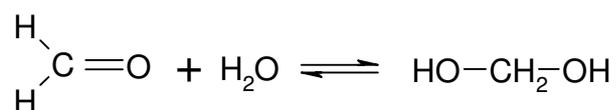


Figura 11. Reação de hidratação do formol, produzindo metilenoglicol ou metanodiol.⁷

O formol em água está presente na forma de oligômeros do metilenoglicol; quando o número de resíduos de monômero é maior que 10, começa a precipitação como paraformol, um pó branco (Figura 12)⁷.

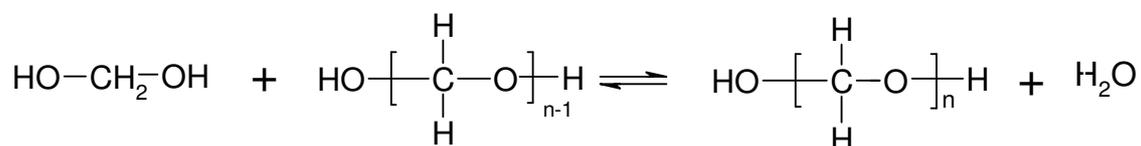


Figura 12. Reação de formação de oligômeros do metilenoglicol.⁷

É produzido industrialmente a partir do metanol, que é obtido do gás natural (Figuras 13 e 14).

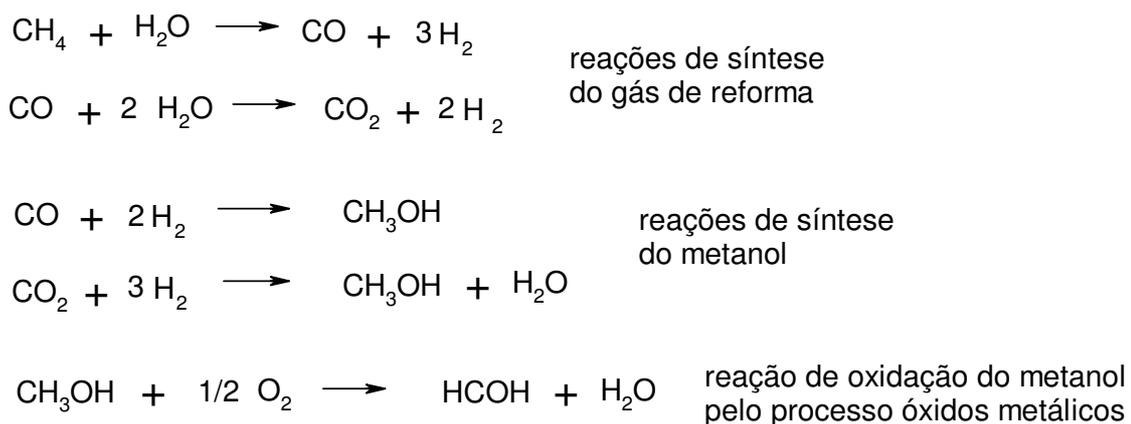


Figura 13. Reações para produção de formol a partir do gás natural.⁷



Figura 14. Instalações industriais para processo óxidos metálicos.

Álcoois podem reagir com formol aquoso em pH neutro, formando hemiacetais (Figura 15).

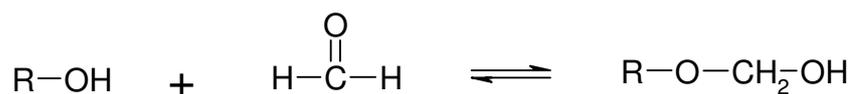


Figura 15. Reação de formação de hemiacetais.⁷

Para evitar a precipitação como paraformol, as soluções de formol podem ser estabilizadas por álcool, uréia, melamina, metilcelulose ou derivados de guanidina.⁷

As soluções de formol são ácidas em função da reação de Canizzaro, decomposição auto-redox espontânea (Figura 16). O pH de soluções aquosas é em torno de 2,5 a 4,4 devido ao ácido fórmico produzido.⁷



Figura 16. Reação de Canizzaro.⁷

A reação de Canizzaro é acelerada em meio alcalino e em meio altamente ácido. A temperaturas menores de 60 °C é a principal reação de decomposição de soluções alcalinas. Acima de 70 °C a condensação aldólica, que conduz à formação de açúcares, torna-se mais importante.

Em sistemas aquosos o formol é quantitativamente convertido ao metilenoglicol. Esta reação é reversível. A uréia e o fenol sofrem reações análogas (Figura 17).

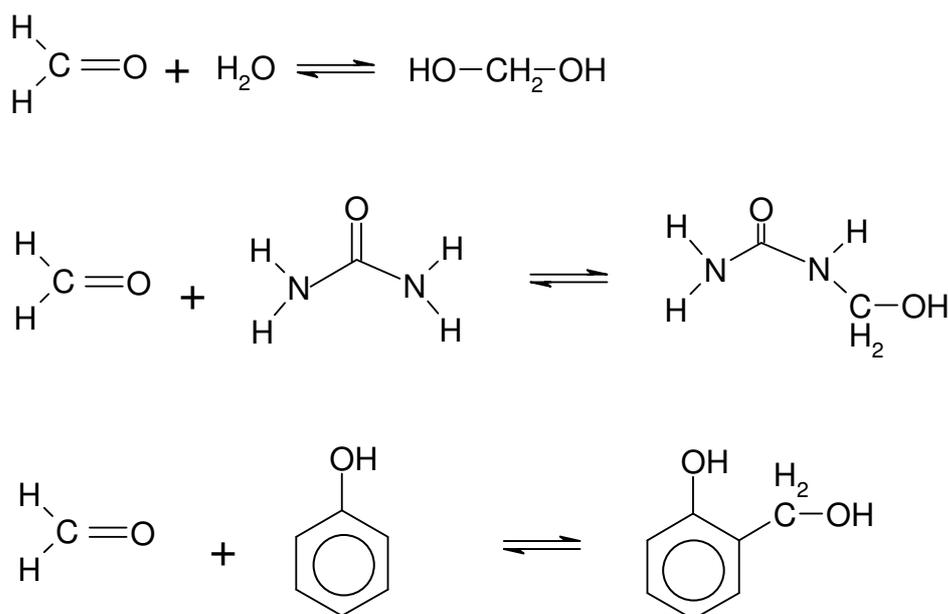


Figura 17. Reações do formol com água, uréia e fenol.⁷

Estas reações são o primeiro passo na preparação de resinas. São muito sensíveis ao pH. Normalmente são conduzidas em meio neutro ou um pouco alcalino⁷.

1.9 Síntese de Resinas Uréia-Formol: Mecanismos

Apesar das resinas UF serem obtidas através de apenas dois reagentes principais, elas apresentam uma ampla variedade de reações e estruturas possíveis⁵⁻⁸. Este fato, aliado à labilidade de seus grupos funcionais, sempre apresentou grandes desafios à sua pesquisa.

A preparação e investigação de propriedades das resinas UF podem ser relacionadas à síntese da uréia por Wöhler⁷ em 1824 e do formaldeído por Butlerov em 1859. Mais tarde, Tollens⁹ em 1884 foi quem primeiro investigou a estrutura dos produtos das reações entre uréia e formol.

Após a Segunda Guerra Mundial o seu amplo emprego na indústria madeireira provocou um impulso nas pesquisas. Os trabalhos de Crowe e Lynch^{10,11} e de Jong e Jonge¹²⁻¹⁵ buscaram estabelecer correlações cinéticas das reações entre uréia e formol. Jong e Jonge, trabalhando com soluções diluídas, mediram as constantes de equilíbrio da reação de hidroximetilação da uréia e propuseram mecanismos¹². Trabalhando com soluções concentradas, provaram que as mesmas constantes de equilíbrio são válidas e também são válidos os mecanismos propostos¹³.

A base da química das resinas uréia-formol consiste na adição por etapas entre uréia e formol até a obtenção de uma resina de baixa massa molar. O comportamento da interação uréia-formol é determinado pelos grupos funcionais. A uréia reage como uma amina e o formol reage como um glicol. Durante a formação dos produtos de reação iniciais libera-se água.

O caminho da reação depende do pH, da concentração, da relação molar, da temperatura, do tempo de reação e da seqüência das reações. Portanto, devido ao enorme número de permutações possíveis entre esses parâmetros, o sistema é complexo, apesar de partir de apenas dois reagentes de grupos funcionais simples.

Na reação entre uréia e formol pode-se obter a hidroximetilação da uréia por dois mecanismos: em presença de ácidos ou em presença de bases.

Em meio ácido, a reação provavelmente se passa via intermediário carbocátion ($\text{H}_2\text{C}^+\text{OH}$), como mostra a Figura 18^{7,12}.

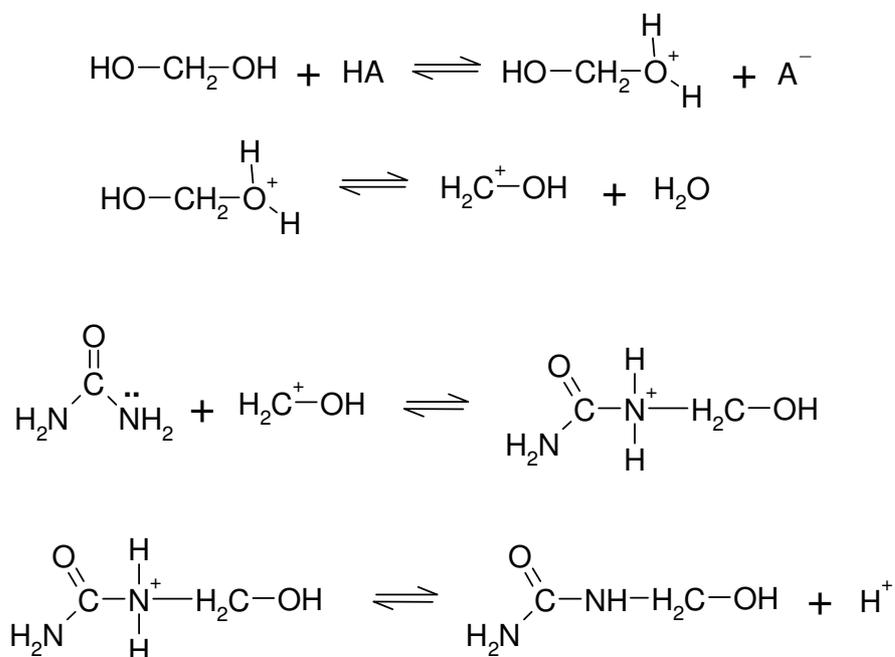


Figura 18. Mecanismo da Reação entre uréia e formol, em meio ácido¹².

Em presença de bases o mecanismo aceito envolve o ataque da base ao grupo amino, que por sua vez ataca o metilenoglicol formando o grupo hidroximetila¹², como mostra a Figura 19.

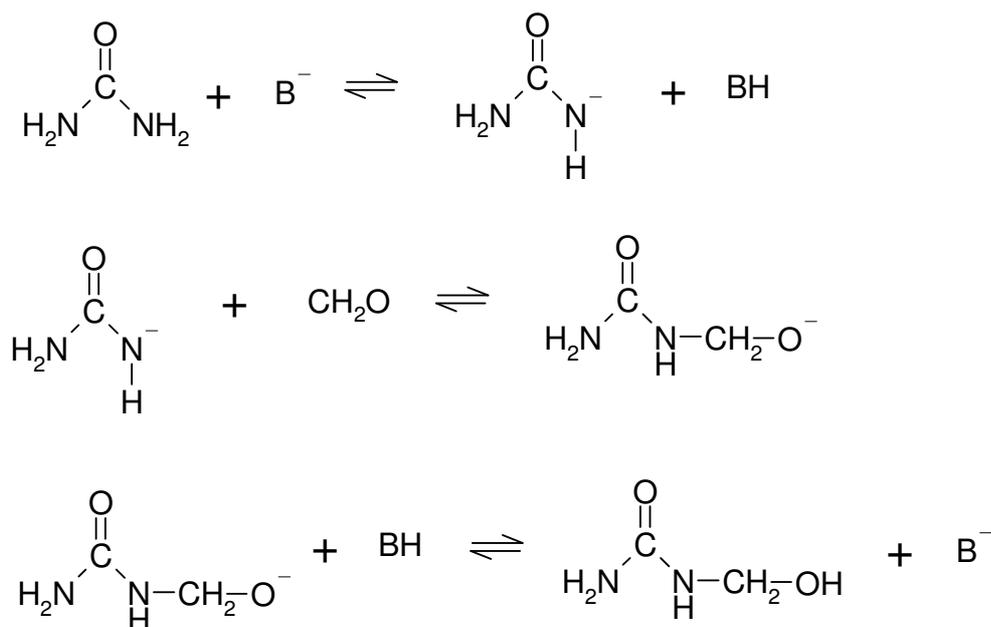


Figura 19. Hidroximetilação de uréia em presença de bases.¹²

Desta forma obtém-se a hidroximetilação da uréia tanto em meio ácido como em meio alcalino.

A etapa seguinte na formação de oligômeros UF consiste na condensação dos compostos hidroximetilados. A chave para a condensação destes compostos é sua habilidade de aceitar um próton e formar novos carbocátions^{7,14} (Figura 20).

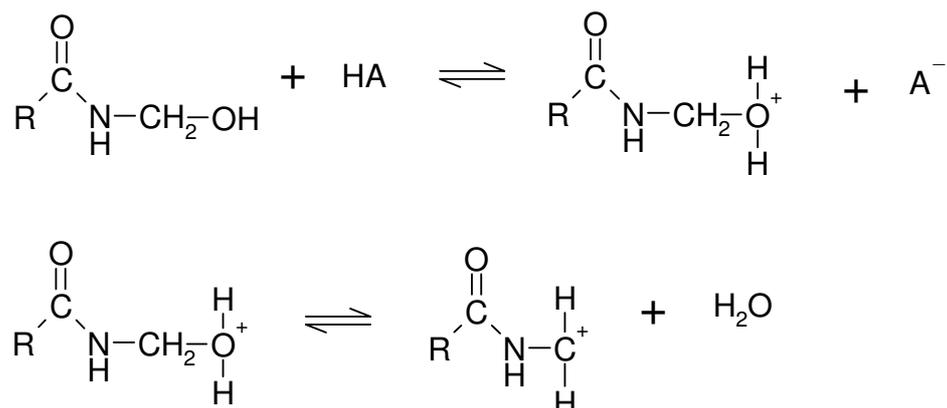


Figura 20. Formação de novos carbocátions.¹⁴

Dependendo das proporções entre formol e uréia, e dependendo da concentração de ácido, formam-se os diferentes tipos de carbocátion, resultando em diferentes produtos.

Os novos carbocátions reagem com nitrogênios de uréia, formando pontes metileno¹⁴ (Figura 21).

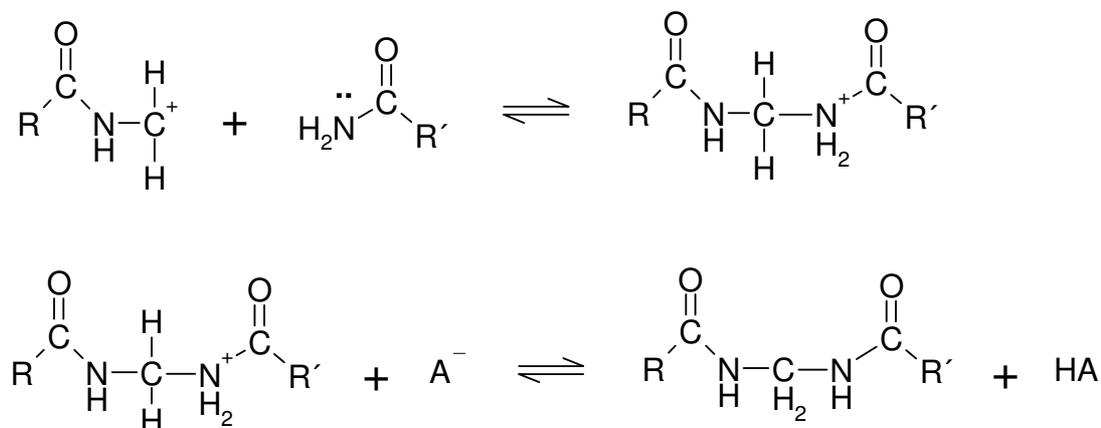


Figura 21. Formação de pontes metileno.¹⁴

Se a proporção U:F for igual a 1 e a solução for fracamente ácida (ou seja, com o pH do meio acima de 5) forma-se poli(metileno uréia) linear, de baixa solubilidade, o que limita o avanço da polimerização para cerca de 5 resíduos de uréia por oligômero. Com maiores quantidades de formol, entretanto, formam-se mais hidroximetilas ligadas aos oligômeros, que tendem a solubilizar, possibilitando a formação de oligômeros maiores. As relações molares de polimerização conduzidas na indústria são tipicamente U:F = 1,60 a 2,60.

1.10 Síntese de Resinas Uréia-Formol: Descrição de Processo

A síntese de resinas UF para indústria madeireira é normalmente um processo conduzido em três etapas, em um mesmo reator. Na primeira etapa, uma porção inicial de uréia sofre hidroximetilação alcalina pelo formol; na segunda etapa, ocorre a polimerização em meio ácido das hidroximetilas formadas e na terceira etapa há uma adição de segunda porção de uréia, que reage com o formol livre formando novas hidroximetiluréias (Figura 22).

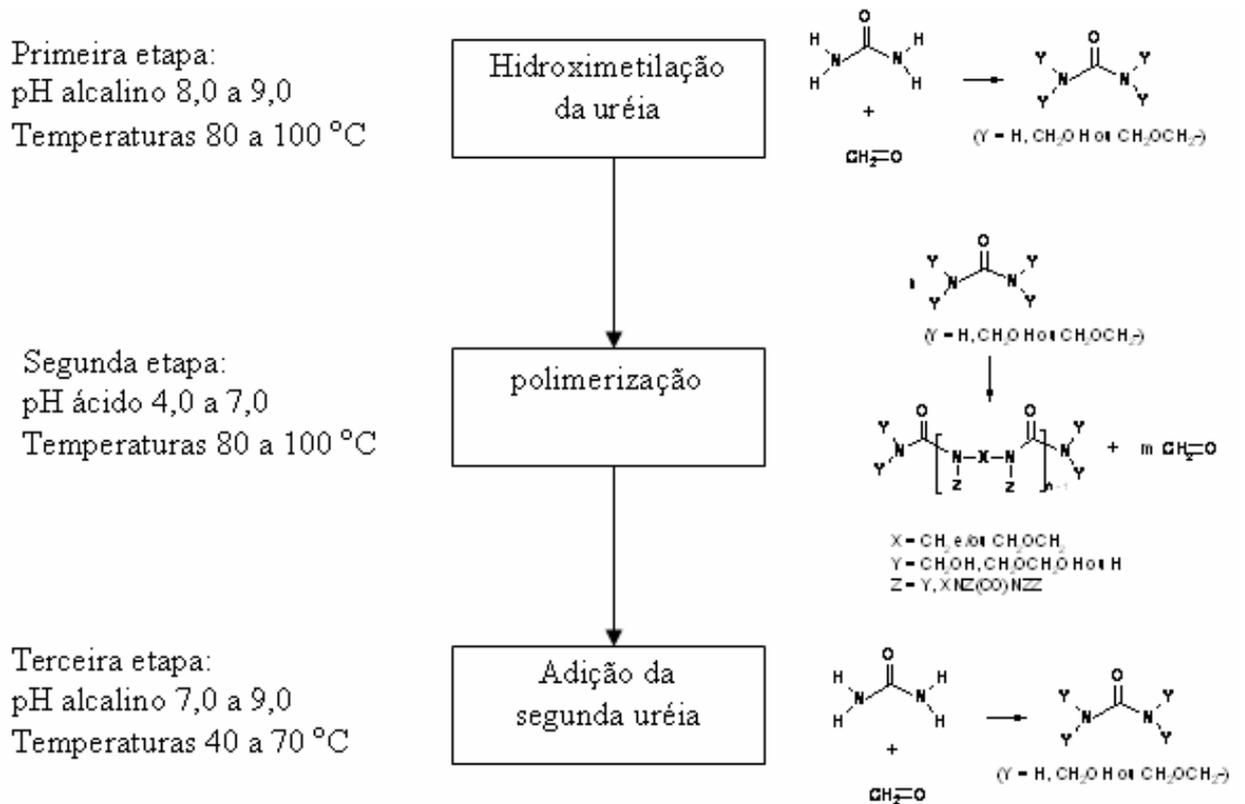


Figura 22. Processo para síntese de resinas UF.¹⁶

A primeira reação, chamada metilolação ou hidroximetilação, é catalisada tanto por bases como por ácidos. A segunda reação, chamada condensação ou polimerização, é catalisada apenas por ácidos. A qualidade da resina aquosa e do produto final depende do controle dessas duas reações. Na Figura 23 estão representadas as taxas de reação em função do pH, para as duas reações⁷.

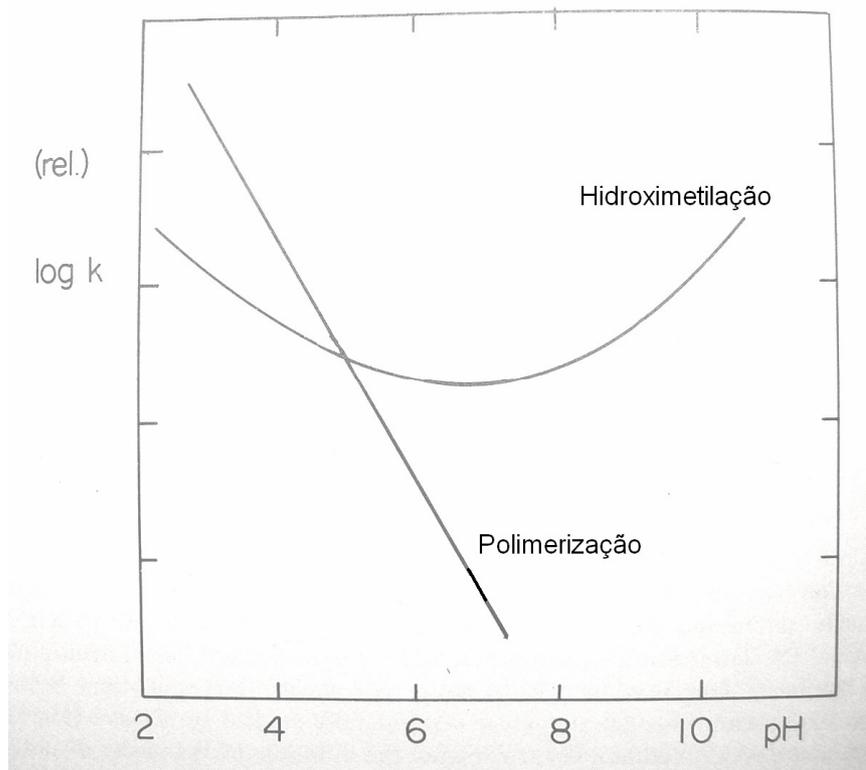


Figura 23. Taxas de reação de condensação e adição em função do pH.⁷

Na primeira etapa, a hidroximetilação refere-se à adição de até três moléculas do formaldeído bifuncional a uma molécula de uréia produzindo assim hidroximetiluréias, como mostra a Figura 24.

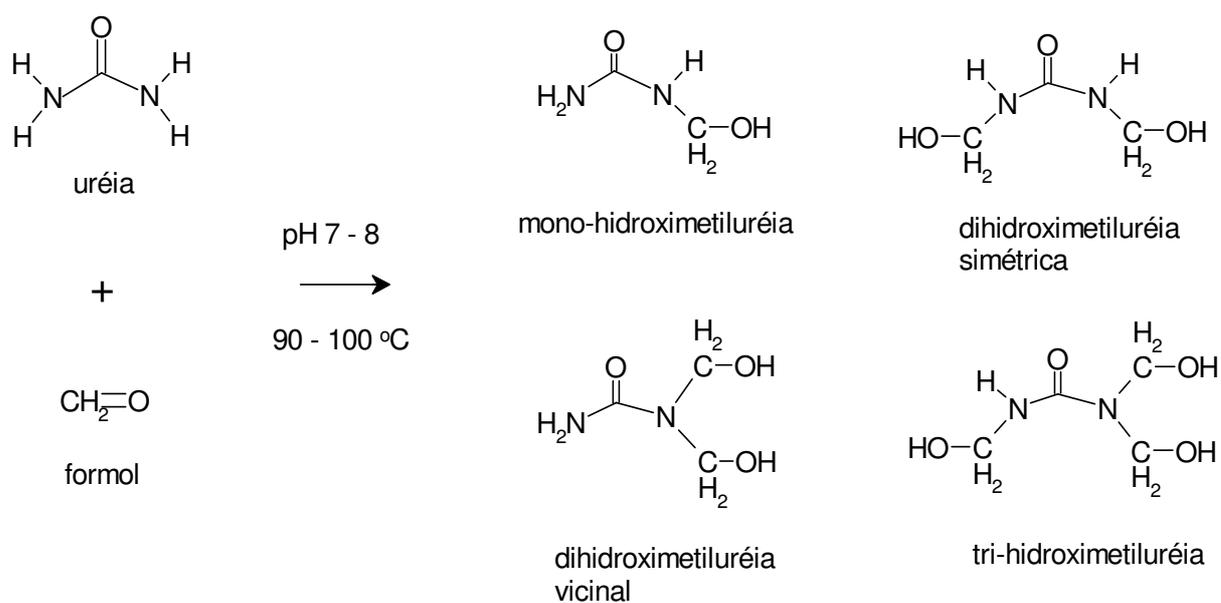
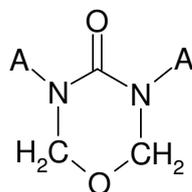


Figura 24. Formação de hidroximetiluréias.¹⁶

A tetra-hidroximetiluréia nunca foi identificada. Possivelmente por impedimentos estéricos, não ocorre a tetra-substituição. Uma possibilidade de tetra-substituição, porém, é a formação de estruturas cíclicas chamadas urons (Figura 25)¹⁷.



urons

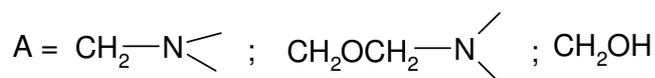
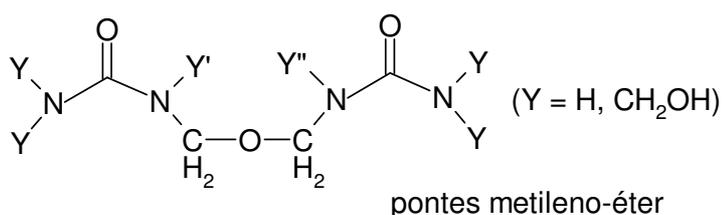


Figura 25. Estrutura dos urons.¹⁶

A relação molar formol/uréia típica da indústria é de 1,60 a 2,60 para as etapas de hidroximetilação e de condensação. As condições de hidroximetilação alcalina usadas (pH levemente alcalino e temperaturas em torno de 70 °C) favorecem também a formação de pontes metileno-éter (-CH₂-O-CH₂-) entre hidroximetiluréias (Figura 26). Estas pontes éter podem mais tarde sofrer rearranjo formando pontes metileno (-CH₂-) e, desta forma, liberar moléculas de formol.

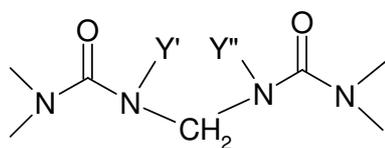


metileno-éter tipo I : Y' = Y'' = H
 metileno-éter tipo II : Y' = H ; Y'' = CH₂OH ou CH₂OCH₂
 metileno-éter tipo III : Y' = Y'' = CH₂OH ou CH₂OCH₂

Figura 26. Pontes metileno-éter.¹⁶

A segunda etapa, de condensação ácida, sintetiza o oligômero UF. As hidroximetiluréias, a uréia livre e o formol livre reagem formando moléculas lineares

ou parcialmente ramificadas com massas moleculares médias ou grandes. O tipo de ponte predominantemente formada nesta fase é a ponte metileno (Figura 27).



metileno tipo I : Y' = Y'' = H
 metileno tipo II : Y' = H; Y'' = A
 metileno tipo III : Y' = Y'' = A

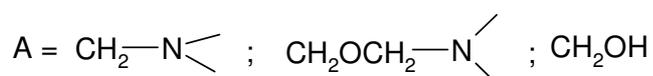


Figura 27. Pontes metileno.¹⁶

Na terceira etapa da síntese, o pH é novamente ajustado para levemente alcalino e acrescenta-se uma segunda porção de uréia, que reage com o formol livre produzindo mais hidroximetiluréias. Esta etapa foi introduzida a partir da década de 70, para reduzir a emissão de formol a partir dos painéis e para conferir melhor estabilidade de armazenamento às resinas. A relação molar formol/uréia final varia tipicamente entre 1,00 e 1,80.

Em terminologia da química de polímeros, as resinas UF são poli(alquileno amidas).

Portanto, na resina UF há diferentes espécies químicas⁵⁻⁸:

- formol livre, que está em equilíbrio com grupos hidroximetila no oligômero e na segunda uréia;
- hidroximetiluréias monoméricas, que foram formadas principalmente pela reação da segunda uréia com o alto teor de formol livre na etapa de condensação ácida;
- hidroximetiluréias oligoméricas que não reagiram totalmente na reação de condensação ácida;
- moléculas de massa molecular maior, que são as moléculas de polímero no sentido mais preciso do termo.

Na figura 28 está representada uma fórmula genérica para oligômeros/polímero uréia-formol.

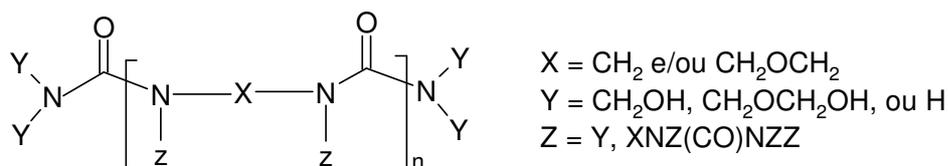


Figura 28. Fórmula genérica para oligômeros/polímero uréia-formol.¹⁶

1.11 Ressonância Magnética Nuclear do Carbono 13

A espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear tornou-se, nas últimas décadas, uma das técnicas mais bem sucedidas na investigação de estruturas moleculares.

As resinas UF são misturas de substâncias de baixo e de alta massa molar em equilíbrio complexo. A RMN, em particular de ¹³C, permite a identificação e a quantificação de estruturas e funções orgânicas sem interferência significativa nestes equilíbrios^{5-8,16-40}.

Todos os núcleos de átomos possuem carga. Em alguns casos a carga gira em torno do eixo nuclear gerando um dipolo magnético ao longo do eixo. Cada próton e cada nêutron têm sua própria rotação e, de acordo com a mecânica quântica, a resultante de seus momentos magnéticos poderá ser zero, 1/2, 1 ou maior que 1. Se for zero, o átomo não produzirá sinal de RMN. Exemplos são o carbono 12 e o oxigênio 16. Se a resultante for 1/2, a distribuição de carga no núcleo será uniforme e esférica, possibilitando duas orientações em relação a um campo magnético externo: alinhado “a favor do campo” (estado fundamental) ou alinhado “contra o campo” (estado excitado) externo. Um quantum de energia na faixa da radiofrequência é capaz de inverter a posição do núcleo “a favor do campo” para a posição “contra o campo” externo. Esta frequência é chamada “frequência de Larmor”. Esta situação produz sinal de RMN passível de interpretação. São exemplos o hidrogênio 1, o flúor 19, o carbono 13, o nitrogênio 15, o fósforo 31 e o silício 29. Núcleos com momento magnético igual ou maior a 1 possuem distribuição de carga não-uniforme e a interpretação de seu comportamento num campo magnético externo é muito complexa^{18,19}.

Portanto, a técnica resume-se em alinhar-se os momentos magnéticos dos núcleos de átomos de determinados isótopos em um campo magnético externo; uma

vez alinhados, esses núcleos sofrerão interação, com energia no comprimento de onda da radiofrequência, em função das suas posições na estrutura molecular. Dessa forma pode-se correlacionar a interação energética com a estrutura, ou seja, pode-se fazer espectrometria.

Na verdade os núcleos em rotação não estão na mesma direção do campo externo, mas desenvolvem um movimento de precessão em torno do eixo do campo externo, da mesma forma que um pião. A velocidade angular de precessão é quantizada, de forma que se irradiarmos na frequência apropriada, ocorre absorção que muda o núcleo do estado fundamental para o estado excitado.

Se todos os núcleos absorvessem radiação no mesmo comprimento de onda, teríamos apenas um pico de absorção no espectro. Porém, como os núcleos estão dispostos em meios magnéticos que dependem da proximidade de outros núcleos e das densidades eletrônicas em seu entorno, ou seja, dependem da estrutura em torno desses núcleos, eles absorverão energia em comprimentos de onda ligeiramente diferentes.

Cada núcleo é envolvido por uma nuvem eletrônica em movimento constante. Quando sob o campo magnético externo, os elétrons tendem a circular no sentido de oposição ao campo. O resultado é um efeito de blindagem magnética em torno do núcleo, fazendo com que ele “sinta” um campo magnético ligeiramente diferente. O ajuste do campo de ressonância ou da frequência é da ordem de partes por milhão em relação ao campo magnético externo. Surge daí a expressão “deslocamento químico” e sua unidade “ppm”. Cada núcleo de determinado isótopo em questão tem seu deslocamento químico em função da vizinhança eletrônica, ou seja, de sua posição na estrutura do composto químico^{18,19}.

Com o aprimoramento das técnicas de RMN, diversos trabalhos passaram a ser publicados buscando elucidar a estrutura química das resinas UF com razoável grau de detalhamento. Ainda mais recentemente, o estudo da cura das resinas UF tem sido objeto de pesquisas através de RMN.

Em 1976 Jan de Wit *et al.*²⁰ buscaram quantificar os componentes de baixa massa molar de uma resina UF através de técnicas de derivatização e cromatografia em fase gasosa. Os componentes de alta massa molar foram analisados por RMN ¹H e cromatografia de permeação em gel (GPC).

Em outro artigo de 1977, Jan de Wit *et al.*²¹ analisaram resinas preparadas a partir de formol com fenol, uréia e melamina, através de RMN ¹³C. Determinaram

deslocamentos químicos e demonstraram que a técnica RMN ^{13}C é uma poderosa ferramenta para a análise de resinas feitas a partir do formol.

Em publicação de 1976, Tomita e Hirose²² estudaram RMN ^1H dos compostos iniciais da reação alcalina entre formol e uréia, reportaram deslocamentos químicos de alguns compostos cíclicos e calcularam constantes de equilíbrio.

Em 1977 Slonim *et al.*²³ estudaram, através de RMN ^{13}C , a formação de estruturas cíclicas na reação entre formol e uréia, em meio ácido ou alcalino, em altas proporções de formol.

Em 1978 Slonim *et al.*²⁴ analisaram a reação entre formol e uréia em meio aquoso neutro, através de RMN ^{13}C , e calcularam constantes de equilíbrio. Verificaram também a existência de uma correlação entre constantes de equilíbrio na formação de grupos hemiformal em uréias hidroximetiladas e a densidade eletrônica em torno de grupos hidroximetila.

Em outro artigo do mesmo ano, Slonim *et al.*²⁵ estudaram a estrutura de resinas uréia-formol através do estudo de compostos-modelo por RMN ^1H e confirmaram a formação de anéis triazinona em resinas obtidas na presença de hexametileno tetramina.

Em outro artigo do mesmo ano, Slonim *et al.*²⁶ estudaram, através de RMN ^{13}C , a estrutura de resinas uréia-formol durante a síntese e nos estágios iniciais de cura, a 30 °C com cloreto de amônio como catalisador. Relataram a formação de estruturas ramificadas no início da síntese; uma quebra parcial das pontes metileno-éter e a liberação de formol durante a etapa ácida; propagação das cadeias poliméricas durante a cura, como resultado da formação de pontes metileno; retenção da estrutura linear com ramificações, apesar de aumentar a intensidade de ramificações.

Ainda em 1978 Tomita e Hatono²⁷ analisaram resinas uréia-formol por RMN ^{13}C e determinaram deslocamentos químicos por comparação com substâncias modelo. Aprimoraram o método quantitativo de análise de resinas UF.

Em 1980 Meyer e Nunlist²⁸ reportaram diferenças entre espectros de RMN ^{13}C de resinas UF destinadas a aplicação em painéis de madeira e resinas UF para formação de espumas, concluindo que a técnica é útil para controle da qualidade de resinas.

Em 1981 Taylor *et al.*²⁹ analisaram uma resina UF comercial por RMN ¹H e RMN ¹³C e concluíram que a técnica RMN ¹³C é mais adequada para análises quantitativas de resinas UF.

Em 1982 Maciel *et al.*³⁰ buscaram aprimorar a RMN ¹³C no estado sólido com Polarização Cruzada e Giro em Ângulo Mágico (“Cross Polarization and Magic Angle Spinning”, CP-MAS) em resinas uréia-formol e correlacionaram os resultados com dados obtidos para resinas no RMN ¹³C de estado líquido. A técnica se mostrou útil para o acompanhamento da cura de resinas.

Em 1991 Maciel e Chuang³¹ analisaram, pela técnica CP-MAS RMN ¹³C, diversos produtos de reação uréia-formol, sintetizados e curados em uma ampla gama de parâmetros. Buscaram com esse trabalho correlacionar diferenças estruturais com os parâmetros de processo.

Em 1993 Pizzi *et al.*³² usaram CP-MAS RMN ¹³C e confeccionaram painéis. Propuseram uma correlação matemática entre a resistência mecânica de painéis e o teor de pontes metileno das resinas UF usadas na sua confecção.

Em 1994 Tomita *et al.*³³ analisaram por RMN ¹³C, cromatografia de permeação em gel e análises químicas, diversas resinas uréia-formol, sintetizadas em uma ampla gama de parâmetros e curadas com alguns catalisadores. Painéis foram confeccionados e propriedades mecânicas e de emissão de formol foram tabelados e correlacionados com a estrutura química das resinas.

Em 2000 Root e Soriano³⁴ estudaram a cura de resinas UF através de RMN ¹H de baixa resolução, pela medição do tempo de relaxação spin-spin. Dessa forma puderam correlacionar efeitos de mobilidade das moléculas de baixa massa molar com o tempo de cura e descrever certos fenômenos físicos inerentes à cura.

Kim^{16,35-38} em uma série de cinco artigos entre 1998 e 2002 analisou com maior detalhamento a estrutura de resinas UF por RMN ¹³C, ao longo da síntese, e correlacionou com pós-tratamentos de aquecimento/armazenamento sob diferentes condições. Correlacionou os dados com a emissão de formol e os ensaios mecânicos de chapas de aglomerado feitas a partir das resinas analisadas.

Christjanson *et al.*³⁹ em 2002 estudaram as alterações estruturais em resinas UF ao longo do tempo de armazenamento, por meio de RMN ¹³C.

Ainda em 2002 Park *et al.*⁸ utilizando RMN ¹³C e CP-MAS RMN ¹³C entre outras técnicas, estudaram as reações químicas que ocorrem durante a cura de

resinas UF sintetizadas sob diferentes condições e adicionadas de diversos catalisadores.

Em 2006, Christjanson *et al.*⁴⁰ analisaram, por RMN ¹³C, resinas UF sintetizadas em condições típicas da indústria e descreveram estruturas e reações de síntese.

Os deslocamentos químicos relatados em literatura¹⁶ para carbonos em resinas UF estão indicados na Figura 29, para a resina em água deuterada. Os deslocamentos, escritos entre parênteses, são dos carbonos sublinhados em vermelho nas estruturas.

Estão indicadas as estruturas do formol hidratado (metilenoglicol ou metanodiol) e de um trímero; oligômeros maiores têm carbonos com deslocamentos semelhantes.

As hidroximetilas indicadas estão diferenciadas em tipo I, com hidrogênio vicinal ligado ao mesmo nitrogênio; tipo II, com outra hidroximetila vicinal e tipo III, onde o grupo vicinal é uma ponte metileno ou metileno-éter. Porém, os tipos II e III têm o mesmo deslocamento químico.

Os metilenos estão diferenciados em tipo I, no qual há hidrogênios ligados aos dois nitrogênios vizinhos; tipo II, no qual um desses hidrogênios está substituído por uma ponte metileno, por uma ponte metileno-éter ou por uma hidroximetila; e em tipo III, no qual os dois hidrogênios estão substituídos por ponte metileno, por ponte metileno-éter ou por hidroximetila. Portanto, como regra prática, quanto mais ramificada a vizinhança da ponte metileno, maior o número de seu “tipo”. Os metileno-éteres seguem a mesma convenção.

Além da uréia livre, estão representadas a uréia com uma substituição de hidrogênio, com duas, com três e o uron. As uréias di- e tri-substituídas, porém, têm o mesmo deslocamento químico no carbono da carbonila.

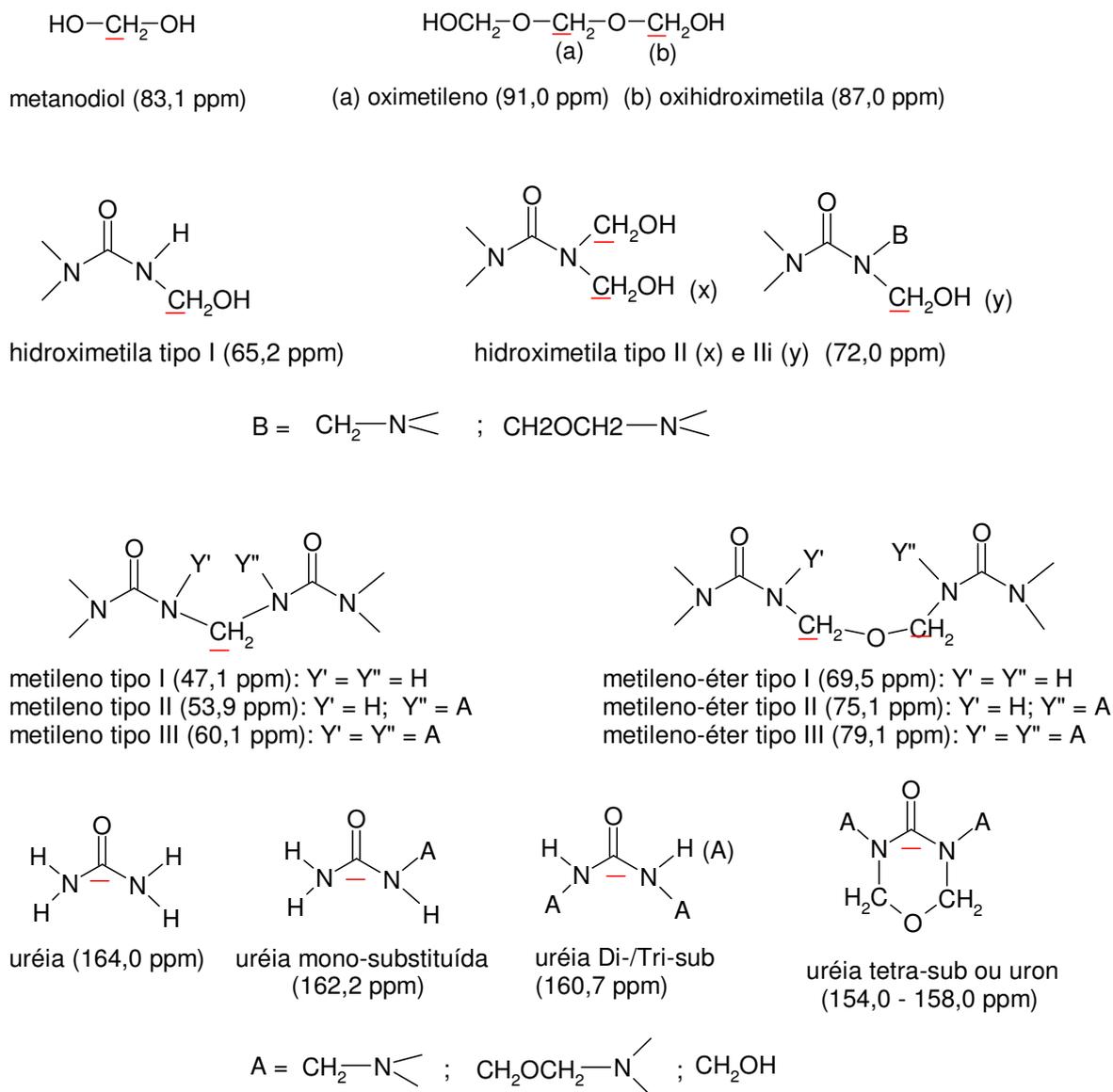


Figura 29. Deslocamentos químicos para carbonos de espécies encontradas nas resinas UF.¹⁶

Com base nestes deslocamentos químicos de carbonos é possível avaliar a presença dos diversos grupos funcionais na resina. Dependendo de parâmetros de análise e da condução dos experimentos que geram as amostras, pode-se quantificar esses grupos funcionais, acompanhar sua dinâmica ao longo do tempo e avaliar a estrutura molecular dos diversos compostos presentes nas resinas UF.

1.12 Justificativa

As resinas UF são resinas termofixas à base de água obtidas por polimerização por condensação^{6,7}. A cura refere-se à polimerização e ao entrecruzamento das moléculas da resina. Uma das propriedades mais importantes da resina é o tempo de cura ou de endurecimento da mistura adesiva porque determina a taxa com a qual o painel pode ser produzido. A velocidade e a extensão da cura são parâmetros fundamentais para a qualidade e custo dos painéis produzidos.

Apesar de diversos grupos terem estudado a cura de resinas através de RMN ¹³C, não se encontrou na literatura nenhum trabalho focado sobre o acompanhamento da cura de resina UF, de forma mais detalhada especialmente na dinâmica dos grupos funcionais.

O presente trabalho visa um maior conhecimento da estrutura molecular das resinas UF. A detecção e quantificação de grupos funcionais e sua influência nas reações de cura pode conduzir a indústria de resinas UF à formulação de novas resinas, mais adequadas às aplicações requeridas, mais econômicas e mais compatíveis com a preservação do meio ambiente.

2. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

Objetivo Geral:

Avaliar as reações que ocorrem na síntese e na cura de resinas termofixas uréia-formol, buscando entender a influência de variáveis experimentais, além de examinar como e quais grupos funcionais contribuem para o entrecruzamento das cadeias oligoméricas.

Objetivos Específicos:

- Identificar e quantificar grupos funcionais presentes em resinas UF.
- Sob processos controlados, curar resinas UF identificando alterações nos grupos funcionais e na estrutura polimérica.
- Analisar a influência de diferentes parâmetros de cura nos grupos funcionais e na estrutura polimérica: tempo, temperatura, presença de aditivos, etc.
- Analisar a influência de diferentes parâmetros de síntese de resinas UF no processo de cura, através da análise de alterações nos grupos funcionais e na estrutura polimérica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Síntese das Resinas

Foram realizadas análises da síntese de resinas UF, para verificação de dados reportados na literatura por Kim^{16,35-38} e para melhor compreensão da química das resinas UF durante a cura, pois conforme adiante se demonstra, as reações de síntese e as reações de cura estão intimamente relacionadas.

Foram sintetizadas em laboratório três resinas de relações molares de polimerização iguais a 2,10, 1,80 e 2,40, denominadas respectivamente RufA, RufB e RufC. De cada resina, foram retiradas amostras em três ocasiões ao longo processo: uma amostra antes da polimerização, ou seja, logo após a hidroximetilação da uréia; outra amostra depois da polimerização e por último uma amostra da resina pronta.

As amostras, na forma de soluções em água deuterada, foram analisadas por RMN ¹³C e seus espectros foram integrados. Os espectros estão apresentados nos Anexos. As Tabelas, mostradas a seguir, apresentam os valores de integração dos picos de carbono das amostras, para as três resinas sintetizadas, em termos de percentual de carbono em relação ao total de carbonos da amostra analisada.

3.1.1 – Análise do teor de carbonilas

Com base nos dados apresentados na Tabela 1, pode-se ressaltar:

Tabela 1. Percentuais de carbonos de carbonilas durante as sínteses das três resinas^a.

	Uréia (%)	uréia mono-substituída (%)	uréia di- e tri-substituída (%)	uron (%)
RufB (RMP^b 1,80)				
antes da polimerização	0	2,4	33	0,2
depois da polimerização	0	0,0	39	0,2
resina pronta	12	9,1	29	0,2
RufA (RMP 2,10)				
antes da polimerização	0	1,5	36	0,0
depois da polimerização	0	0,0	37	0,2
resina pronta	10	9,9	29	0,3
RufC (RMP 2,40)				
antes da polimerização	0	0,4	29	0,1
depois da polimerização	0	0,0	34	0,5
resina pronta	11	12,0	27	0,4

a) Valores percentuais com base na integração dos sinais de carbonila dos espectros de RMN ¹³C, em relação ao total de carbonos de cada amostra.

b) RMP é razão molar, ou seja, proporção entre número de moles de formol e número de moles de uréia, nas etapas hidroximetilação e polimerização.

- Os altos teores de uréia di- e tri-substituída antes da polimerização são devidos à hidroximetilação da uréia, que ocorre em pH alcalino na primeira etapa do processo, produzindo principalmente dihidroximetiluréias.
- O aumento destes teores durante a polimerização indica a formação de oligômeros e/ou entrecruzamentos.
- A redução destes teores na resina pronta é apenas aparente, pois como há a adição da segunda uréia ao meio reacional, na terceira etapa do processo, todos os demais picos de carbono diminuem de área proporcionalmente.

- Os altos teores de uréia livre e uréia mono-substituída, nas resinas prontas, são devidos à adição da segunda uréia e sua hidroximetilação em meio alcalino.

Comparando as diferentes relações molares,

- Antes da polimerização, as proporções molares entre a uréia mono-substituída e as uréias di e tri-substituídas são: 0,073 para RufB (RMP 1,80), 0,042 para RufA (RMP 2,10) e 0,014 para RufC (RMP 2,40), indicando maior formação de uréias di e tri-substituídas em concentrações de formol maiores.
- Relações molares de polimerização maiores favorecem a formação de urons.

3.1.2 – Análise de teor de grupos metileno-éter

Com base nos dados da Tabela 2 é possível observar que:

Tabela 2. Percentuais de carbono de grupos metileno-éter durante as sínteses das três resinas^a.

	metileno-éter tipo I (%)	metileno-éter tipo II (%)	metileno-éter tipo III (%)
RufB (RMP 1,80)			
antes da polimerização	13	2,0	0
depois da polimerização	5,8	1,4	1,1
pronta	4,3	0	0,8
RufA (RMP 2,10)			
antes da polimerização	14,2	0,2	3,6
depois da polimerização	4,8	0	3,3
pronta	3,2	0,1	1,6
RufC (RMP 2,40)			
antes da polimerização	13,8	2,9	1,2
depois da polimerização	4,9	1,6	0
pronta	2,5	0	1,6

a) Valores percentuais com base na integração dos sinais de metileno-éter dos espectros de RMN ¹³C, em relação ao total de carbonos de cada amostra.

- Os altos teores iniciais de metileno-éter sem ramificações (ou seja, tipo I) são produzidos na fase de hidroximetilação alcalina da uréia. A redução desses teores ao longo do processo é sinal da labilidade desses grupos, que provavelmente convertem-se em metilenos e liberam formol.

Comparando as diferentes relações molares,

- A relação molar de polimerização 2,10 parece ser ideal para a formação de metileno-éteres mais ramificados, que não se degradam tanto quanto os metileno-éteres sem ramificações, durante o processo de síntese das resinas.

3.1.3 – Análise do teor de grupos metileno

Os dados da Tabela 3 mostram que:

Tabela 3. Percentuais de carbonos de grupos metileno durante as sínteses das três resinas^a.

	metileno tipo I (%)	metileno tipo II (%)	metileno tipo III (%)
RufB (RMP 1,80)			
antes da polimerização	4,5	6,7	0,5
depois da polimerização	3,5	11,6	0,9
Pronta	5,5	10,7	0,8
RufA (RMP 2,10)			
antes da polimerização	3,1	4,2	0,0
depois da polimerização	3,9	13,3	1,3
Pronta	4,6	10,8	0,0
RufC (RMP 2,40)			
antes da polimerização	0,2	0,9	0,2
depois da polimerização	0,4	6,5	2,2
Pronta	0,4	3,9	0,0

a) Valores percentuais com base na integração dos sinais de metilenos dos espectros de RMN ¹³C, em relação ao total de carbonos de cada amostra.

- O aumento de teores totais de grupos metileno corresponde bem à fase de polimerização, na qual os oligômeros são formados. Formam-se principalmente metilenos com uma ramificação (ou seja, tipo II), que podem ser de grupos hidroximetila ou ramificações maiores.
- O aumento dos teores de metileno sem ramificações (ou seja, tipo I), na terceira etapa do processo, deve ser devido à migração de hidroximetilas pertencentes a pontes metileno tipos II e III, para a segunda uréia. Outra possível fonte desses metilenos é a decomposição dos metileno-éteres.

Comparando as diferentes relações molares,

- Quanto maior a relação molar de polimerização, menor a produção de metilenos na primeira etapa do processo. Na verdade não deveria ocorrer a formação de pontes metileno nesta etapa, pois o pH é inicialmente ajustado para 7,8. Porém ocorre queda de pH durante a primeira etapa do processo, conduzindo a um meio pH levemente ácido, o que favorece a formação de pontes metileno. Verificou-se que esta queda de pH é mais acentuada em relações molares de polimerização mais baixas.
- A relação molar de polimerização 1,80 produz uma resina com mais pontes metileno totais. A relação molar de polimerização 2,10 tem um teor apenas levemente maior em pontes metileno contendo uma ramificação.

3.1.4 – Análise do teor de grupos hidroximetila

De acordo com os dados da Tabela 4,

Tabela 4. Percentuais de carbono de grupos hidroximetila, metilenoglicol e oximetileno durante as sínteses das três resinas^a.

RufB (RMP 1,80)	hidroximetila tipo I (%)	hidroximetila II e III (%)	Metileno-glicol (%)	Oxi-hidroximetila (%)	Oxi-metileno (%)
antes da polimerização	18,9	9,8	3,6	2,6	0,7
depois da polimerização	11,8	13,6	5,2	2,8	0,2
Pronta	15,3	9,9	0,0	0,0	0,0
RufA (RMP 2,10)					
antes da polimerização	28,6	0,2	3,7	2,3	1,0
depois da polimerização	10,3	13,7	6,5	4,0	0,4
Pronta	19,1	9,8	0,1	0,0	0,0
RufC (RMP 2,40)					
antes da polimerização	19,4	9,8	6,1	5,4	1,2
depois da polimerização	8,3	12,5	10,5	7,1	0,7
Pronta	23,9	11,4	0,1	0,0	0,0

a) Valores percentuais com base na integração dos sinais de hidroximetilas, metilenoglicol e oximetileno dos espectros de RMN ¹³C, em relação ao total de carbonos de cada amostra.

- Os altos teores de grupos hidroximetila tipo I observados antes da polimerização correspondem à primeira uréia hidroximetilada; sua redução na

etapa de polimerização corresponde ao consumo destas uréias hidroximetiladas para a formação de pontes metileno;

- O aumento dos teores de espécies de formol livre (metilenoglicol, oxihidroximetila e oximetileno), durante a polimerização, é devido à liberação de formol que ocorre na formação de pontes metileno e na degradação dos metileno-éteres.
- Na terceira etapa, ocorre a eliminação dessas espécies de formol livre e o crescimento dos grupos hidroximetila, indicando a nova hidroximetilação, desta vez da segunda uréia.

Comparando as diferentes relações molares,

- Quanto maior a relação molar de polimerização, maior é o teor total de hidroximetilas da resina pronta. Quanto maior a relação molar de polimerização, menor é a concentração de grupos amida, portanto, menos formol é utilizado na formação de pontes metileno e metileno-éter. Todo o formol restante da polimerização é convertido em hidroximetilas na adição da segunda uréia.

3.2 – Cura das Resinas

3.2.1 – Testes de “screening”:

Para um estudo preliminar da cura da resina UF, analisamos o comportamento de cura de uma das resinas, a resina RufA, de relação molar de polimerização F/U igual a 2,10. Esta relação molar foi escolhida por ser um valor típico de muitas resinas utilizadas na indústria madeireira.

Uma porção da resina RufA (RMP 2,10) teve seu pH reduzido para 4,8 com solução aquosa de ácido sulfúrico 4 %; dessa forma simulou-se o pH de aplicação junto com a madeira na fabricação de painéis.

A resina foi mantida sob agitação, na temperatura de 25 °C, e amostras foram retiradas ao longo do tempo, para análise por RMN ¹³C, em água deuterada.

Ao longo do tratamento de cura, as resinas aumentaram sua viscosidade. Foram retiradas amostras enquanto a viscosidade ainda permitia uma rápida

homogeneização com a solução de neutralização. Portanto, a cura neste estudo não compreende os estágios até enrijecimento total da resina, mas apenas os estágios iniciais, até a formação de uma consistência de pasta altamente viscosa. Os espectros obtidos são mostrados nas Figuras 30 e 31, destacando-se os diferentes tipos de sinais da região de carbonilas.

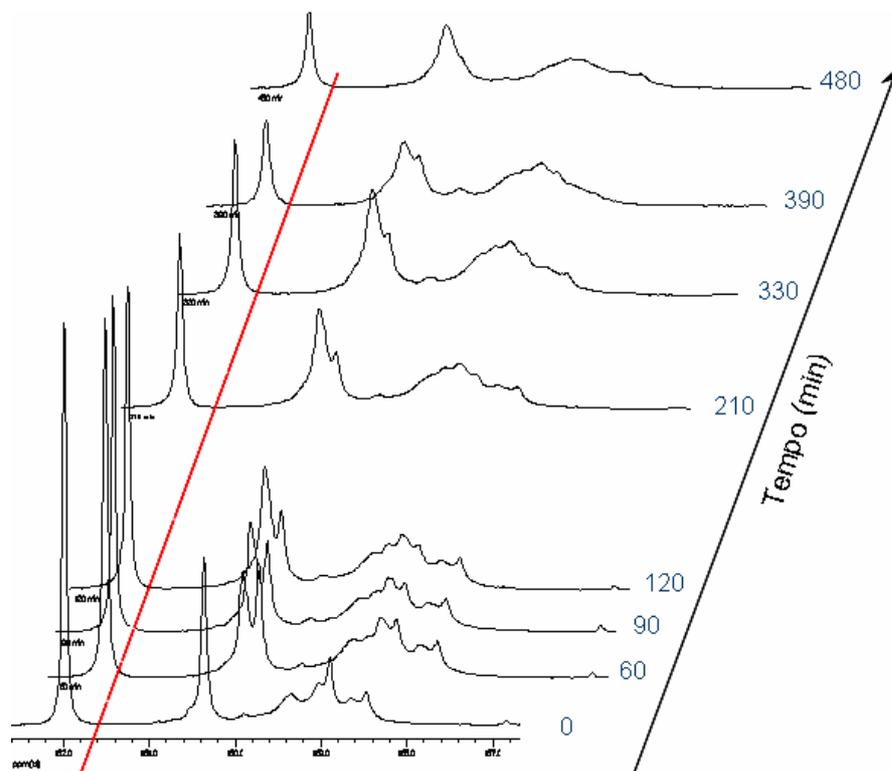


Figura 30. Espectros dos testes de “screening” na região das carbonilas, com destaque para uréia livre.

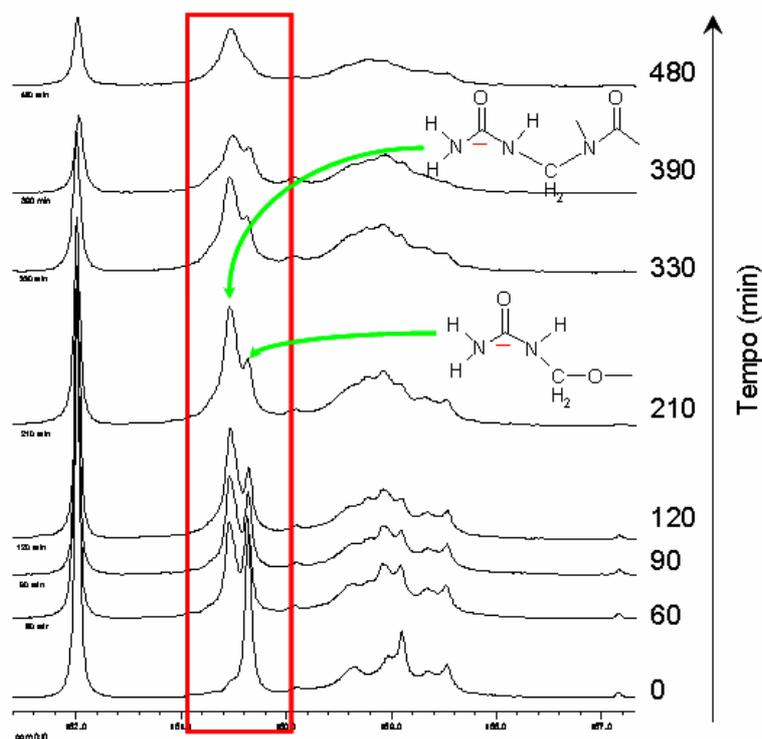


Figura 31. Espectros dos testes de “screening” na região das carbonilas, com destaque para mono-hidroximetiluréias.

Analisando os espectros das Figuras 30 e 31, é possível observar, na região de carbonilas:

- redução do pico de uréia livre (162 ppm);
- redução do pico de uréia mono-substituída ligada à ponte metileno-éter ou ligada à hidroximetila (160,3 ppm);
- aumento do pico de uréia mono-substituída ligada à ponte metileno (160,5 ppm);
- alargamento dos picos de uréia di- e tri-substituída (158-159,5 ppm).

Na região dos metilenos (vide Anexo 4):

- redução de metilenos ligados a uréia “ramificada” (53 ppm);
- aumento de metilenos ligados entre uréias “lineares”, isto é, uréias di-substituídas (45-48 ppm).

Na região das hidroximetilas (vide Anexo 5):

- redução das hidroximetilas ligadas à uréia “ramificada”, isto é, uréia com cadeia lateral no mesmo nitrogênio (70-71 ppm);

- redução de hidroximetila ligada à uréia mono-substituída (63,5 a 65 ppm).

A redução do teor de uréia livre indica seu consumo na polimerização, incorporando-se às cadeias de oligômeros; a mesma interpretação pode ser atribuída à redução observada das espécies mono-hidroximetiluréia.

A redução de espécies metileno-éter, em favor do aumento de espécies metileno, indica a labilidade das primeiras, já indicada na literatura^{16,35-38}.

O alargamento dos picos de uréia di- e tri-substituída indica a formação de novas situações de blindagem e, portanto, de estrutura molecular à medida que as moléculas aumentam e tornam-se mais complexas.

O aumento de metilenos “lineares” em detrimento dos “ramificados” indica que a polimerização durante a cura ocorre sem a geração de novas ramificações, ocorrendo apenas com a ampliação das estruturas ramificadas já existentes.

A Figura 32 é uma representação esquemática das alterações de estrutura que ocorrem durante a cura. A molécula maior corresponde ao oligômero hipotético descrito por Kim¹⁶.

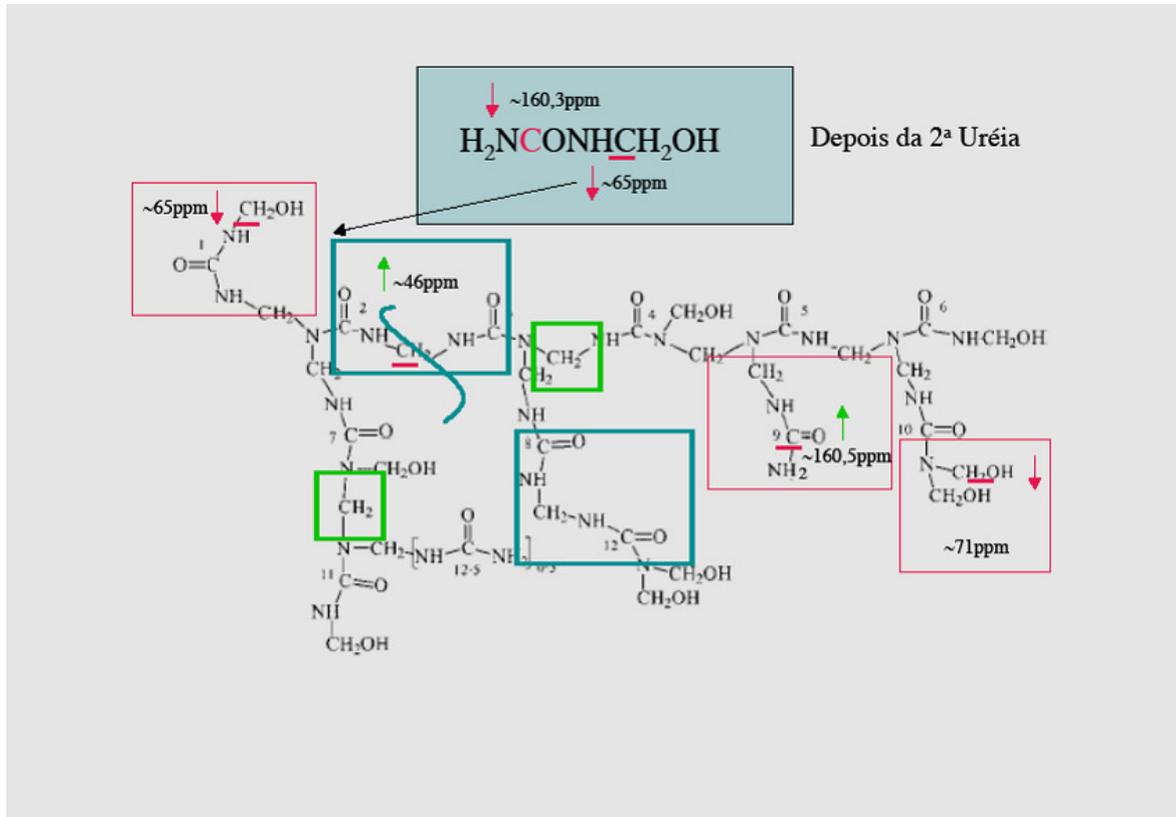


Figura 32. Representação esquemática de alterações durante a cura.

3.2.2 – Estudo de processos de cura a diferentes temperaturas

Na fabricação dos painéis de madeira processada a temperatura de cura é da ordem de 100 a 120 °C e o tempo do processo é da ordem de dezenas de segundos a poucos minutos, dependendo da espessura do painel e de diversos outros fatores.

Porém, para avaliar a cura da resina através da retirada de amostras em vários intervalos de tempo e para interromper o processo de cura das amostras em tempo hábil, optamos por temperaturas de cura mais próximas à ambiente.

O objetivo desses testes foi avaliar a influência da temperatura na velocidade de cura, através da análise por RMN ¹³C de alterações estruturais na composição das resinas.

Para avaliar a influência da temperatura na cura das resinas UF, porções da resina RufA foram curadas a 45, 55 e 65 °C.

Com o avanço da cura ao longo do tempo, a viscosidade aumenta até que a resina alcance estado de gel, de consistência pastosa, e continua avançando até formar estado vítreo ou rígido. Em nosso procedimento de retirada de amostras ao longo do tempo, e paralisação da cura pelo aumento de pH, a viscosidade excessiva impedia uma boa homogeneização com a solução aquosa de hidróxido de sódio. Portanto, só foi possível avançar na cura de cada experimento até o momento de formação da massa pastosa. Foi verificado que, na temperatura de 45 °C, foi possível coletar 9 amostras, até os 195 min. Na temperatura de 55 °C a viscosidade aumentou mais rapidamente e só foi possível coletar quatro amostras, até os 15 min. Na temperatura de 65 °C só foi possível coletar a amostra inicial, pois no tempo de 5 min a massa já se apresentou muito viscosa.

Na Figura 33 estão representados os espectros, na região das carbonilas, da resina RufA curada nas três temperaturas. Os espectros da cura a 45 °C estão ordenados verticalmente conforme o tempo de cura. Os espectros de cura a 55 e 65 °C estão posicionados conforme as semelhanças dos perfis de sinais em relação aos espectros de cura a 45 °C.

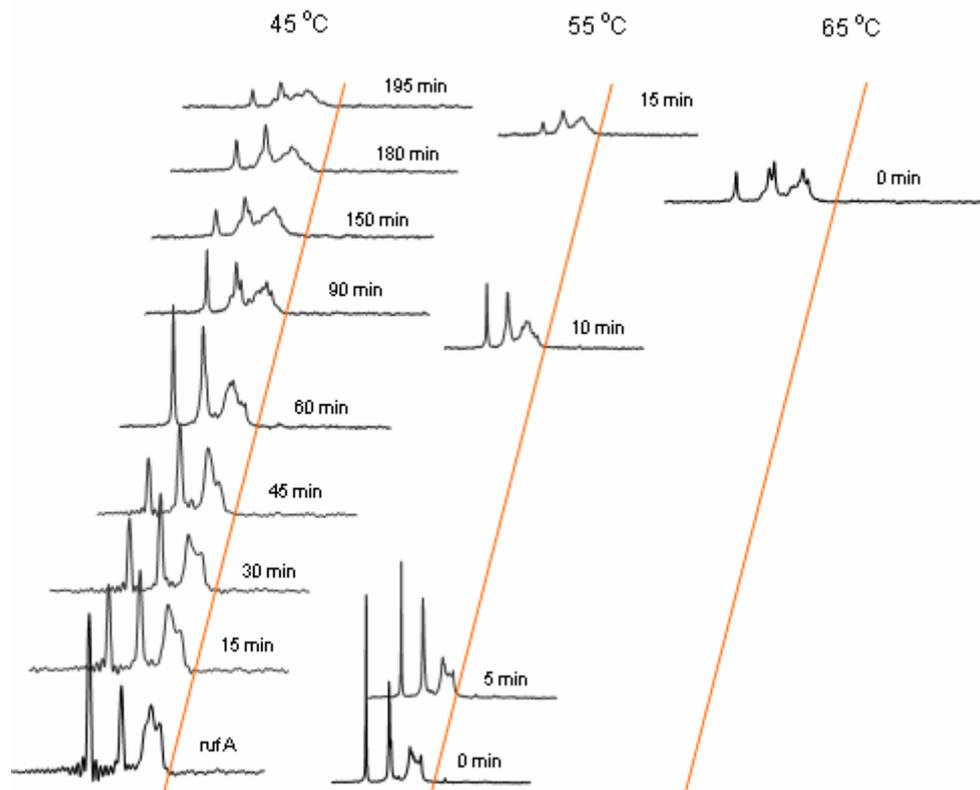


Figura 33. Espectros de cura a diferentes temperaturas na região das carbonilas, alinhados conforme a semelhança entre o perfil dos sinais.

- Através da comparação visual dos espectros (Figura 33), percebe-se que quanto maior a temperatura, mais rapidamente os eventos acontecem, tendendo a perfis de espectro finais muito semelhantes.

Isso sugere que o aumento de temperatura apenas acelera a cura, sem conduzi-la por mecanismos muito diferentes.

3.2.3 – Estudo da cura com diferentes razões molares de polimerização

Foram sintetizadas, em laboratório, três resinas de relações molares de polimerização formol/uréia de 2,10, 1,80 e 2,40.

Para o estudo da cura das resinas, cada resina teve seu pH reduzido para 4,8 com solução aquosa de ácido sulfúrico 4 %; dessa forma, simulou-se o pH de mistura com a madeira. As resinas foram mantidas sob agitação, na temperatura de 45 °C, e amostras foram retiradas ao longo do tempo. Optou-se por esta temperatura de cura pela facilidade de se retirar amostras ao longo do tempo e de paralisar seus processos de cura, conforme constatado no estudo descrito no item 3.2.2.

As amostras foram analisadas por RMN ¹³C e seus espectros foram integrados. Os carbonos de diferentes grupos funcionais foram quantificados e expressos como percentual de carbono de grupo funcional por total de carbonos do espectro.

Os gráficos apresentados nas Figuras 34 a 41, a seguir, apresentam os teores dos grupos funcionais em função do tempo de cura.

3.2.3.1 – Teor de carbonilas, em função do tempo de cura

Os dados apresentados na Figura 35 mostram que:

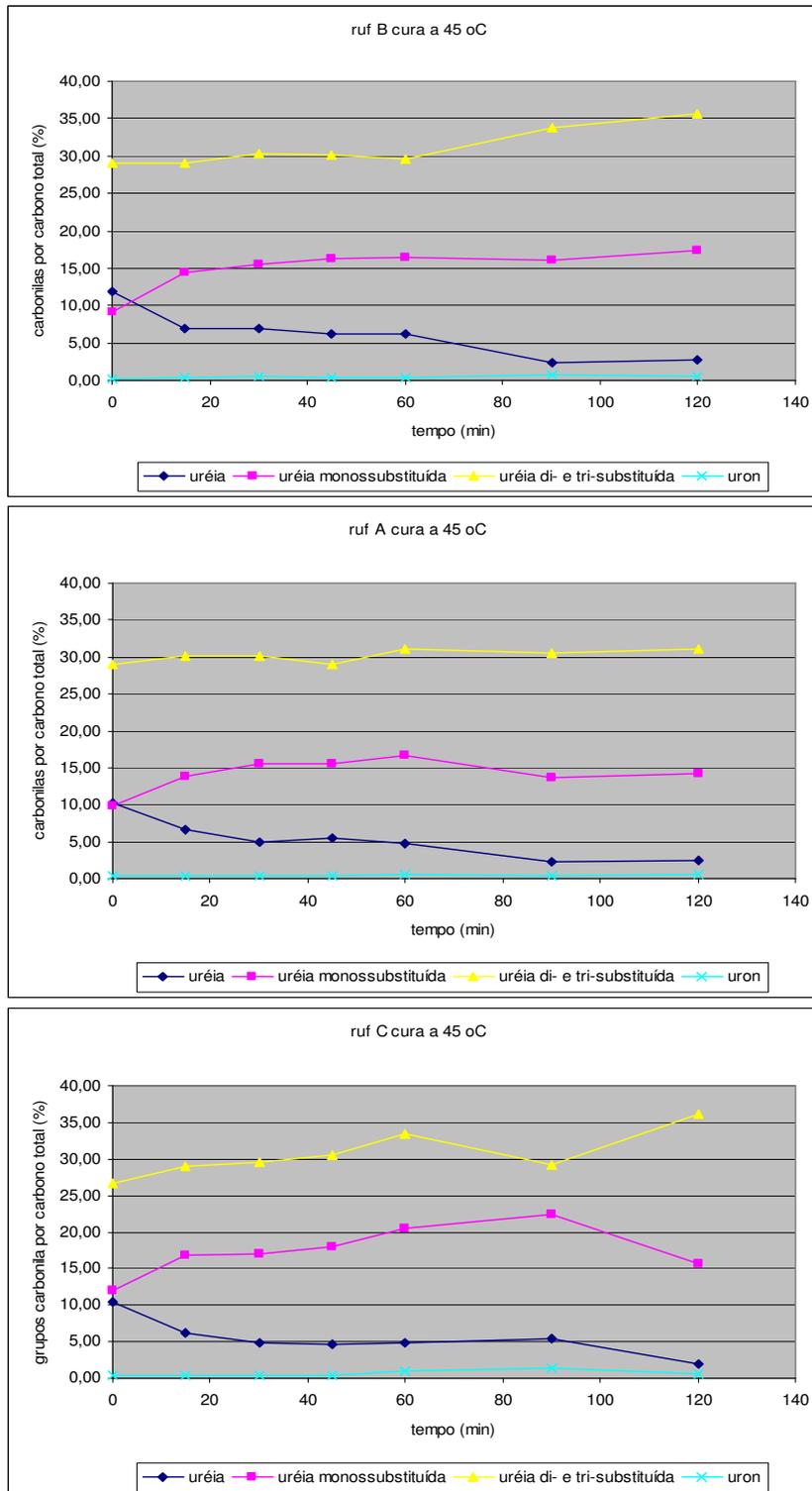


Figura 34. Percentuais de carbonos de carbonila ao longo da cura das resinas RufB, RufA e RufC.

- A redução dos teores de uréia livre, semelhante para as três razões molares, é devido à incorporação da uréia no oligômero/polímero ou sua hidroximetilação.
- A hidroximetilação da uréia livre leva ao aumento de teor de uréia mono-substituída.
- Nas razões molares de polimerização maiores, RufA e RufC, houve uma queda acentuada de uréia mono-substituída a partir de 60 e 90 min, respectivamente, pela conversão em uréia di- e tri-substituída.
- As uréias di- e tri-substituídas tiveram comportamentos diferentes: na razão molar de polimerização 2,10 (RufA) quase não aumentaram, indicando pouca formação de novas ramificações; nas outras razões molares de polimerização houve um crescimento tardio.
- O uron permaneceu estável e baixo durante todas as curas devido à sua baixa reatividade, conforme indicado por Kim¹⁶.

As uréias tornaram-se cada vez mais ramificadas. Isso indica a formação de novas ramificações ou a hidroximetilação cada vez mais intensa das uréias. Esse processo é mais lento quanto maior for a relação molar de polimerização.

A Figura 35 é uma representação esquemática das alterações de carbonilas que ocorrem durante a cura.

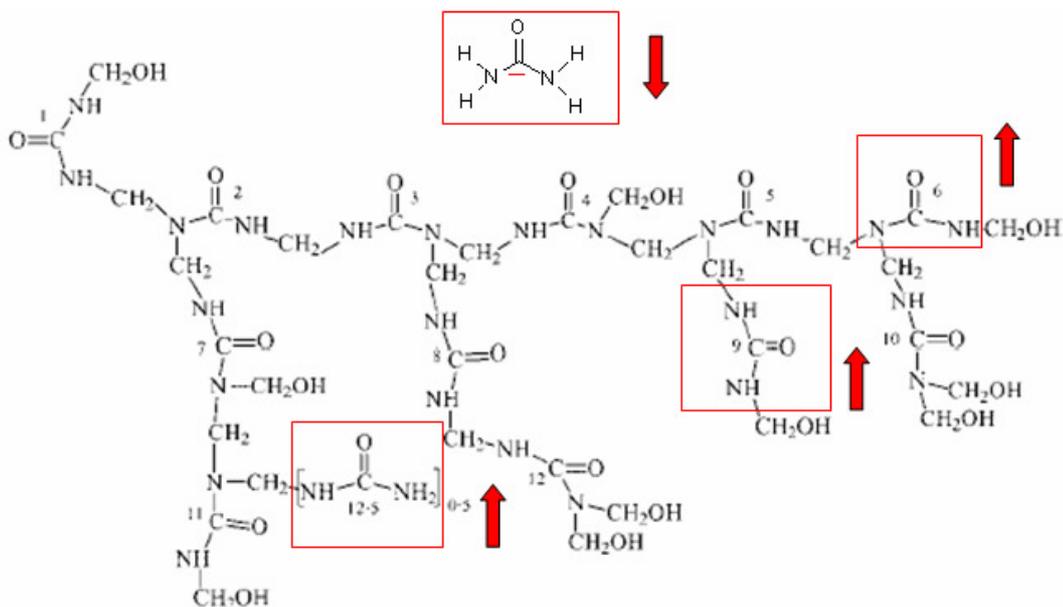


Figura 35. Representação esquemática de alterações das carbonilas durante a cura.

3.2.3.2 – Teor de grupos metileno-éter, em função do tempo de cura

Os dados da Figura 36 mostram que:

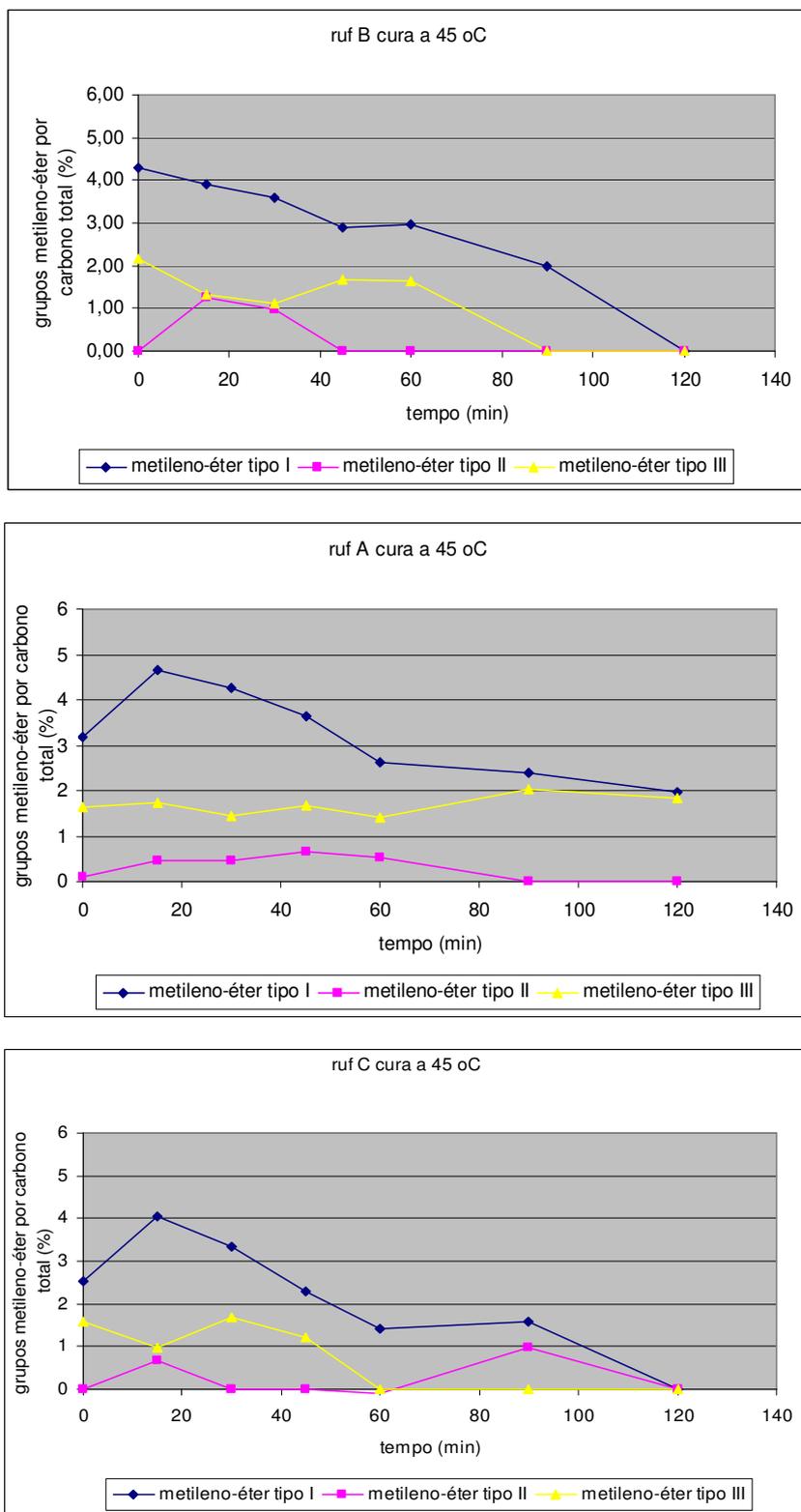


Figura 36. Percentuais de carbonos de grupos metileno-éter ao longo da cura das resinas RufB, RufA e RufC.

- Houve redução dos grupos metileno-éter, indicando sua labilidade, liberando formol e formando metilenos.
- A alternância de teores máximos entre os tipos de metileno-éter indica que a espécie mais linear forma uma ramificação, tornando-se metileno-éter do tipo II, que por sua vez forma outra ramificação, tornando-se do tipo III.

Durante a cura ocorre a degradação dos metileno-éteres. Ocorreu uma conversão de tipos de metileno-éter, conduzindo a tipos cada vez mais ramificados. Isso indica a formação de novas ramificações ou hidroximetilação cada vez mais intensa. Esse processo é mais lento quanto maior for a relação molar de polimerização.

3.2.3.3 – Teor de grupos metileno, em função do tempo de cura

A partir dos dados da Figura 37, pode-se observar que:

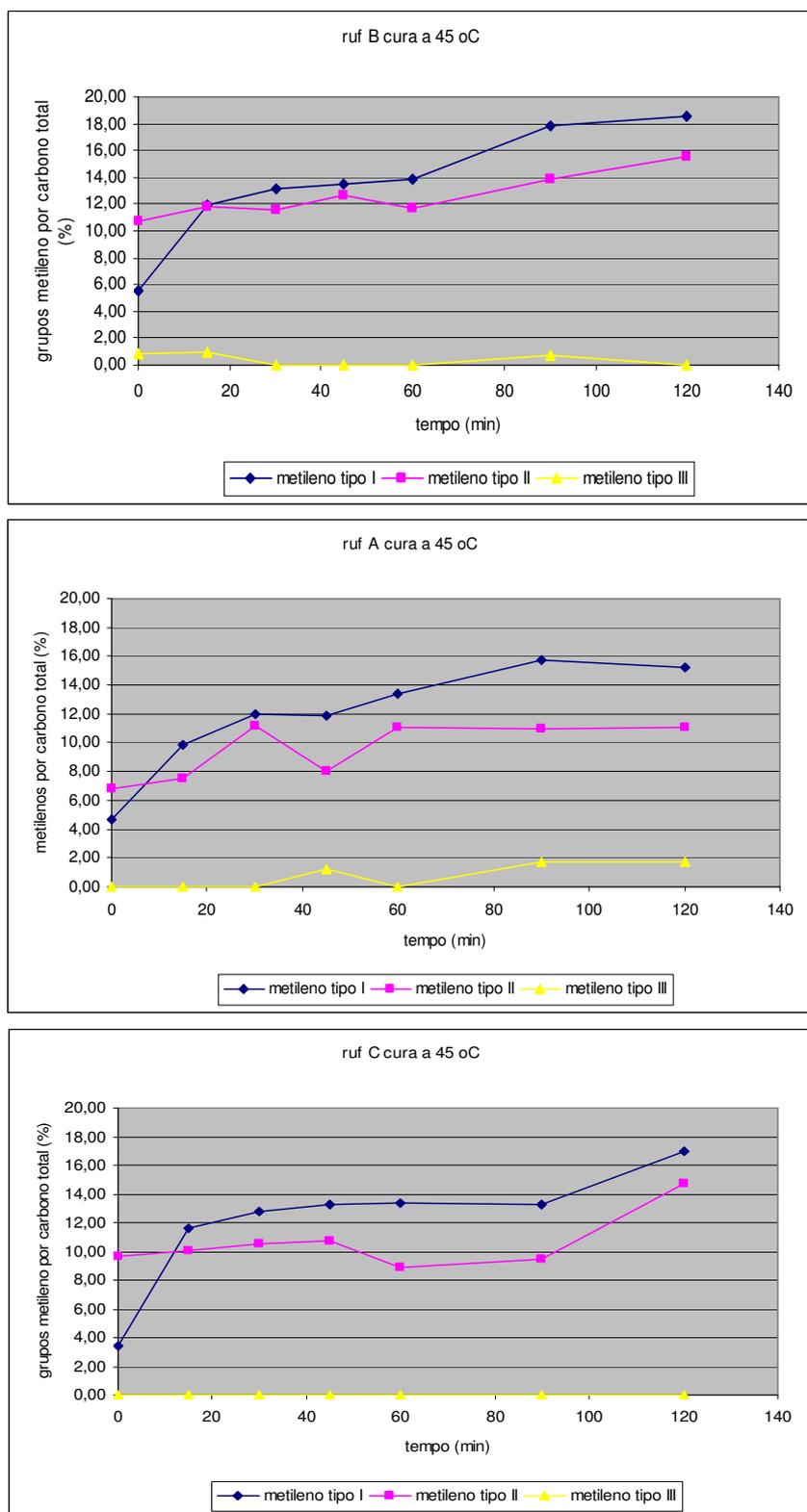


Figura 37. Percentuais de carbonos de metileno ao longo da cura das resinas RufB, RufA e RufC.

- O aumento dos grupos metileno é devido ao crescimento do oligômero/polímero.
- O maior teor foi alcançado pela razão molar de polimerização 1,80, tanto em metileno linear como em metileno com uma ramificação.
- O aumento de metileno de uma ramificação foi alto nas três razões molares de polimerização, indicando a formação de entrecruzamentos.
- Os metileno de duas ramificações permaneceram com baixos teores.

A Figura 38 é uma representação esquemática de alterações nos metileno que ocorrem durante a cura.

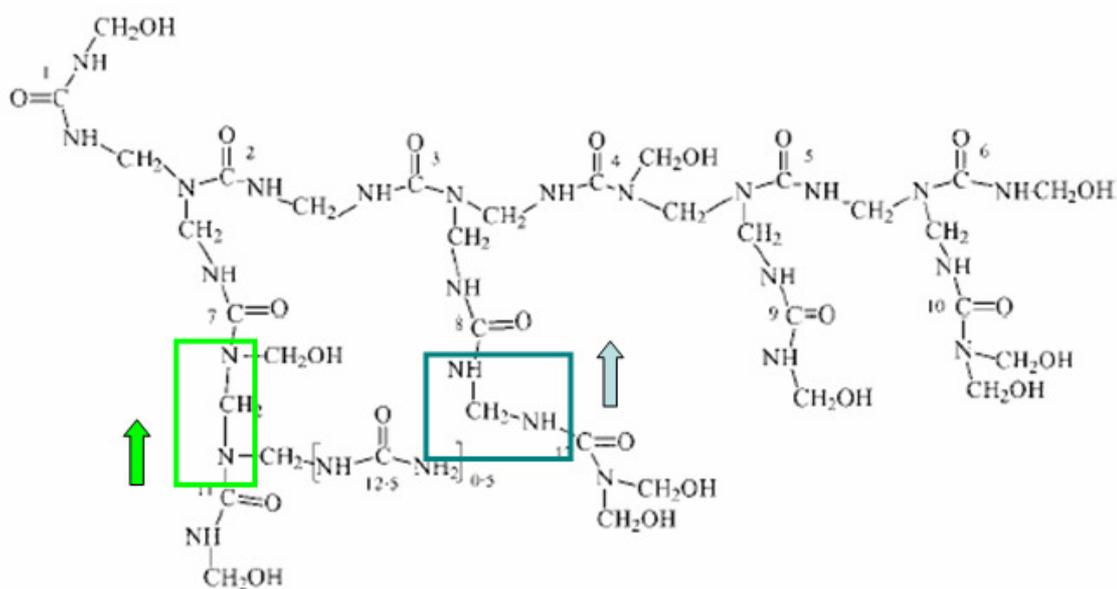


Figura 38. Representação esquemática de alterações nos metileno durante a cura.

3.2.3.4 – Teor de grupos hidroximetila, em função do tempo de cura

A Figura 39 mostra que:

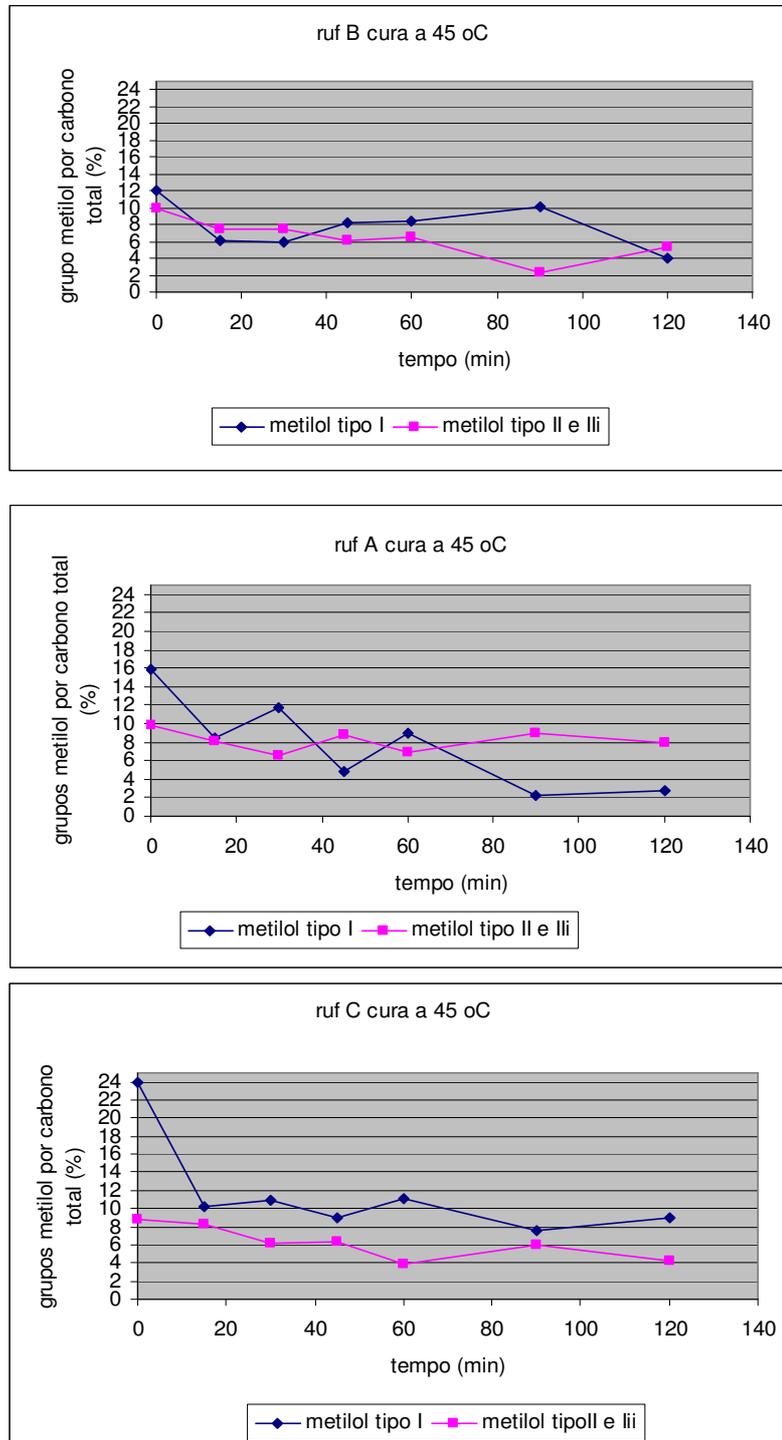


Figura 39. Percentuais de carbonos de hidroximetilas ao longo da cura das resinas RufB, RufA e RufC.

- A redução dos grupos hidroximetila indica sua incorporação como metilenos na estrutura do polímero.
- A irregularidade do comportamento indica a labilidade dos grupos hidroximetila.
- A imagem quase especular entre os teores de hidroximetila tipo I e de hidroximetilas tipo II/III indica interconversão.

A Figura 40 é uma representação esquemática de alterações nas hidroximetilas durante a cura.

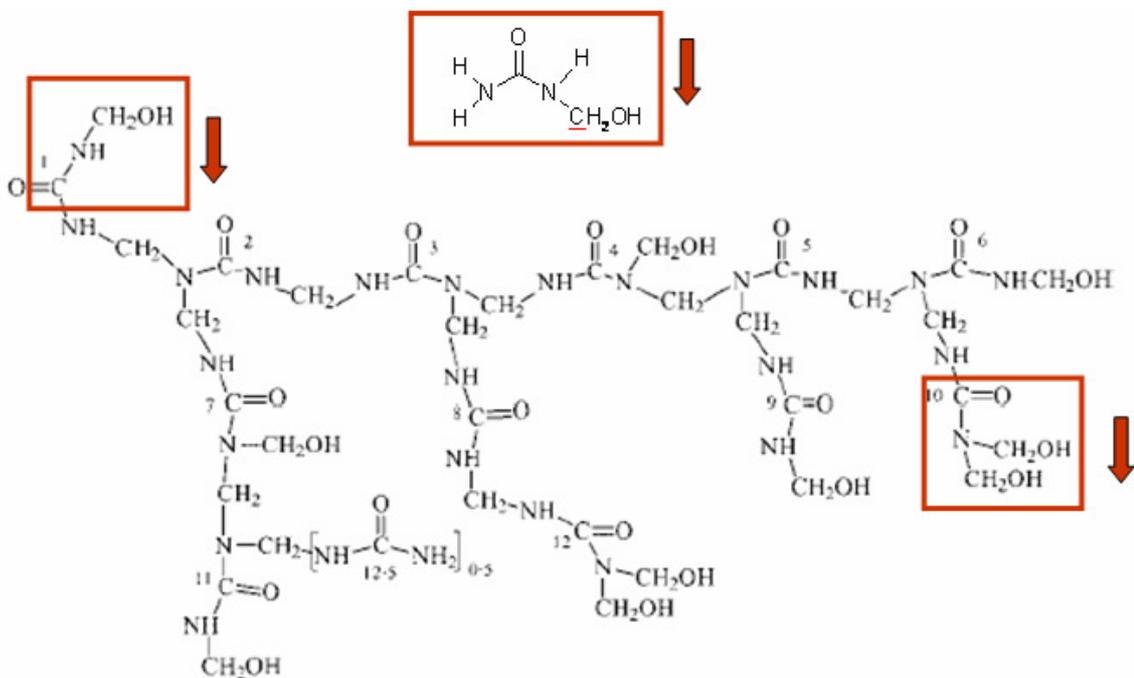


Figura 40. Representação esquemática de alterações nas hidroximetilas durante a cura.

A Figura 41 é uma representação esquemática conjunta das alterações nos grupos funcionais durante a cura.

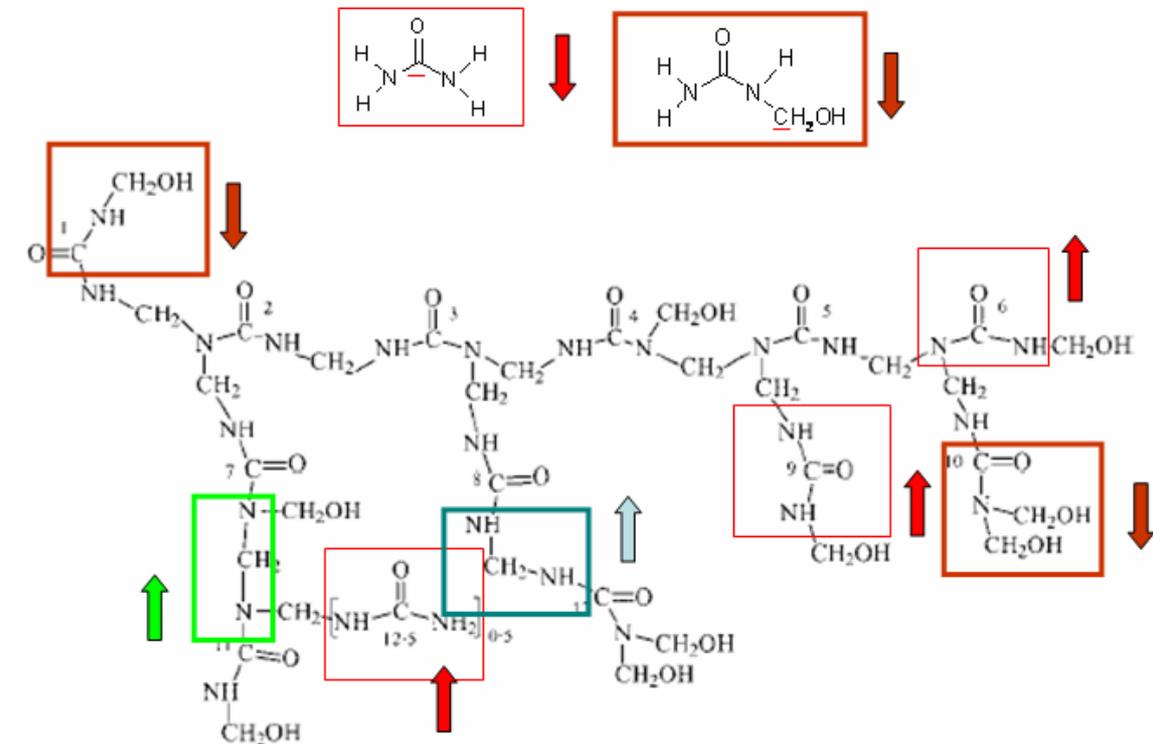


Figura 41. Representação esquemática de alterações estruturais durante a cura.

Durante a cura das resinas UF ocorre a incorporação de componentes de baixa massa molar na estrutura do oligômero, crescimento das cadeias laterais e formação de novas ramificações.

3.2.3.5 – Análises em Resinas Curadas Sólidas por CP-MAS RMN ^{13}C

Amostras das três resinas RufA, RufB e RufC, submetidas aos tratamentos de cura já discutidos acima, foram deixadas em pH ácido em torno de 4,7 por 48 horas, à temperatura ambiente, para solidificação e cura completa. Dessa foram adquiriram consistência sólida, vítrea.

As amostras foram trituradas e analisadas por CP-MAS RMN ^{13}C A Figura 42 apresenta os espectros obtidos das três resinas.

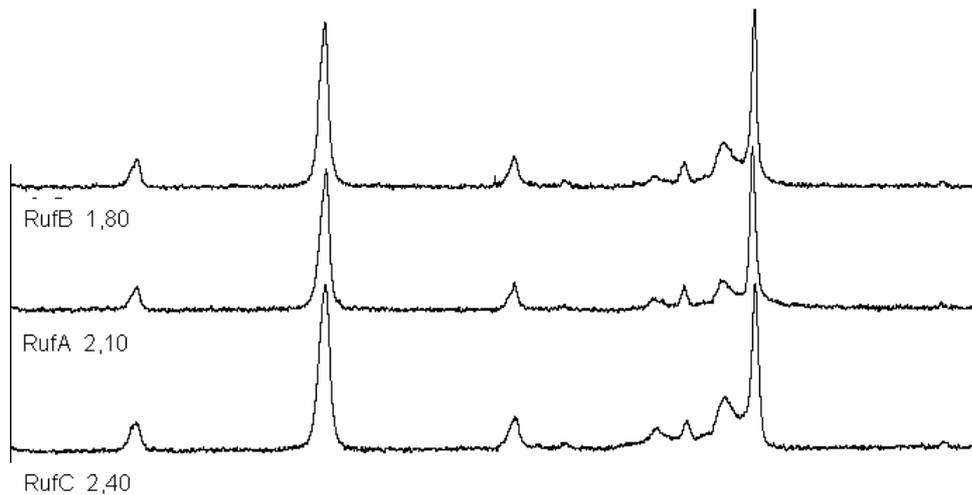


Figura 42. Espectros obtidos por CP-MAS RMN ^{13}C das resinas curadas sólidas.

As três relações molares apresentaram espectros bem semelhantes. As diferentes razões molares de polimerização não induziram grandes alterações na estrutura química das resinas curadas sólidas.

A Figura 43 mostra o espectro da amostra RufA curada sólida em comparação com a amostra RufA curada por 120 minutos a 45 oC.

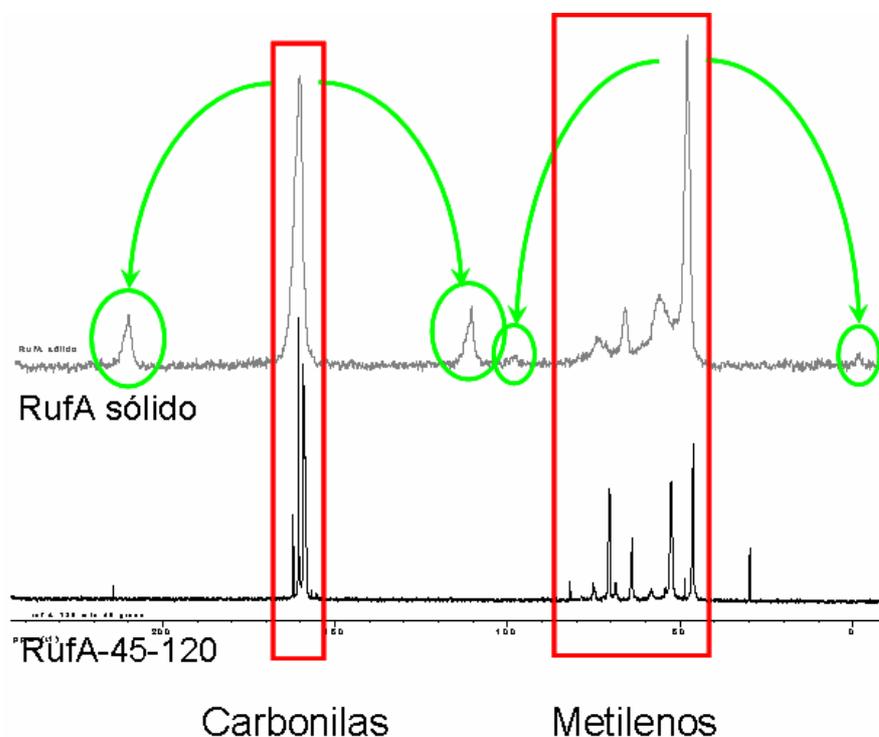


Figura 43. Comparação entre espectros das amostras RufA sólido e RufA-45-120.

Na técnica CP-MAS RMN, as amostras sólidas são submetidas a rotação em alta velocidade. Como resultado dessa rotação, e dependendo da frequência, podem surgir picos-satélite em torno dos picos maiores. Na Figura 44, os picos-satélite estão demarcados com círculos verdes. Pode-se perceber que os perfis dos espectros são correspondentes, indicando boa correlação entre as amostras analisadas pelas duas técnicas.

3.3 – Testes Físico-Mecânicos em Painéis

Foram confeccionados painéis de aglomerado, em laboratório-piloto, utilizando as resinas RufA, RufB e RufC. Para cada resina, foram feitos três painéis de 40 cm x 40 cm e 15 mm de espessura e foram rotulados como painel I, II e III.

Foram conduzidos os seguintes ensaios de avaliação dos painéis:

- emissão de formol
- inchamento em água
- resistência à tração interna

Também analisamos, por CP-MAS RMN ^{13}C , amostra triturada do painel confeccionado com a resina RufA e uma amostra da madeira utilizada. Comparamos com a amostra RufA curada sólida, na Figura 44.

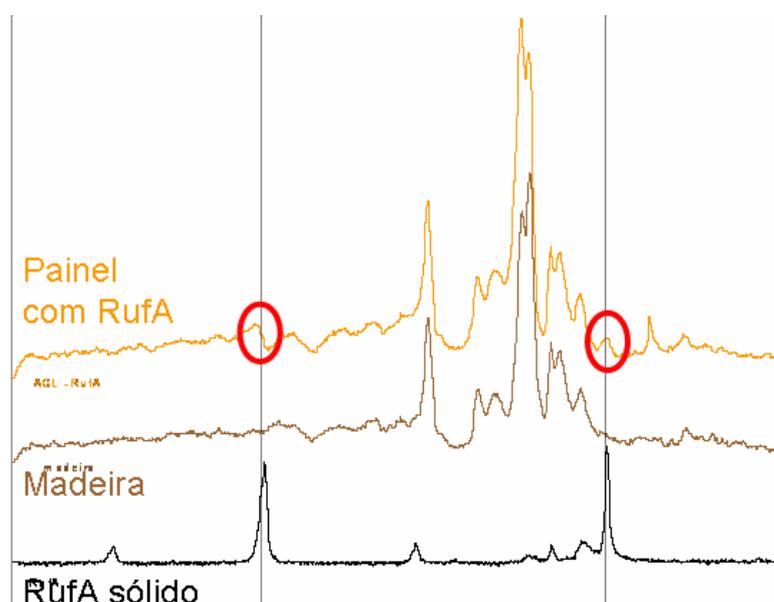


Figura 44. Espectros por CP-MAS RMN ^{13}C de resina, painel e madeira.

Pode-se observar, na Figura 44, que dois picos, assinalados pelos círculos vermelhos, no espectro do painel, têm o mesmo deslocamento que os dois picos maiores do espectro da resina RufA. Portanto, mesmo sob a dosagem de 10% (massa/massa) de resina no painel, pode-se identificar a presença da resina através de CP-MAS RMN ^{13}C .

3.3.1 – Emissão de formol

Os painéis de madeira processada fabricados com resinas uréia-formol apresentam a liberação gradual de formol. A esse fenômeno se dá o nome “emissão de formol”.

Isso é devido à reversibilidade da reação entre a uréia e o formol; a própria resina sofre hidrólise pela presença da umidade, mesmo à temperatura ambiente. Além disso, o formol que não reagiu durante a síntese e cura da resina, pode estar adsorvido pelas fibras de celulose, ou acumulado em gotículas de água dentro da resina curada, e é gradualmente liberado para o ambiente.

Os resultados obtidos estão expressos na Tabela 5 e mostram que a emissão de formol foi significativamente maior nos painéis feitos com a resina RufC.

	RufA	RufB	RufC
Umidade base seca (%)	8,4	7,9	8,4
perforator (mg formol/100 g de amostra)	10	10	13
Perforator corrigido (mg formol/100 g de amostra)	8	8	9

Tabela 5. Resultados de emissão de formol em painéis feitos com RufA, RufB e RufC.

3.3.2 – Inchamento em água

Corpos de prova foram cortados a partir do painel e submersos em água, sob condições controladas. Após 24 horas foram medidas a quantidade de água absorvida e o aumento de espessura dos corpos de prova. Os resultados foram expressos como percentual de aumento de peso (absorção) e percentual de aumento de espessura (inchamento), em relação ao peso e espessura iniciais.

De acordo com o comportamento das resinas, apresentado nas Figuras 46 e 47, é possível observar que a absorção de água foi significativamente menor na amostra do painel preparado com a resina RufA (Figura 45) e que, com relação ao inchamento (Figura 46) não houve diferença significativa entre as resinas.

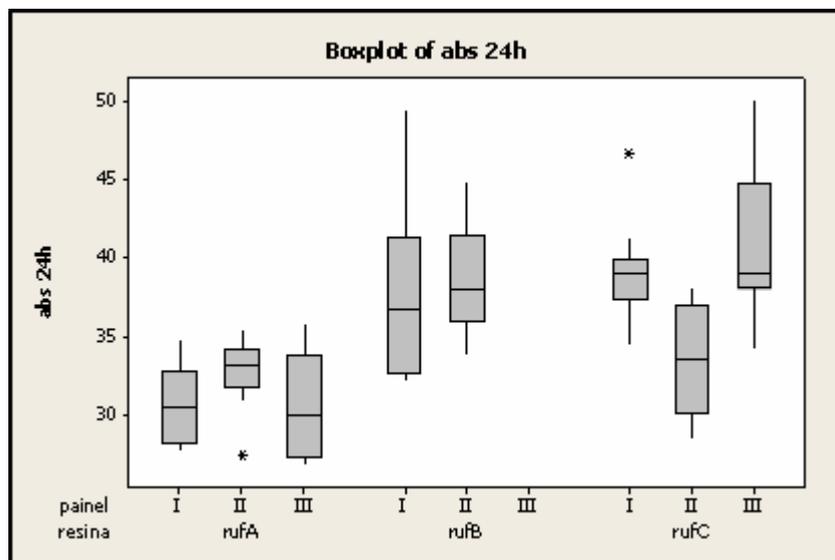


Figura 45. Gráfico “boxplot” de absorção de água para painéis feitos com resinas RufA, RufB e RufC.

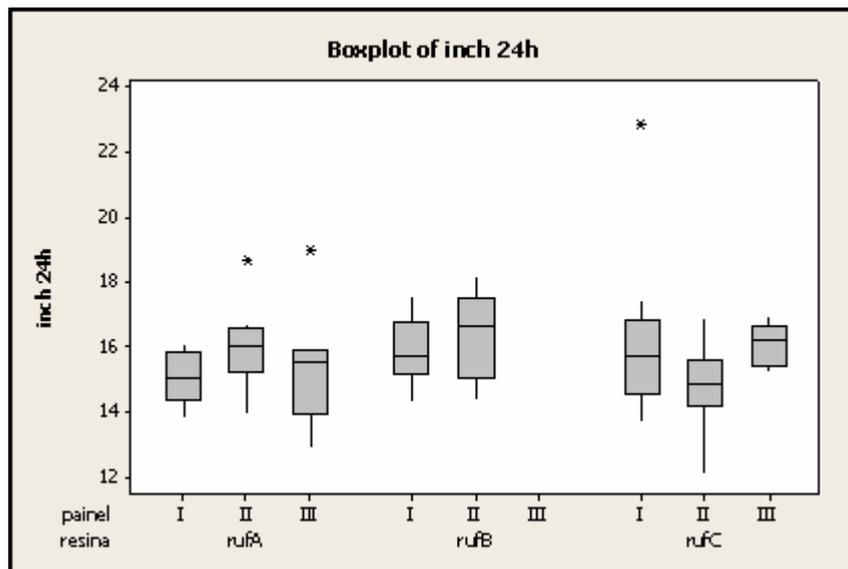


Figura 46. Gráfico “boxplot” de inchamento para painéis feitos com resinas RufA, RufB e RufC.

3.3.3 – Resistência à tração interna

Corpos de prova foram cortados, a partir dos painéis, e ensaiados em máquina de tração apropriada. O equipamento registra a tensão máxima, que é a tensão de ruptura, expressa em Kgf/cm^2 . Os resultados estão mostrados na Figura 47, na qual é possível observar que a resina RufB apresentou valores de resistência à tração sensivelmente maiores.

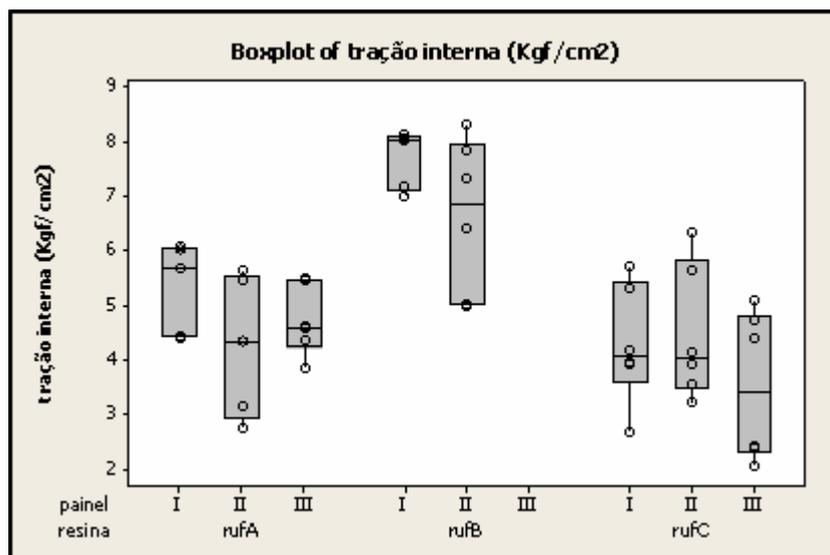


Figura 47. Gráfico “boxplot” de resistência à tração interna para painéis feitos com resinas RufA, RufB e RufC.

Nos três tipos de testes realizados nos painéis, a resina RufC apresentou os piores resultados, enquanto a resina RufB apresentou o melhor desempenho.

Os valores de pontes metileno alcançados no final dos experimentos de cura podem ser relacionados aos resultados de tração interna. Observando-se os teores de metilenos na amostra final dos experimentos de cura (Tabela 6), RufA teve os menores valores de metilenos tipo I e II e metilenos totais, o que condiz com os resultados baixos de resistência à tração interna.

	RufA	RufB	RufC
Metileno I	15,2	18,5	16,9
Metileno II	11,1	15,6	14,7
Metileno III	1,7	0	0
Metilenos totais	28,0	34,1	31,6

Tabela 6. Percentuais de carbonos de metilenos ao final dos experimentos de cura das resinas RufA, RufB e RufC.

3.4 – Estudo do Processo de Cura na Presença de Aditivos

É prática comum da indústria ajustar as propriedades das resinas pela incorporação de aditivos. Verificamos a influência de dois aditivos e um catalisador, tipicamente usados na indústria resinosa, na formação de pontes metileno.

Selecionamos a resina RufA para esses testes por apresentar os menores valores de pontes metileno. Os aditivos selecionados foram melamina e bórax. O catalisador selecionado foi o sulfato de amônio.

A melamina costuma ser adicionada visando aumentar a resistência à tração dos painéis⁷.

O bórax é usado como agente inseticida para controle ao ataque de cupins sobre o painel e para controle da capacidade tampão das resinas^{7,41}.

O sulfato de amônio é adicionado para acelerar a cura das resinas. O mecanismo de atuação consiste na reação entre o íon amônio e o formol livre da resina, disponibilizando íons H⁺, como mostra a Figura 48.

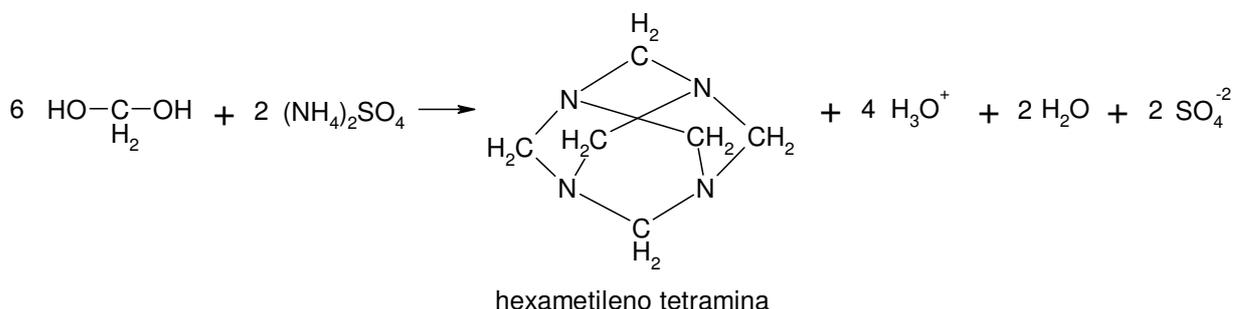


Figura 48. Reação entre formol e sulfato de amônio⁶.

Porções da resina RufA foram misturadas com os aditivos. Estas misturas foram curadas a 45 °C e amostras foram analisadas por RMN ¹³C, em água deuterada.

Foram confeccionados painéis com as resinas RufA, Ruf A com melamina e RufA com bórax, e foram feitas análises de emissão de formol e resistência à tração interna.

3.4.1 – Adição de 1% de melamina

O efeito da adição de 1% (massa/massa) de melamina, sobre a cura da resina RufA, foi observado com relação aos diferentes tipos de carbono da cadeia polimérica, como mostram as Figuras 49 a 52.

Com relação aos diferentes tipos de carbonila (Figura 49), observou-se que o comportamento da cura da resina aditivada foi muito semelhante à cura da resina RufA sem melamina.

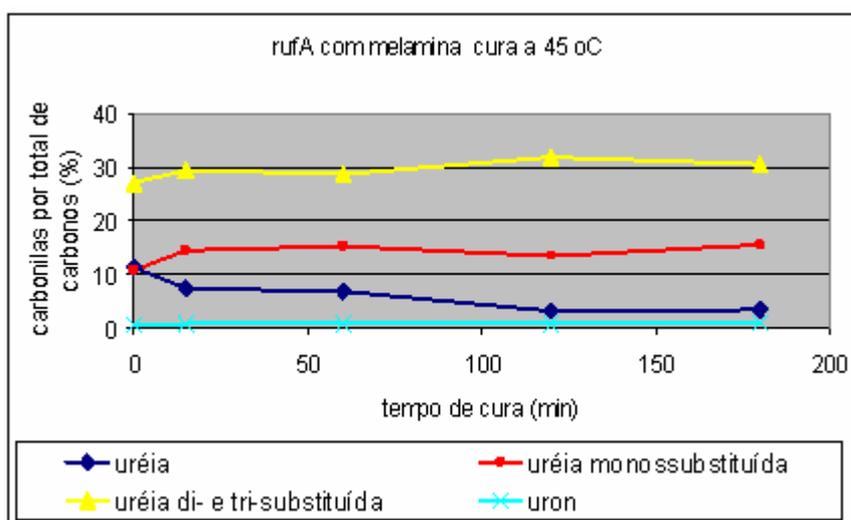


Figura 49. Percentuais de carbonos de carbonilas de RufA com melamina ao longo da cura.

Para os grupos metileno-éter (Figura 50), a cura da resina aditivada apresentou uma redução maior de metileno-éter tipo III e uma redução maior do total de metileno-éteres. A melamina pode ter favorecido a degradação dos metileno-éteres por uma tendência a reagir com formol liberado.

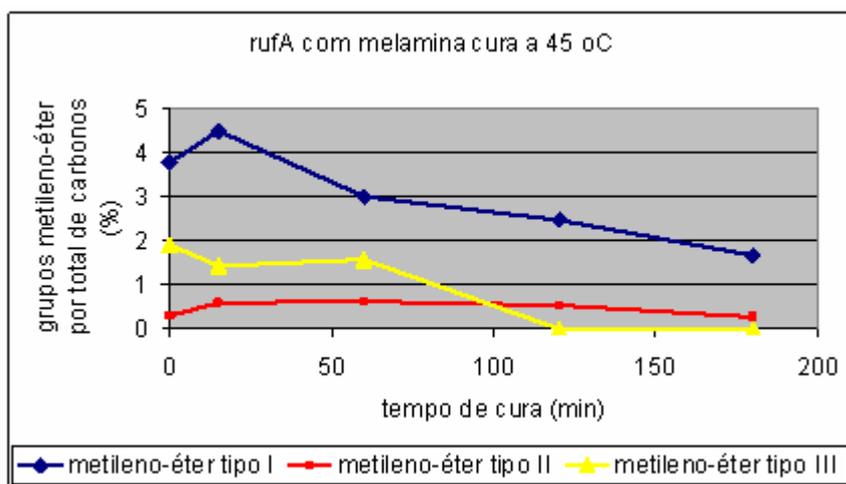


Figura 50. Percentuais de carbonos de grupos metileno-éter de RufA com melamina ao longo da cura.

Com relação aos grupos metileno (Figura 51), foi observado um aumento do teor de metileno tipo I e redução do teor de metileno tipo III, na presença de melamina.

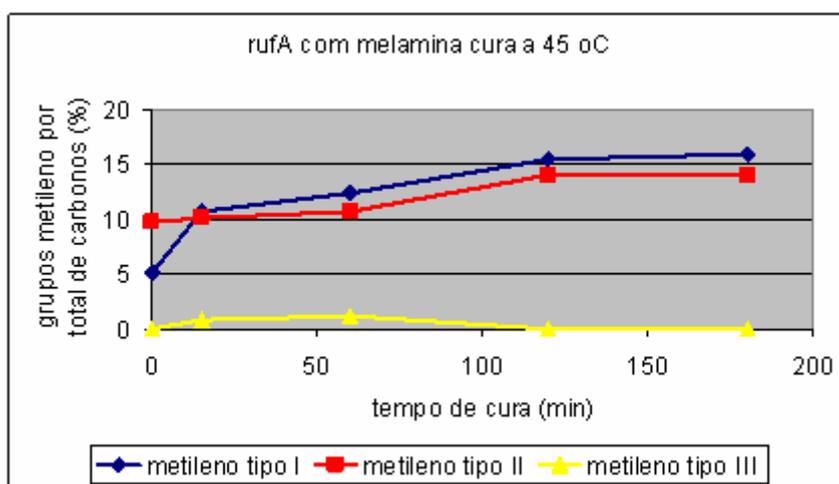


Figura 51. Percentuais de carbonos de metilenos de RufA com melamina ao longo da cura.

Para os grupos hidroximetila (Figura 52), observou-se que o comportamento da cura da resina aditivada foi muito semelhante à cura da resina RufA sem melamina.

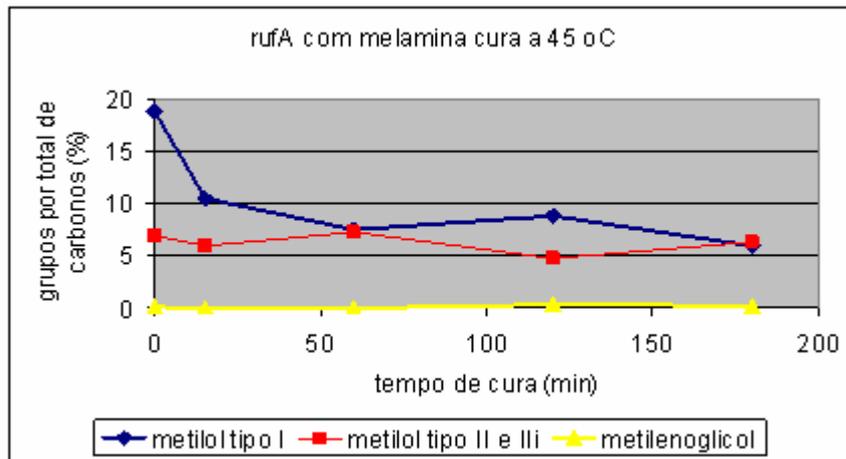


Figura 52. Percentuais de carbonos de hidroximetilas de RufA com melamina ao longo da cura.

3.4.2 – Adição de 1% de bórax

O efeito da adição de 1% (massa/massa) de bórax sobre a cura da resina RufA, foi observado com relação aos diferentes tipos de carbono da cadeia polimérica, como mostram as Figuras 53 a 57.

Com relação aos diferentes tipos de carbonila (Figura 53), observou-se que o comportamento da cura da resina aditivada foi muito semelhante à cura da resina RufA sem bórax.

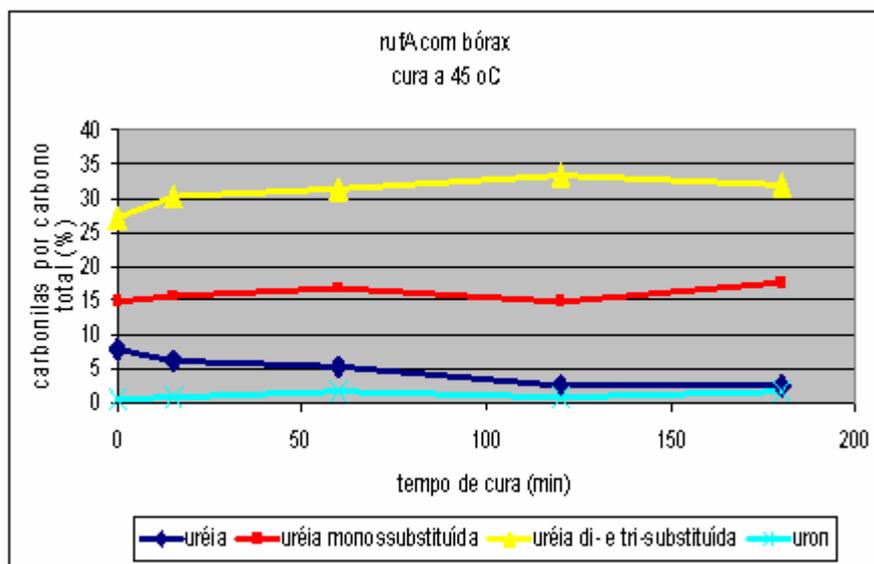


Figura 53. Percentuais de carbonos de carbonilas de RufA com bórax ao longo da cura.

Para os grupos metileno-éter (Figura 54), a cura da resina aditivada apresentou uma tendência maior para queda do total de metileno-éteres.

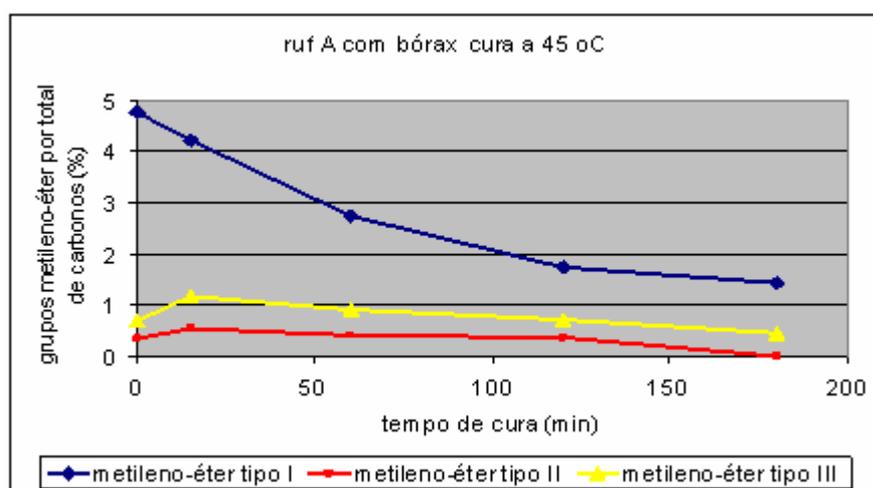


Figura 54. Percentuais de carbonos de grupos metileno-éter de RufA com bórax ao longo da cura.

Com relação aos grupos metileno (Figura 55), o comportamento da cura da resina aditivada foi muito semelhante à cura da resina RufA sem bórax, à exceção apenas de um menor teor final de metileno tipo III.

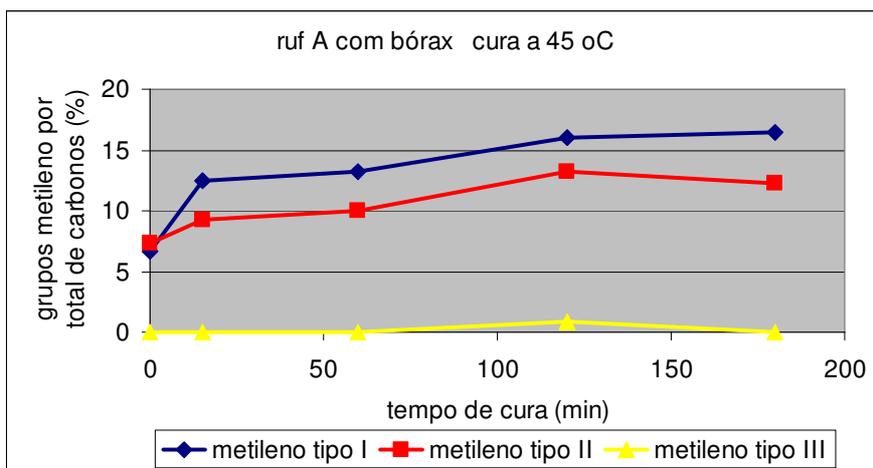


Figura 55. Percentuais de carbonos de metilenos de RufA com bórax ao longo da cura.

Para os grupos hidroximetila (Figura 56), observou-se teores bem mais altos de hidroximetila tipo I no início e no final da cura. Os teores de hidroximetila tipo II/li ficaram bem menores do que com a resina sem bórax.

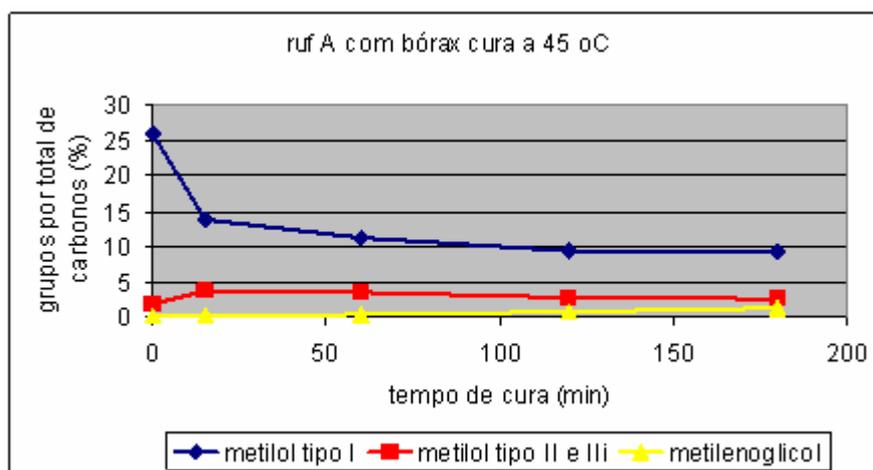


Figura 56. Percentuais de carbonos de hidroximetilas de RufA com bórax ao longo da cura.

Os aditivos são incorporados às resinas UF visando alcançar diversas propriedades úteis no processo de fabricação dos painéis e no desempenho do painel produzido. Nem sempre o aditivo em questão conduz a melhores

propriedades de resistência tração ou de emissão de formol dos painéis; outros benefícios podem estar em vista^{2,3,7}. Porém é interessante observar como esses aditivos influenciam na estrutura molecular do adesivo curado e nas propriedades de resistência à tração e emissão de formol.

Os aditivos analisados apresentaram diferentes comportamentos na cura da resina. A melamina favoreceu a formação de pontes metileno. O bórax induziu a um maior teor de hidroximetilas.

Para avaliar os efeitos destas mudanças de teores de grupos funcionais provocadas pela melamina e pelo bórax, foram confeccionados painéis e analisou-se a emissão de formol e a resistência à tração interna.

3.4.3 – Testes Físico-Mecânicos em Painéis com Resinas Aditivadas

Foram confeccionados painéis de aglomerado em laboratório-piloto com as resinas RufA, RufA com melamina e RufA com bórax.. Foram conduzidos os seguintes ensaios de avaliação dos painéis:

- emissão de formol em painéis feitos com RufA e RufA com bórax.
- resistência à tração interna em painéis feitos com RufA e RufA com melamina.

3.4.4.1 – Emissão de formol

Os resultados obtidos estão expressos na Tabela 7 e mostram que a emissão de formol foi significativamente maior nos painéis feitos com a resina RufA com bórax.

	RufA	RufA com bórax
Umidade base seca (%)	9,4	8,9
perforator (mg formol/100 g de amostra)	13,5	13,8
Perforator corrigido (mg formol/100 g de amostra)	8	9

Tabela 7. Resultados de emissão de formol em painéis feitos com RufA e RufA com bórax.

O maior teor de hidroximetilas induzido pelo bórax conduz a uma maior emissão de formol, pois a hidroximetila é um grupo que pode desprender-se das moléculas na forma de formol livre.

3.4.4.2 – Resistência à Tração Interna

Corpos de prova foram cortados a partir dos painéis e ensaiados em máquina de tração apropriada.

Os resultados foram expressos em Kgf/cm^2 , conforme mostra a Figura 57. A resina RufA com melamina, produziu valores de resistência à tração interna nos painéis, sensivelmente maiores do que a resina sem melamina.

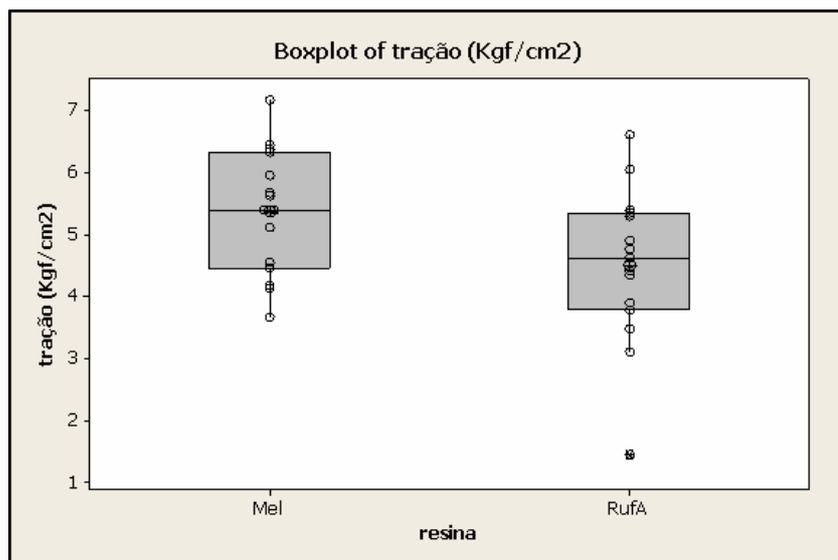


Figura 57. Gráfico “boxplot” de resistência à tração interna em painéis feitos com resinas RufA e RufA com melamina.

A melamina favoreceu a formação de pontes metileno, o que produziu uma estrutura molecular mais rígida e, por conseqüência, painéis de maior resistência mecânica.

3.4.5 – Adição de catalisador sulfato de amônio

A adição de catalisadores na indústria de painéis visa reduzir o pH da resina aplicada e acelerar a cura. Foram feitos experimentos de cura com catalisador com a resina RufA para estudar as alterações estruturais causadas pelo catalisador.

Entre os diversos tipos de catalisadores disponíveis, o sulfato de amônio e o cloreto de amônio são os mais utilizados, devido ao baixos custos. Porém, o uso de cloreto em painéis é restringido em muitos países, devido à formação de compostos clorados pela incineração em caldeiras^{2,3,7}. Dessa forma foi selecionado o sulfato de amônio.

Foram feitos ensaios em laboratório com concentrações diferentes buscando adequar a velocidade de cura, a 45 °C, ao sistema de amostragem empregado. A 2% m/m sobre a resina, a velocidade de cura foi muito rápida, gelificando as amostras.

Foram conduzidos dois testes de cura da resina RufA, com concentrações 0,1 e 1% de sulfato de amônio. Com adição de 1% de catalisador foi possível retirar uma amostra aos 15 min. Não foi possível retirar amostra a 60 min, pois a mistura alcançou ponto de gel logo a seguir.

Com adição de 0,1 % de catalisador foi possível coletar amostras aos 15 e 60 min. Não foi possível retirar amostra a 120 min, pois a mistura alcançou ponto de gel logo na seqüência.

As amostras foram analisadas por RMN ^{13}C e os picos dos espectros foram integrados. Os resultados foram expressos em percentual de carbonos de cada grupo funcional, em relação ao total de carbonos da amostra, e foram apresentados em forma gráfica, nas Figuras 58 a 61.

Com relação aos diferentes tipos de carbonila (Figura 58), observou-se que o comportamento da cura da resina aditivada foi muito semelhante à cura da resina RufA sem catalisador, porém com velocidade muito maior: há redução da uréia livre, aumento da uréia mono-substituída e um leve aumento das uréias di e tri-substituídas.

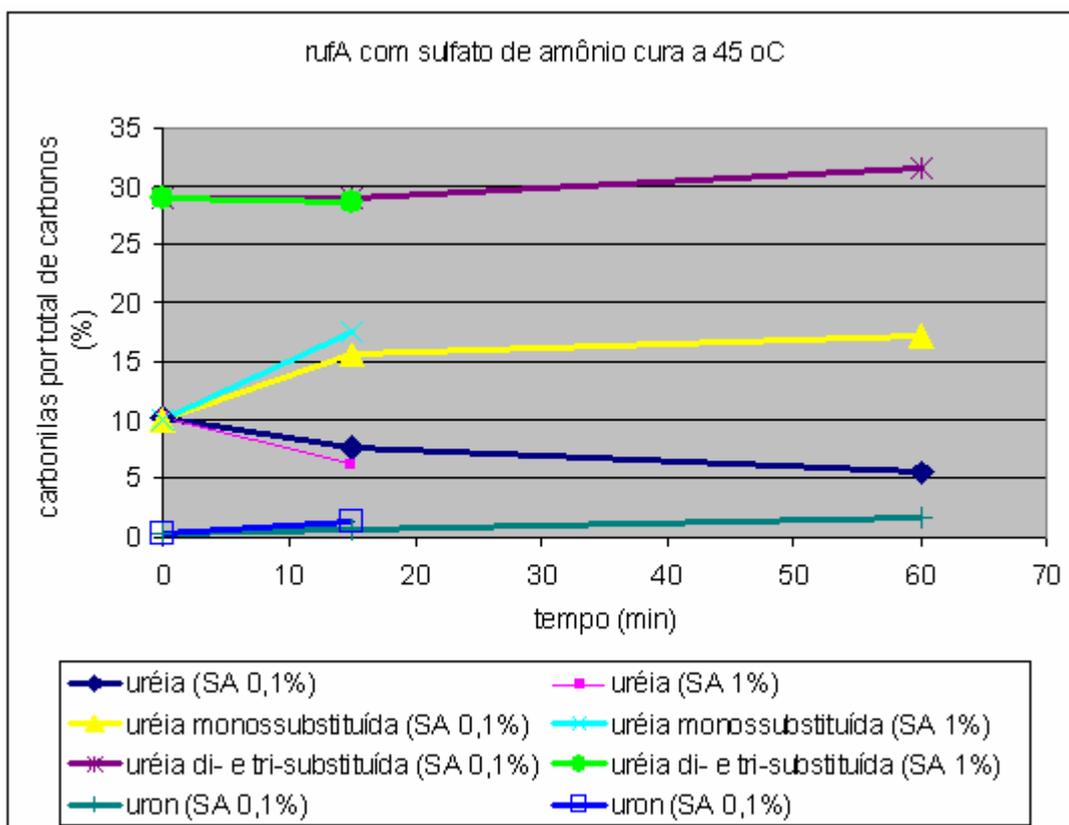


Figura 58. Percentuais de carbonos de carbonilas de RufA com sulfato de amônio (SA) a 1% e 0,1% ao longo da cura.

Para os grupos metileno-éter (Figura 59), a cura da resina com catalisador também apresentou o mesmo comportamento do que a resina sem catalisador: aumento do teor inicial de metileno-éter tipo I, redução gradual a seguir; o teor de metileno-éter tipo II aumenta e mantém o nível ao longo da cura; o teor de metileno-éter tipo III tende a zerar.

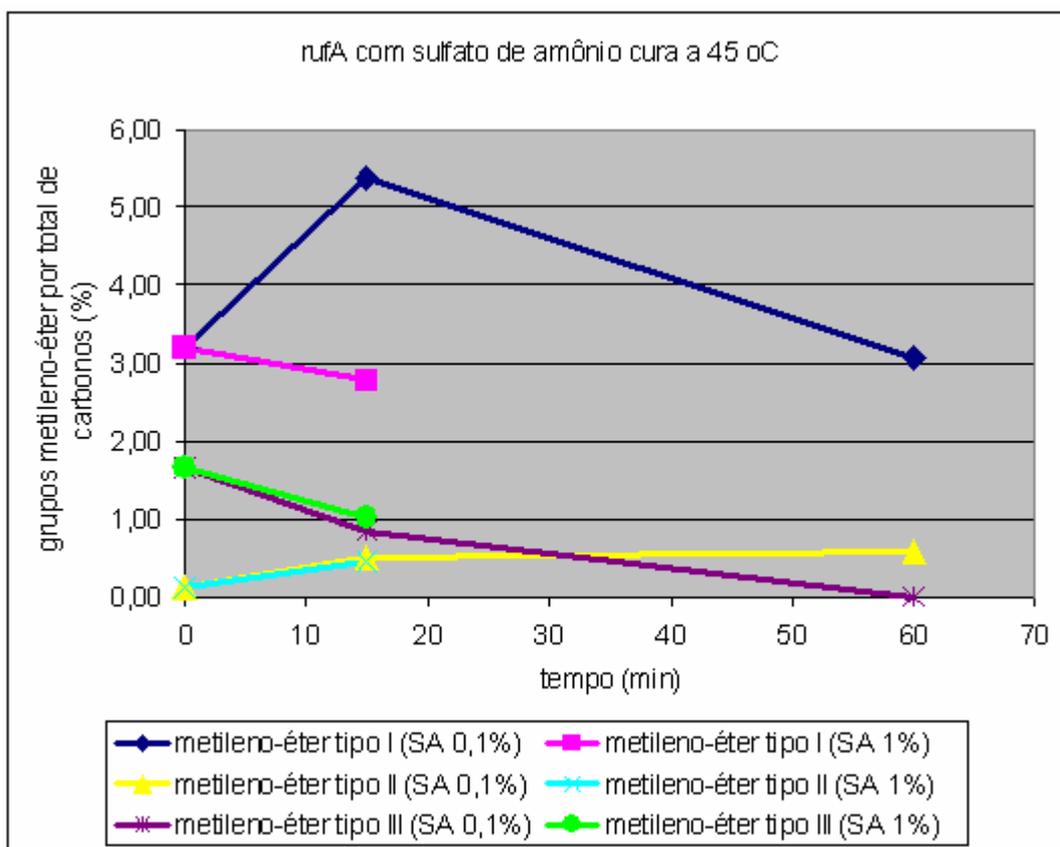


Figura 59. Percentuais de carbonos de grupos metileno-éter de RufA com sulfato de amônio a 1% e 0,1% ao longo da cura.

Com relação aos grupos metileno (Figura 60), o comportamento da cura da RufA com catalisador foi muito semelhante à cura da resina sem catalisador: aumento dos teores de metileno com permanência em baixos teores dos metilenos tipo III.

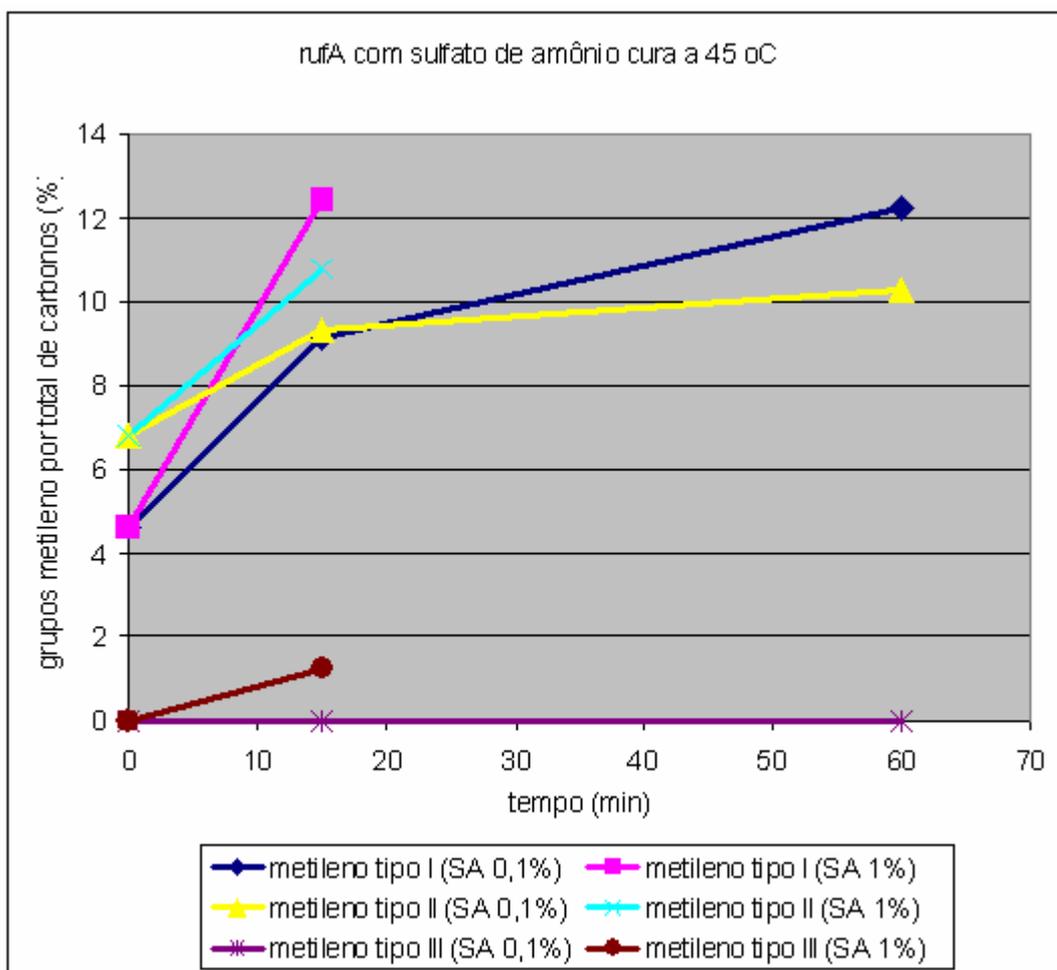


Figura 60. Percentuais de carbonos de metileno de RufA com sulfato de amônio a 1% e 0,1% ao longo da cura.

Para os grupos hidroximetila (Figura 61), observou-se o mesmo comportamento da RufA sem catalisador: redução do teor das hidroximetilas. A maior dosagem de catalisador (SA 1%) reduziu mais rapidamente o teor de hidroximetilas tipo I do que do tipo II e III.

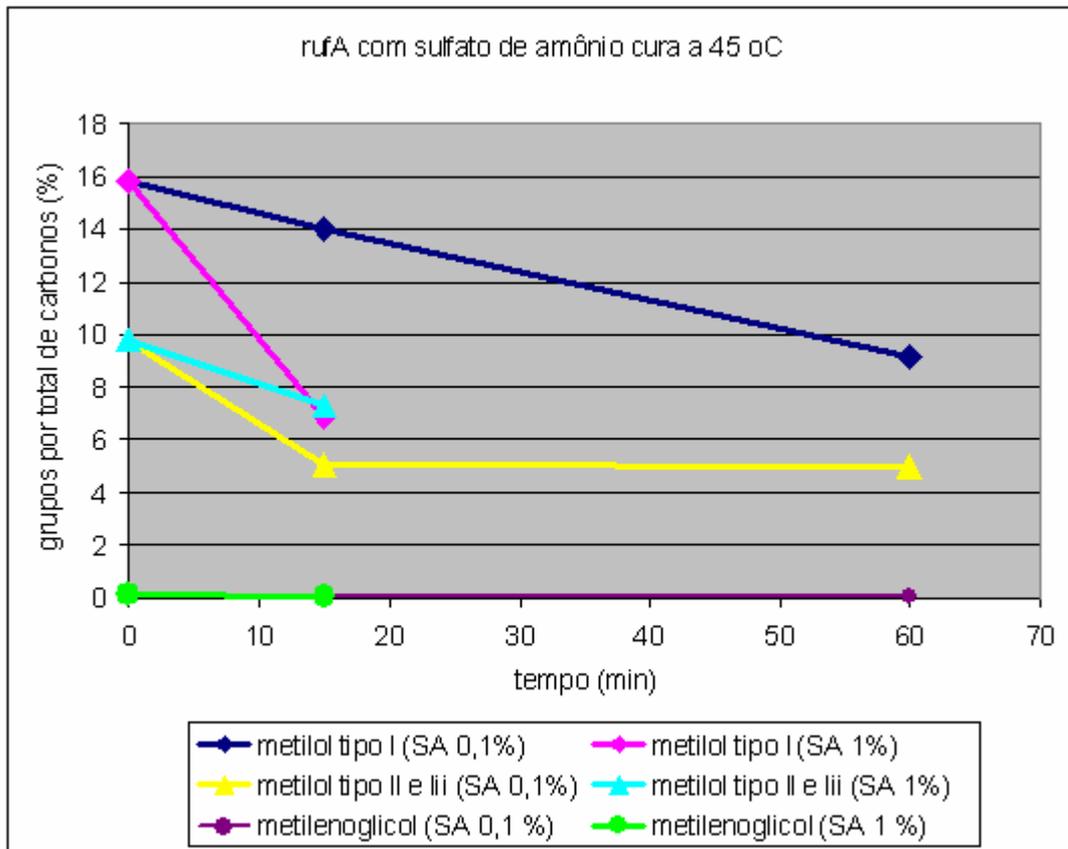


Figura 61. Percentuais de carbonos de hidroximetilas de RufA com sulfato de amônio a 1% e 0,1% ao longo da cura.

Com base nos dados apresentados nas Figuras 58 a 61, é possível observar que o catalisador acelera a cura da resina, sem alterar seus mecanismos.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Os testes realizados neste trabalho indicam que a RMN ^{13}C é uma ferramenta útil na pesquisa a respeito das reações de cura de resinas UF.

Os resultados indicaram que o processo de cura envolve a formação de pontes metileno, redução de uréia monomérica, redução de grupos hidroximetila e redução de pontes metileno-éter.

Observou-se que, durante a cura, há formação de novas ramificações em certa extensão, mas que a maior ocorrência é de aumento da extensão das ramificações, já formadas na fase de síntese da resina.

O aumento de temperatura acelerou as reações de cura, sem alterar os mecanismos significativamente.

Das razões molares formol/uréia estudadas, a razão 1,80 apresentou a maior formação de metilenos, indicando ser a mais favorável à cura.

Os resultados de testes em painéis fabricados com as resinas também indicam a razão 1,80 como produzindo melhor desempenho em resistência mecânica.

Os aditivos analisados apresentaram diferentes comportamentos na cura da resina. A melamina favoreceu a formação de pontes metileno e o bórax teve pouca interferência na cura, mas aumentou a formação de hidroximetilas. Testes físico-mecânicos em painéis, confirmaram a correlação positiva entre teor de metilenos e resistência mecânica, e a correlação positiva entre teor de hidroximetilas e emissão de formol.

O catalisador sulfato de amônio acelerou a cura da resina, sem alterar seu mecanismo de cura.

5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1- Síntese das resinas

Foram produzidas em laboratório resinas usando formulações e processos similares aos tipicamente usados na indústria de resinas, descritos por Kim^{16,35-38}

Foram utilizados equipamentos, instalações e reagentes do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Hexion Química Ind e Com Ltda.

Os reagentes utilizados foram:

Uréia grau industrial

Formol 50 % origem: fabricação própria Hexion Química

Ácido sulfúrico grau para análise

Hidróxido de sódio grau industrial

Estas resinas foram submetidas a tratamentos térmicos e ajustes de pH, visando simular as condições de cura que ocorrem na fabricação de painéis.

Amostras foram coletadas durante a síntese das resinas e durante o processo de cura para análise por RMN ¹³C.

Foram sintetizadas três porções de resinas com razões molares formol/uréia durante a fase de condensação: 2,10/1,00 ; 1,80/1,00 e 2,40/1,00. As razões molares finais foram iguais a 1,15/1,00. As resinas foram rotuladas respectivamente como “RufA”, “RufB” e “RufC”.

5.1.1 – Síntese da resina RufA

O seguinte processo foi usado para a obtenção de resina com razão molar formol : uréia igual a 2,10/1,00 durante a etapa de polimerização, e relação molar final de 1,15/1,00 :

5.1.1.1 – Etapa de hidroximetilação da uréia

Em balão-reator de 3 litros, provido de dispositivos de agitação, aquecimento e resfriamento (Figura 62), ajustou-se a temperatura de 1263 g de solução aquosa

de formol (concentração 49,89 % m/m) para 70 ± 1 °C e o pH para $7,8 \pm 0,1$ com solução aquosa de hidróxido de sódio 25 % m/m. Adicionou-se 600 g de uréia granulada, durante 15 minutos, e ajustou-se a temperatura para 90 ± 1 °C, mantendo-se o meio reacional nesta temperatura por 30 minutos. Antes da fase de polimerização foi retirada uma amostra, rotulada como “RufA-1uréia” e armazenada em geladeira a 4 °C.



Figura 62. Balão-reator e acessórios para a síntese de resinas. (foto do autor)

5.1.1.2 – Etapa de polimerização

A temperatura foi elevada para 95 ± 1 °C e o pH foi ajustado para $4,6 \pm 0,1$ com solução aquosa de ácido sulfúrico 4 % m/m. Manteve-se a temperatura a 95 ± 1 °C e o pH em $4,5 \pm 0,1$ até que a viscosidade alcançasse letra W (correspondente a entre 1000 e 1100 centipoise), medida pelo sistema de medição Gardner-Holdt (Figura 63). O pH, então, foi rapidamente ajustado para $7,8 \pm 0,1$ com solução de hidróxido de sódio. Depois da fase de polimerização foi retirada outra amostra, rotulada como “RufA-2uréia” e armazenada em geladeira a 4 °C.



Figura 63. Tubos Gardner-Holdt para medição de viscosidade.

5.1.1.3 – Etapa final de adição da segunda uréia

A temperatura foi reduzida para 50 ± 1 °C e foi adicionada uma segunda porção de uréia: 496 g. Resfriou-se a batelada até 25-30 °C através de banho de água com gelo e a resina foi armazenada em geladeira a 4 °C.

A resina pronta foi rotulada como “RufA” e armazenada em geladeira até condução dos processos de cura.

5.1.2 – Síntese da resina RufB

O seguinte processo foi usado para a obtenção de resina com razão molar formol : uréia igual a 1,80/1,00 durante a etapa de polimerização, e relação molar final de 1,15/1,00 :

5.1.2.1 – Etapa de hidroximetilação da uréia

Em balão-reator de 3 litros, provido de dispositivos de agitação, aquecimento e resfriamento, ajustou-se a temperatura de 1249 g de solução aquosa de formol (concentração 50,46 % m/m) para 70 ± 1 °C e o pH para $7,8 \pm 0,1$ com solução de hidróxido de sódio 25 % m/m. Adicionou-se 700 g de uréia granulada, durante de 15

minutos, e ajustou-se a temperatura para 90 ± 1 °C, mantendo-se o meio reacional nesta temperatura por 30 minutos. Foi retirada uma amostra, rotulada como “RufB-1uréia”, e armazenada em geladeira a 4 °C.

5.1.2.2 – Etapa de polimerização

Após esse período, a temperatura foi elevada para 95 ± 1 °C e o pH foi ajustado para $4,5 \pm 0,1$ com solução aquosa de ácido sulfúrico 4 % m/m. Manteve-se a temperatura a 95 ± 1 °C e o pH em $4,6 \pm 0,1$ até que a viscosidade alcançasse a letra V (correspondente a entre 800 e 900 centipoise), medida pelo sistema de medição Gardner. O pH então foi rapidamente ajustado para $7,8 \pm 0,1$ com solução de hidróxido de sódio. Foi retirada uma amostra, rotulada como “RufB-2uréia” e armazenada em geladeira a 4 °C.

5.1.2.3 – Etapa final de adição da segunda uréia

A temperatura foi reduzida para 50 ± 1 °C e foi adicionada uma segunda porção de uréia: 396 g. Resfriou-se a batelada até 25-30 °C com banho de água e gelo e a resina foi armazenada em geladeira a 4 °C.

5.1.3 – Síntese da resina RufC

O seguinte processo foi usado para a obtenção de resina com razão molar formol : uréia igual a 2,40/1,00 durante a etapa de polimerização, e relação molar final de 1,15/1,00 :

5.1.3.1 – Etapa de hidroximetilação da uréia

Em balão-reator de 3 litros, provido de dispositivos de agitação, aquecimento e resfriamento, ajustou-se a temperatura de 1284 g de solução aquosa de formol

(concentração 49,05 % m/m) para 70 ± 1 °C e o pH para $7,8 \pm 0,1$ com solução de hidróxido de sódio 25 % m/m. Adicionou-se 525 g de uréia granulada, durante de 15 minutos, e ajustou-se a temperatura para 90 ± 1 °C, mantendo-se o meio reacional nesta temperatura por 30 minutos. Foi retirada uma amostra, rotulada como “RufC-1uréia” e armazenada em geladeira a 4 °C.

5.1.3.2 – Etapa de polimerização

Após esse período, a temperatura foi elevada para 95 ± 1 °C e o pH foi ajustado para $4,2 \pm 0,1$ com solução aquosa de ácido sulfúrico 4 % m/m. Manteve-se a temperatura a 95 ± 1 °C e o pH em $4,6 \pm 0,1$ até que a viscosidade alcançou letra X (correspondente a entre 1200 e 1500 centipoise) medida pelo sistema de medição Gardner. O pH então foi rapidamente ajustado para $7,8 \pm 0,1$ com solução de hidróxido de sódio. Foi retirada uma amostra, rotulada como “RufC-2uréia” e armazenada em geladeira a 4 °C.

5.1.3.3 – Etapa final de adição da segunda uréia

A temperatura foi reduzida para 50 ± 1 °C e foi adicionada uma segunda porção de uréia: 571 g. Resfriou-se a batelada até 25-30 °C através de banho de água e gelo e a resina foi armazenada em geladeira a 4 °C.

5.1.4 – Preparação das amostras para análise em RMN

As amostras foram preparadas, para análise em RMN, no Laboratório de Síntese Orgânica e foram analisadas no Laboratório de RMN, ambos do Departamento de Química da UFPR.

Em sondas para RMN de 10 mm de diâmetro foram pesados 2 g de resina e 1 g de água deuterada. Uma gota de acetona foi acrescentada como padrão interno.

Obtenção de espectros de RMN ^{13}C { ^1H } :

Aparelho RMN Bruker, Modelo AVANCE 400 de 9,4 Tesla
Equipado com sonda 10 mm multinuclear direta

Seqüência de pulsos: zgig80

Pulso 80 graus

Tempo de relaxação = 10 s;

NS = 512 scans

1h 28 min para aquisição

5.2 – Processos de cura

Foram utilizados equipamentos, instalações e reagentes do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Hexion Química Ind e Com Ltda.

Os reagentes utilizados foram:

Ácido sulfúrico grau para análise

Hidróxido de sódio grau industrial

5.2.1 – Teste de “screening”

Coletou-se 1200 g de resina e, sob agitação em balão reator, acertou-se a sua temperatura para 25 ± 1 °C e o pH para $4,7 \pm 0,1$. Manteve-se sob agitação até formar uma massa pastosa (cerca de 500 min).

Nos intervalos de tempo 0 min, 60 min, 90 min, 120 min, 210 min, 330 min, 390 min e 480 min foram retiradas alíquotas de 100 g. Cada alíquota teve seu pH imediatamente ajustado para 7,7-7,9 pela adição de hidróxido de sódio 25 %. Cerca de 20 g de cada alíquota foram diluídas com 10 g de dimetilssulfóxido (DMSO) grau HPLC-UV. Estas amostras diluídas foram mantidas armazenadas em geladeira até análise por RMN ^{13}C em meio líquido.

5.2.1.1 – Preparação das amostras para análise em RMN

As amostras foram preparadas, para análise em RMN, no Laboratório de Síntese Orgânica e foram analisadas no Laboratório de RMN, ambos do Departamento de Química da UFPR.

Testes de “screening” inicial:

2 g amostra

1 g DMSO grau HPLC

DMSO como referência

sonda de 5 mm

Obtenção de espectros de RMN ^{13}C { ^1H } :

Aparelho RMN Bruker, Modelo AVANCE 400 de 9,4 Tesla

Equipado com sonda 5 mm multinuclear direta

Testes de *screening* inicial: qualitativo

Seqüência de pulsos: zgig30

Pulso 30 graus

Tempo de relaxação = 2 s

NS = 20480 scans

15h 12 min para aquisição

5.2.2 – Testes com processos de cura a diferentes temperaturas

Foram feitos três processos de cura, nas temperaturas: 45, 55 e 65 °C.

5.2.2.1 – Cura a 45 °C

1200 g de resina foram aquecidas a 45 ± 1 °C em balão-reator. O pH foi reduzido de 7,9 para 4,7 com solução aquosa de ác. sulfúrico 4% m/m. Nos períodos indicados na Tabela 8, foram retiradas alíquotas de 100 g, que foram rotuladas.

Cada alíquota teve seu pH ajustado para $8 \pm 0,5$ pela adição de hidróxido de sódio 25 % m/m e foi armazenada em geladeira a 4 °C.

Tempo	Amostra	Tempo	Amostra
15 min	RufA-15-45	90 min	RufA-90-45
30 min	RufA-30-45	150 min	RufA-150-45
45 min	RufA-45-45	180 min	RufA-180-45
60 min	RufA-60-45	195 min	RufA-195-45

Tabela 8. Amostras coletadas de RufA ao longo da cura a 45 °C.

5.2.2.2 – Cura a 55 °C

500 g de resina tiveram seu pH ajustado para 4,7 com solução aquosa de ác. sulfúrico 4% m/m. Rapidamente aqueceu-se a 55 ± 1 °C em balão-reator. Nos períodos indicados na Tabela 9, foram retiradas alíquotas de 100 g e rotuladas. Cada alíquota teve seu pH ajustado para $8 \pm 0,5$ pela adição de hidróxido de sódio 25 % e foi armazenada em geladeira a 4 °C.

Tempo	Amostra	Tempo	Amostra
0 min	RufA-0-55	10 min	RufA-10-55
5 min	RufA-5-55	15 min	RufA-15-55

Tabela 9. Amostras coletadas de RufA ao longo da cura a 55 °C.

5.2.2.3 – Cura a 65 °C

500 g de resina tiveram seu pH ajustado para 4,7 com solução aquosa de ác. sulfúrico 4% m/m. Rapidamente aqueceu-se a 65 ± 1 °C em balão-reator. Apenas foi retirada uma alíquota de 100 g correspondente a 0 min, pois a de 5 min já tinha consistência firme. A alíquota teve seu pH ajustado para $8 \pm 0,5$ pela adição de

hidróxido de sódio 25 %, foi rotulada como “RufA-0-65” e foi armazenada em geladeira a 4 °C.

5.2.2.4 – Preparação de amostras para RMN ¹³C

As amostras foram preparadas, para análise em RMN, no Laboratório de Síntese Orgânica e foram analisadas no Laboratório de RMN, ambos do Departamento de Química da UFPR.

As amostras foram acondicionadas até temperatura ambiente. Uma alíquota de 2 g de amostra foi homogeneizada com 1 g de água deuterada, introduzida em sonda de 5 mm de diâmetro, com capilar de DMSO como referência.

Obtenção de espectros de RMN ¹³C {¹H} :

Aparelho RMN Bruker, Modelo AVANCE 400 de 9,4 Tesla

Equipado com sonda 5 mm multinuclear direta

Testes de cura a diferentes temperaturas: qualitativo

Seqüência de pulsos: zgig30

Pulso 30 graus

Tempo de relaxação = 0,1 s

NS = 5000 scans

16 min para aquisição

5.2.3 – Testes de cura de resinas com diferentes razões molares de polimerização

1200 g de cada resina foram aquecidas a 45 ± 1 °C em balão-reator. O pH foi reduzido de 7,9 para 4,7 com solução aquosa de ácido sulfúrico 4 % m/m. Nos períodos indicados conforme Tabela 10, foram retiradas alíquotas de 100 g que foram rotuladas. Cada alíquota teve seu pH ajustado para $8 \pm 0,5$ por adição de hidróxido de sódio 25 % m/m e armazenada em geladeira a 4 °C.

	Razão molar de polimerização 2,10	Razão molar de polimerização 1,80	Razão molar de polimerização 2,40
15 min	RufA-15-45	RufB-15-45	RufC-15-45
30 min	RufA-30-45	RufB-30-45	RufC-30-45
45 min	RufA-45-45	RufB-45-45	RufC-45-45
60 min	RufA-60-45	RufB-60-45	RufC-60-45
90 min	RufA-90-45	RufB-90-45	RufC-90-45
120 min	RufA-120-45	RufB-120-45	RufC-120-45
150 min	RufA-150-45	RufB-150-45	RufC-150-45

Tabela 10. Amostras coletadas de RufA, RufB e RufC ao longo da cura.

5.2.3.1 – Preparação de amostras para RMN ¹³C

As amostras foram preparadas, para análise em RMN, no Laboratório de Síntese Orgânica e foram analisadas no Laboratório de RMN, ambos do Departamento de Química da UFPR.

Em tubos de amostra para RMN de 10 mm foram pesados 2 g de resina e 1 g de água deuterada. Uma gota de acetona foi acrescentada como padrão interno.

Nas amostras de 90, 120 e 150 min a dispersão foi homogeneizada com auxílio de banho-maria entre 50-60 °C e a aquisição de dados no espectrômetro de RMN foi feita a 50 °C.

Obtenção de espectros de RMN ¹³C {¹H} :

Aparelho RMN Bruker, Modelo AVANCE 400 de 9,4 Tesla

Equipado com sonda 10 mm multinuclear direta

Testes de cura a diferentes razões molares de polimerização: quantitativo

Seqüência de pulsos: zgig80

Pulso 80 graus

Tempo de relaxação = 10 s

NS = 512 scans

1h 28 min para aquisição

5.3 – Testes em Painéis

5.3.1 – Confeção de painéis

Os painéis de aglomerado foram confeccionados e analisados nas dependências do Laboratório de Assistência Técnica da Hexion Química.

A madeira particulada foi gentilmente cedida pela Berneck Aglomerados, tanto de camada externa como de camada interna.

Os reagentes utilizados foram:

Cloreto de amônio grau para análise

Emulsão de parafina grau industrial

5.3.1.1 – Formulação do adesivo

Para cada resina foram confeccionados três painéis de dimensões 40 cm x 40 cm x 0,15 cm.

Para uma densidade alvo de 680 Kg/m³,

Massa de painel = 680 Kg/m³ x 0,40 m x 0,40 m x 0,015 m = 1,632 Kg

Para uma camada interna de 60% da massa do painel,

Massa de camada interna = 1,632 Kg x 0,60 = 0,979 Kg

Massa de camada externa = 1,632 Kg x 0,40 = 0,653 Kg

Para três painéis a partir de cada batelada de encolagem,

Massa de camada interna = 0,979 x 3 = 2,937 Kg

Massa de camada externa = 0,653 x 3 = 1,959 Kg

Considerando perdas,

Massa de camada interna = 3 Kg

Massa de camada externa = 2 Kg

Formulação de adesivo para camada interna, com correção para perdas:

		+ perdas
Resina líquida	415,4 g	456,9 g
Solução aquosa de cloreto de amônio a 24 %	41,5 g	45,7 g
Emulsão de parafina a 69 % de teor de sólidos	18,2 g	20,0 g
Água	1,1 g	1,2 g
Total	476,3 g	523,9

Formulação de adesivo para camada externa, com correção para perdas:

		+ perdas
Resina líquida	338,5 g	372,4 g
Solução aquosa de cloreto de amônio a 24 %	10,2 g	11,2 g
Emulsão de parafina a 69 % de teor de sólidos	18,7 g	20,5 g
Água	190,7 g	209,8 g
Total	558,0 g	613,8 g

5.3.1.2 – Procedimento para encolagem, formação e prensagem

A camada interna e a camada externa foram sempre encoladas separadamente.

A encolagem foi feita em misturador de laboratório apropriado (“encoladeira”) da marca Imal (Figuras 64 e 65). O equipamento consiste em um recipiente de 50 cm de altura por 60 cm de comprimento e 50 cm de profundidade com um eixo central horizontal, provido de pás que revolvem o material, enquanto o adesivo é borrifado através de bicos pressurizados por ar comprimido. Cada encolagem teve duração de 10 minutos.

O material encolado foi armazenado em sacos plásticos por não mais que 30 minutos até formação e prensagem.

A “formação” consistiu em pesar a madeira particulada dentro de uma forma de metal quadrada, sobre uma placa de aço. Cada camada foi distribuída uniformemente, formando um colchão de três camadas: 326 g de camada externa, mais 979 g de camada interna e por fim 326 g de camada externa. Sobre a camada

externa superior pressionou-se uma placa de madeira com um peso, enquanto a forma lateral foi retirada. Retirou-se, então, a placa de madeira e colocou-se outra placa de aço por cima.



Figura 64. Encoladeira de laboratório.



Figura 65. Encoladeira aberta.

O conjunto foi levado à prensa de pratos marca PHI (Figura 66), pré-aquecida a 195 °C e imediatamente prensado. A prensa é automatizada de forma a obedecer o seguinte ciclo de prensagem:

28 Kgf/cm² por 90 segundos

12 Kgf/cm² por 16 segundos.

Quando o ciclo se completava, a prensa abria e retirava-se as chapas de metal com o painel formado, que era colocado na posição vertical em ambiente ventilado, para resfriar (Figura 67).



Figura 66. Prensa de laboratório.



Figura 67. Painel de aglomerado de 40 x 40 cm.

5.3.2 – Avaliação de emissão de formol

A análise foi conduzida conforme norma brasileira NBR 14810-3⁴². O ensaio é conhecido como “perforator”. Uma porção do painel é cortada em pequenos cubos, que sofrem extração com tolueno fervente, durante duas horas. O tolueno solubiliza o formol do painel e é arrastado por destilação para uma coluna de água, na qual, por meio de absorção líquido-líquido o formol é transferido do tolueno para a água. A água então é analisada por método espectrofotométrico, através do qual, o formol reage quantitativamente com acetil-acetona, em meio aquoso de ácido acético e acetato de amônio (reativo de Hantzsch). O produto da reação, 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina, absorve luz no comprimento de onda 412 nm e pode ser quantificado através de uma curva de calibração.

O valor perforator é expresso em mg de formol por 100 g de amostra de painel. Há um cálculo de correção que considera desvios provocados pela umidade do painel.

Os reagentes utilizados foram:

tolueno grau para análise

acetil-acetona grau para análise

ácido acético glacial grau para análise

acetato de amônio grau para análise

5.3.3 – Avaliação de inchamento em água

Conforme norma brasileira NBR 14810-3⁴². O ensaio consiste em manter submersos em água a 20 °C, dez corpos de prova de 25 mm x 25 mm. Mede-se o aumento relativo de espessura e aumento relativo de peso, em duas horas e em vinte e quatro horas de imersão.

5.3.4 – Avaliação de resistência à tração interna

Conforme norma brasileira NBR 14810-3⁴², o painel é cortado em corpos de prova de 50 mm x 50 mm e é colado em ambas as faces a adaptadores metálicos. O

corpo de prova é então submetido a esforço de tração perpendicular ao plano do painel, por meio de máquina universal de testes, marca EMIC (Figura 68). A tensão máxima, que ocorre na ruptura, é registrada pelo aparelho e calculada em função da área da seção reta do corpo de prova.



Figura 68. Máquina universal de testes, com dispositivo para medição de resistência à tração interna de aglomerados.

5.4 – Testes de cura com aditivos

Foram feitas misturas da resina RufA com dois aditivos e com um “catalisador”: melamina, bórax e sulfato de amônio. As misturas foram curadas a 45 °C e analisadas por RMN ¹³C.

5.4.1 – Adição de 1% de melamina

A uma porção de 500 g de resina RufA adicionou-se 5 g de melamina. Após dispersão, aqueceu-se a mistura até 45 °C e ajustou-se o pH para 4,7 – 4,8 com solução aquosa de ácido sulfúrico a 4% m/m. Manteve-se em agitação e retirou-se amostras de 100 g aos 15 min, 60 min, 120 min e 180 min. Cada amostra teve seu

pH imediatamente ajustado para 7,0 – 8,0 com solução aquosa de hidróxido de sódio 25% m/m. As amostras foram armazenadas em geladeira até preparação para análise em RMN.

5.4.2 – Adição de 1% de bórax

A uma porção de 300 g de resina RufA adicionou-se 3 g de bórax. Após dispersão, aqueceu-se a mistura até 45 °C e ajustou-se o pH para 4,7 – 4,8 com solução aquosa de ácido sulfúrico 4 % m/m. Manteve-se em agitação e retirou-se amostras de 50 g aos 15 min, 60 min, 120 min e 180 min. Cada amostra teve seu pH imediatamente ajustado para 7,0 – 8,0 com solução aquosa de hidróxido de sódio a 25 % m/m. As amostras foram armazenadas em geladeira até preparação para análise em RMN.

5.4.3 - Adição de catalisador sulfato de amônio

Adicionou-se, à resina RufA, o catalisador sulfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ em duas concentrações diferentes e procedeu-se à cura das misturas. Não foi adicionado ácido para ajuste de pH, pois o próprio catalisador reduz o pH da mistura.

Para a concentração de 1%: Aqueceu-se 500 g de resina RufA até 45 °C. Adicionou-se, sob agitação, 5 g de sulfato de amônio sólido. Retirou-se uma amostra de 100 g aos 15 min.

Para concentração 0,1%: Aqueceu-se 500 g de resina RufA até 45 °C. Adicionou-se, sob agitação, 0,5 g de sulfato de amônio sólido. Retirou-se uma amostra de 100 g aos 15 min e outra aos 60 min.

Cada amostra teve seu pH imediatamente ajustado para 7,0 – 8,0 com solução aquosa de hidróxido de sódio a 25%. As amostras foram armazenadas em geladeira até preparação para análise em RMN.

5.4.4 - Preparação de amostras para análise em RMN ¹³C

Em tubos de amostra para RMN de 10 mm foram pesados 2 g de resina e 1 g de água deuterada. Uma gota de acetona foi acrescentada como padrão interno.

Nas amostras de 90, 120 e 150 min, a dispersão foi homogeneizada com auxílio de banho-maria entre 50-60 °C e a aquisição de dados no espectrômetro de RMN foi feita a 50 °C.

Obtenção de espectros de RMN ¹³C {¹H} :

Aparelho RMN Bruker, Modelo AVANCE 400 de 9,4 Tesla

Equipado com sonda 10 mm multinuclear direta

Testes de cura a diferentes razões molares de polimerização: quantitativo

Seqüência de pulsos: zgig80

Pulso 80 graus

Tempo de relaxação = 10 s

NS = 512 scans

1h 28 min para aquisição

5.4.5 – Testes Físico-Mecânicos em Painéis com Resinas Aditivadas

Foram seguidos os mesmos procedimentos descritos no item 5.3.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BARDI, P. M., **A Madeira desde o Pau-Brasil até a Celulose**, Banco Sudameris Brasil S.A., 1982.
2. MOSLEMI, A. A., **Particleboard: Volume 1 Materials**, Southern Illinois University Press, 1974
3. MALONEY T. M., **Modern Particleboard Dry-Process Fiberboard Manufacturing**, Miller Freeman, San Francisco, 1977, cap. 2
4. MACEDO A. R. P., ROQUE C. A. L., **Painéis de Madeira**, 1997, BNDES, <http://www.bndes.gov.br/conhecimento/Bnset/painel.pdf>
5. MINOPOLOU, E., DESSIPRI E., CHYSSIKOS G. D., GIONIS V., PAIPETIS A., PANAYIOTOU C., **Use of NIR for Structural Characterization of Urea-Formaldehyde Resins**, International Journal of Adhesion & Adhesives, 2003, 23, 473-484
6. DUNKY M., **Urea-Formaldehyde (UF) Adhesive Resins for Wood**, International Journal of Adhesion & Adhesives, 1998,18, 95-107
7. MEYER B., **Urea-Formaldehyde Resins**, Addison-Wesley, London, 1979
8. PARK B.-D., KIM Y. S., SINGH A. P., LIM K. P., **Reactivity, Chemical Structure, and Molecular Mobility of Urea-Formaldehyde Adhesives Synthesized Under Different Conditions Using FTIR and Solid-State ¹³C CP/MAS NMR Spectroscopy**, Journal of Applied Polymer Science , 2003, 88, 2677-2687
9. TOLLENS B., Ber Disch Chem Ges, 1884,17, 659
10. CROWE G. A., LYNCH C. L., Journal of American Chemical Society, 1948, 70, 3795
11. CROWE G. A., LYNCH C. L., Journal of American Chemical Society, 1949, 71, 3731
12. DE JONG J. I., DE JONGE J., J Rec Trav Chim, 1952,71,643
13. DE JONG J. I., DE JONGE J., J Rec Trav Chim, 1952,71, 891
14. DE JONG J. I., DE JONGE J., J Rec Trav Chim, 1953, 72, 139
15. DE JONG J. I., DE JONGE J., J Rec Trav Chim, 1953,72, 1027
16. KIM M.G., **Examination of Selected Synthesis Parameters for Typical Wood Adhesive-Type Urea-Formaldehyde Resins by ¹³C NMR Spectroscopy. I**, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1999, vol 37, 995-1007

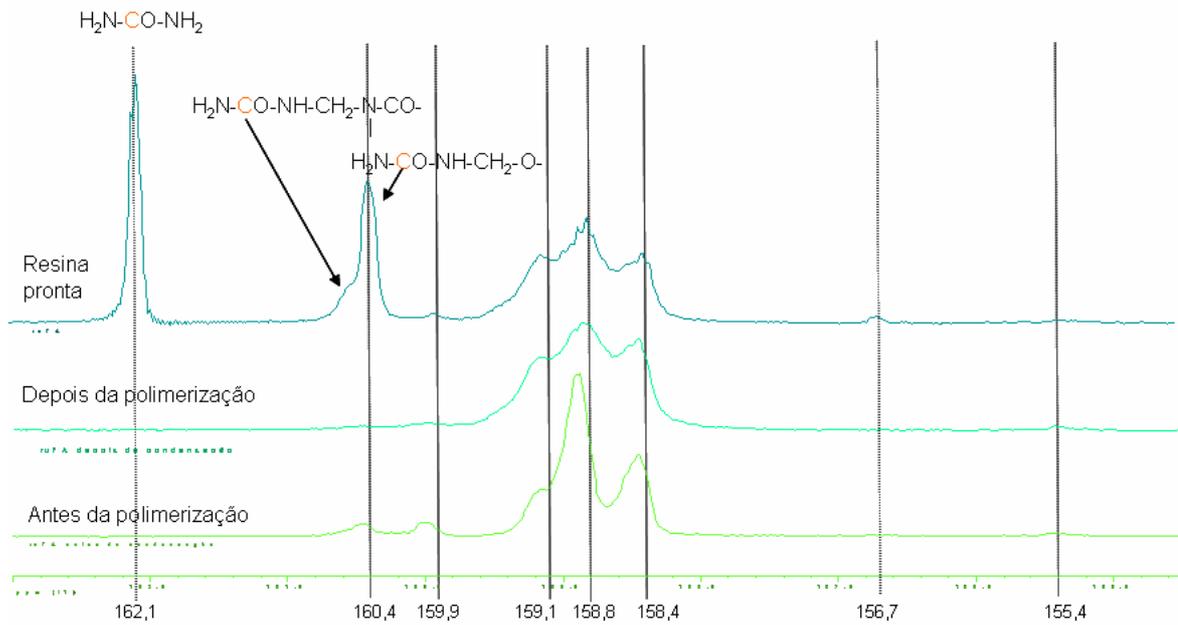
17. SOULARD, C., KAMOUN, C., PIZZI, A. Uron and Uron-Urea-Formaldehyde Resins, *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 72, 227-289.
18. EWING G. W., **Métodos Instrumentais de Análise Química: Volume II**, editora Edgard Blücher, São Paulo, 1972.
19. SILVERSTEIN R. M., BASSLER G. C., MORRIL T.C., **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979
20. DANKELMAN W., DAEMEN J. M. H., DE BREET A. J. J., MULDER J. L., HUYSMANS W. G. B., JAN DE WIT, **Modern methods for the analysis of urea formaldehyde resins**, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1976, vol. 54, 187-201
21. DE BREET A. J. J., DANKELMAN W., HUYSMANS W. G. B., JAN DE WIT, **¹³C-NMR analysis of formaldehyde resins**, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1977, vol. 62, 7-31
22. TOMITA B., HIROSE Y., **Urea-Formaldehyde Resins: NMR Study on base-Catalyzed Reaction of Formaldehyde with Urea in Deuterium Oxide**, *Journal of Polymer Science*, 1976, vol 14, 387-401
23. SLONIM I. Y., ALEKSEYEVA S. G., URMAN Y. G., ARSHAVA B. M., AKSELROD B. Y., SMIRNOVA, L. N., **Determination of the Structure of Cyclochain Urea-formaldehyde Resins by ¹³C NMR Analysis**, *Vysokomol. Soyed.*, 1977, A19: No.4 , 793-807.
24. SLONIM I. Y., ALEKSEYEVA S. G., URMAN Y. G., ARSHAVA B. M., AKSELROD B. Y., **A ¹³C NMR Study of Equilibria in the Urea-Formaldehyde System**, *Vysokomol. Soyed.*, 1978, A20: No.7 , 1477-1485.
25. SLONIM I. Y., ALEKSEYEVA S. G., URMAN Y. G., ARSHAVA B. M., AKSELROD B. Y., **NMR ¹H Structural Study of Urea-Formaldehyde Resins**, *Vysokomol. Soyed.* 1978, A20: No.6 , 1418-1426.
26. SLONIM I. Y., ALEKSEYEVA S. G., URMAN Y. G., ARSHAVA B. M., AKSELROD B. Y., GURMAN I. M., SMIRNOVA L. N., **The Structural Changes Which Occur During the Synthesis and Setting of Urea-Formaldehyde Resins (UFR)**, *Vysokomol. Soyed.* 1978, A20: No. 10, 2286-2292.
27. TOMITA B., HATONO S., **Urea-Formaldehyde Resins. III. Constitutional Characterization by ¹³C Fourier Transform NMR Spectroscopy**, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 1978, vol. 16, 2509-2525,

28. MEYER B., NUNLIST R., **C-13 NMR identification of urea-formaldehyde resins**, Technical Report American Chemical Symposium on the chemistry of engine combustion deposits, Atlanta, USA, 1981
29. TAYLOR R., PRAGNELL R. J., MCLAREN J. V., SNAPE C.E., **Evaluation of NMR Spectroscopy for the Quantitative Characterization of Urea-Formaldehyde Resins**, Talanta, 1982, vol. 29, 489-494
30. MACIEL G. E., SZEVERENYI N. M., EARLY T. A., MYERS G. E., **¹³C NMR Studies of Solid Urea-Formaldehyde Resins Using Cross Polarization and Magic-Angle Spinning**, Macromolecules, 1983, 16, 598-604
31. CHUANG I. S., MACIEL G. E., **¹³C CP/MAS NMR Study of Structural Dependence of Urea-Formaldehyde Resins on Formaldehyde-to-Urea Molar Ratios at Different Urea Concentrations and pH Values**, Macromolecules, 1992, 25, 3204-3226
32. FERG E.E., PIZZI A., LEVENDIS D.C., **¹³C NMR Analysis Method for urea-Formaldehyde Resin Strength and Formaldehyde Emission**, Journal of Applied Polymer Science, 1993, vol. 50, 907-915.
33. HSE C. Y., XIA Z. Y., TOMITA B., **Effects of Reaction pH on Properties and Performance of Urea-Formaldehyde Resins**, Holzforschung 1994, vol. 48, 527-532
34. ROOT A., SORIANO P., **The Curing of UF Resins Studied by Low-Resolution ¹H-NMR**, Journal of Applied Polymer Science, 2000, vol 75, 754-765
35. KIM M.G., **Examination of Selected Synthesis Parameters for Typical Wood Adhesive-Type Urea-Formaldehyde Resins by ¹³C NMR Spectroscopy. II**, Journal of Applied Polymer Science, 2000, vol 75, 1243-1254
36. KIM M.G., **Examination of Selected Synthesis Parameters for Typical Wood Adhesive-Type Urea-Formaldehyde Resins by ¹³C NMR Spectroscopy. III**, Journal of Applied Polymer Science, 2001, vol 80, 2800-2814
37. KIM M.G., WAN H., NO B. Y., NIEH W. L., **Examination of Selected Synthesis and Room-Temperature Storage Parameters for Wood Adhesive-Type Urea-Formaldehyde Resins by ¹³C NMR Spectroscopy. IV**, Journal of Applied Polymer Science, 2001, vol 82, 1155-1169
38. KIM M. G., NO B. Y., LEE S. M., NIEH W. L., **Examination of Selected Synthesis and Room-Temperature Storage Parameters for Wood Adhesive-**

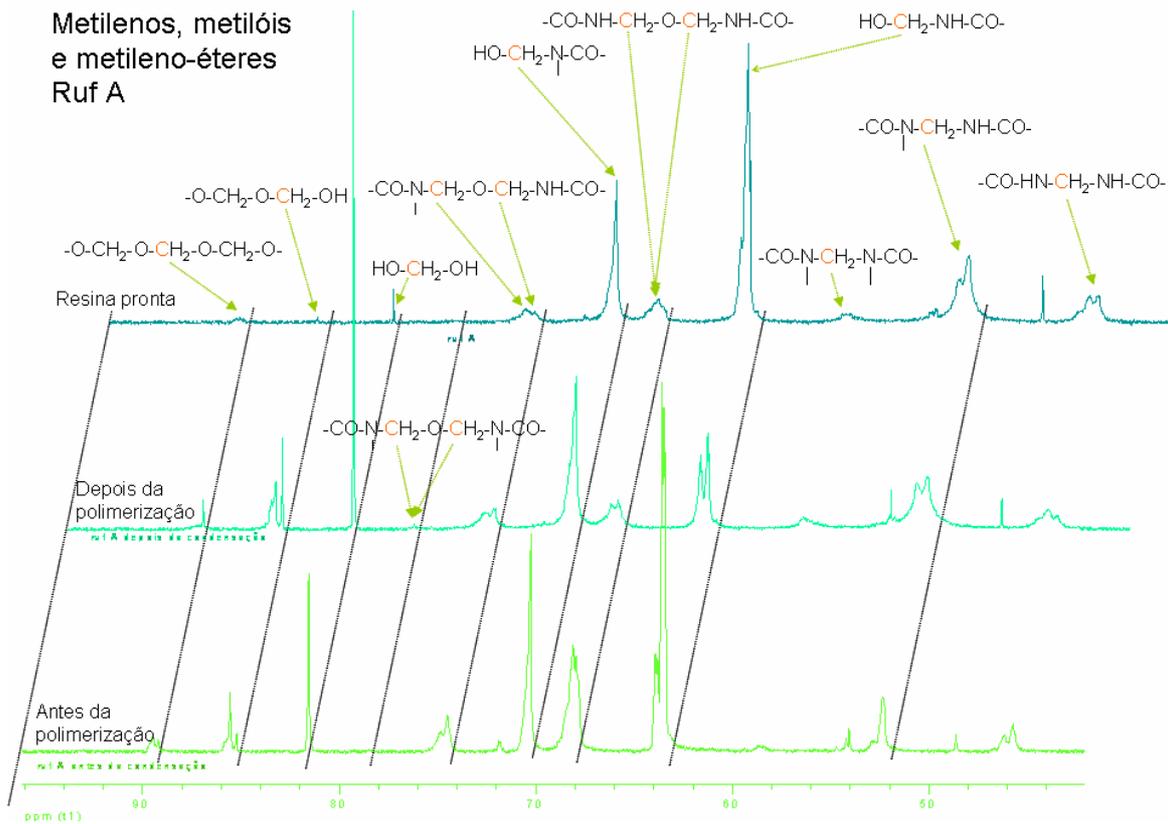
- Type Urea-Formaldehyde Resins by ^{13}C NMR Spectroscopy. V**, Journal of Applied Polymer Science, 2003, vol 89, 1869-1917
39. CHRISTJANSON P., SIIMER K., PEHK T., LASN I., **Structural changes in urea-formaldehyde resins during storage**, Holz als Roh- und Werkstoff, 2002, 60 379-384
40. CHRISTJANSON P., PEHK T., SIIMER K., **Hydroxymethylation and polycondensation reactions in urea-formaldehyde resin synthesis**, Journal of Applied Polymer Science, 2006, vol. 100, 1673-1680
41. KARTAL S. N., BURDSALL H. S., GREEN F., **Accidental mold/termite testing of high density fiberboard (HDF) treated with boric acid, borax and N'-N-naphthoylhydroxylamine (NHA)**, 34th Annual Meeting of the International Research Group on Wood Preservation, 2003
42. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 14810-3 **Chapas de Madeira aglomerada Parte 3: Métodos de ensaio**, 2002.

7. ANEXOS

Carbonilas – ruf A

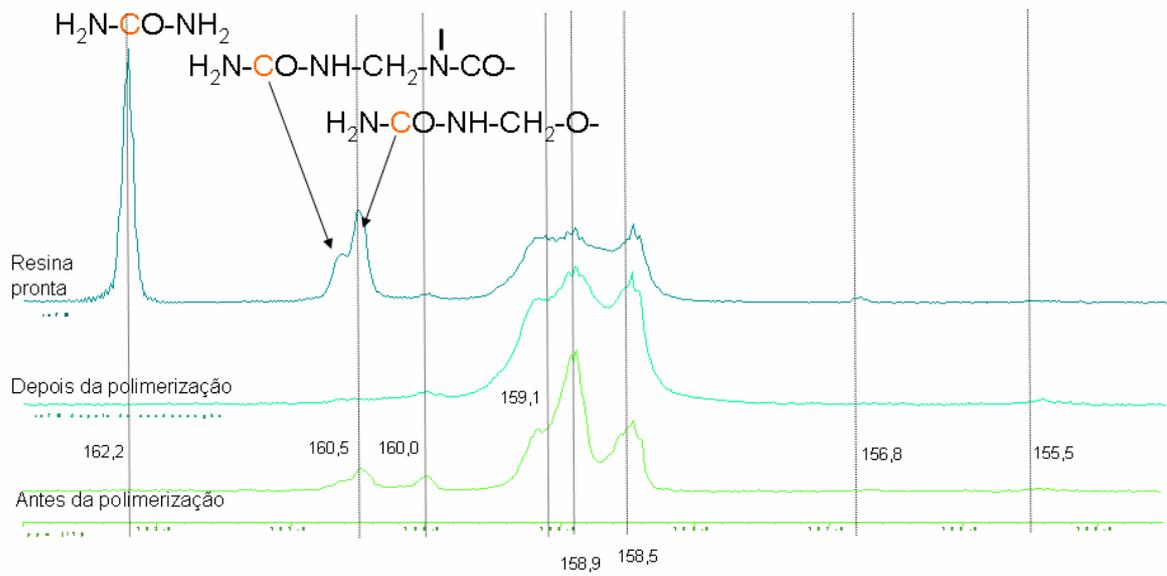


Metilenos, metilóis e metileno-éteres Ruf A

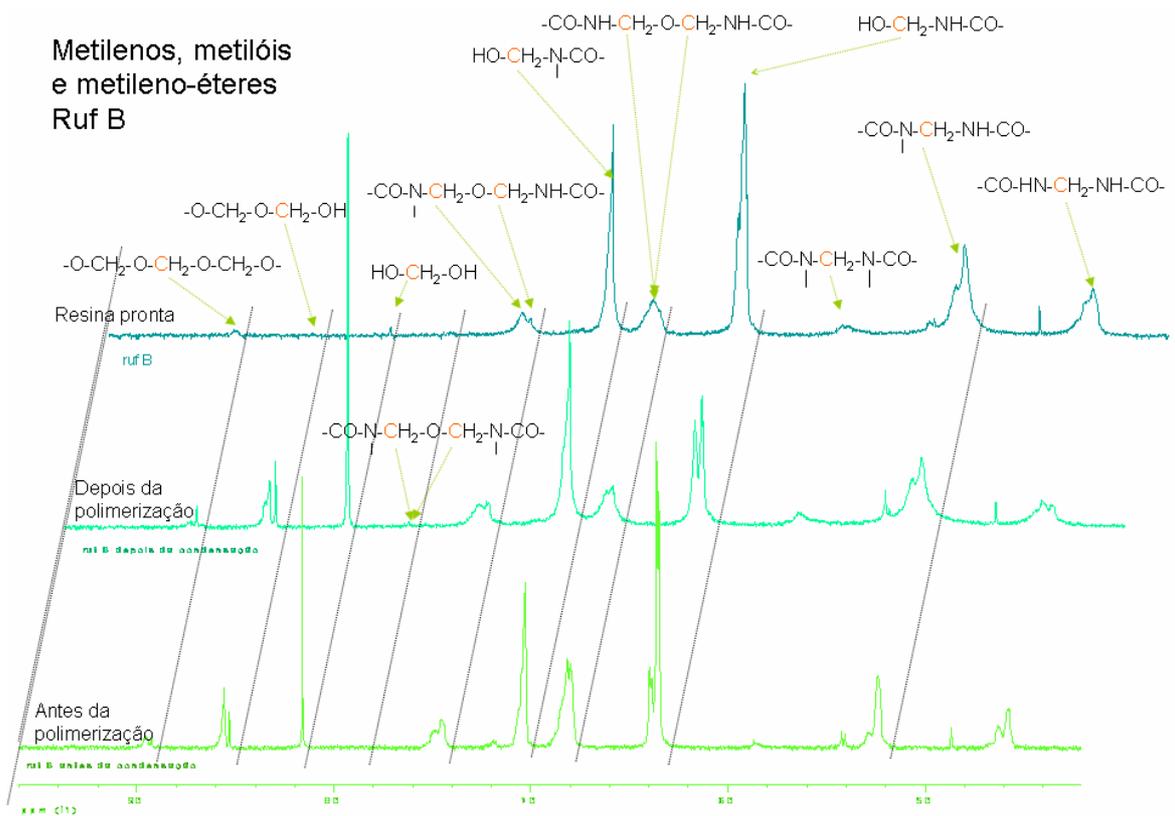


Anexo 1. Espectros de Síntese da resina Ruf A.

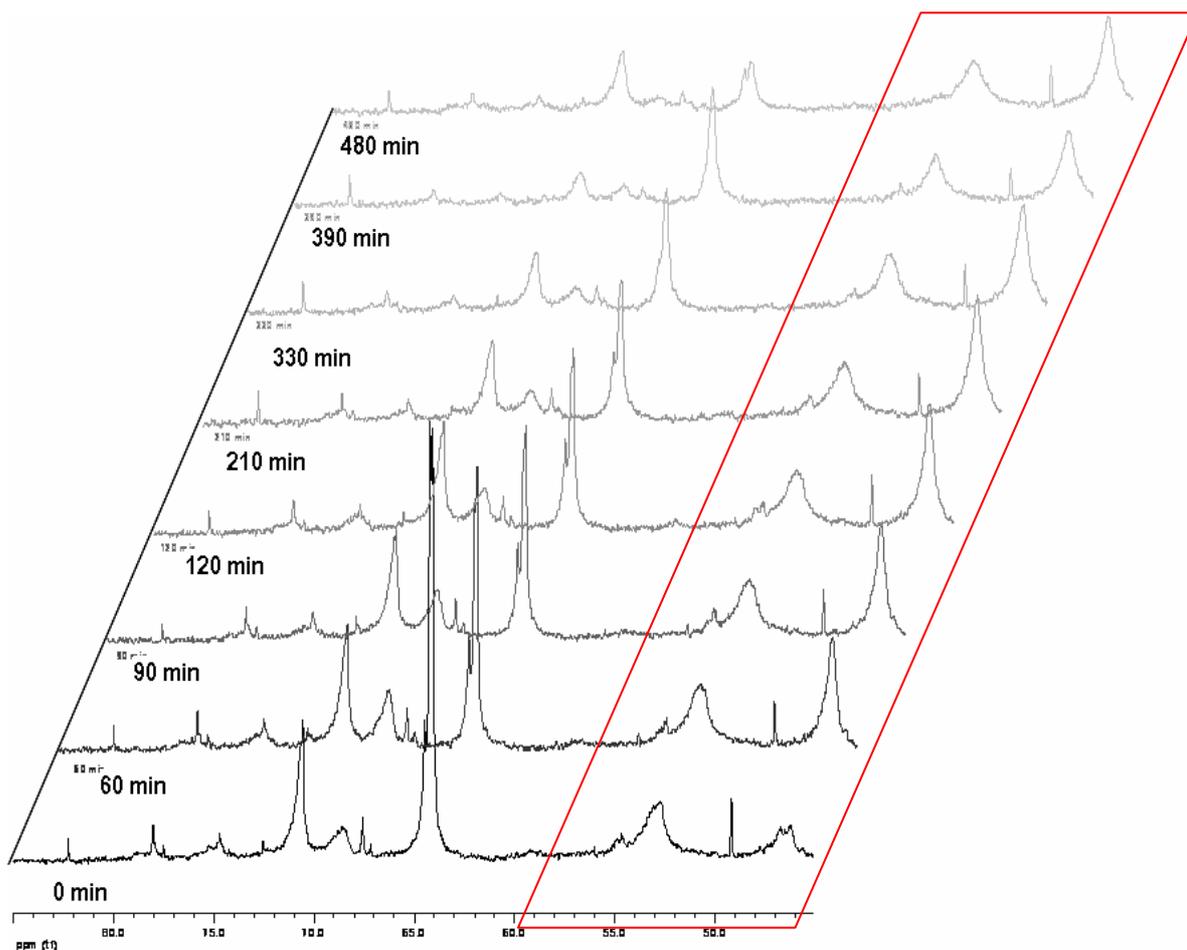
Carbonilas – ruf B



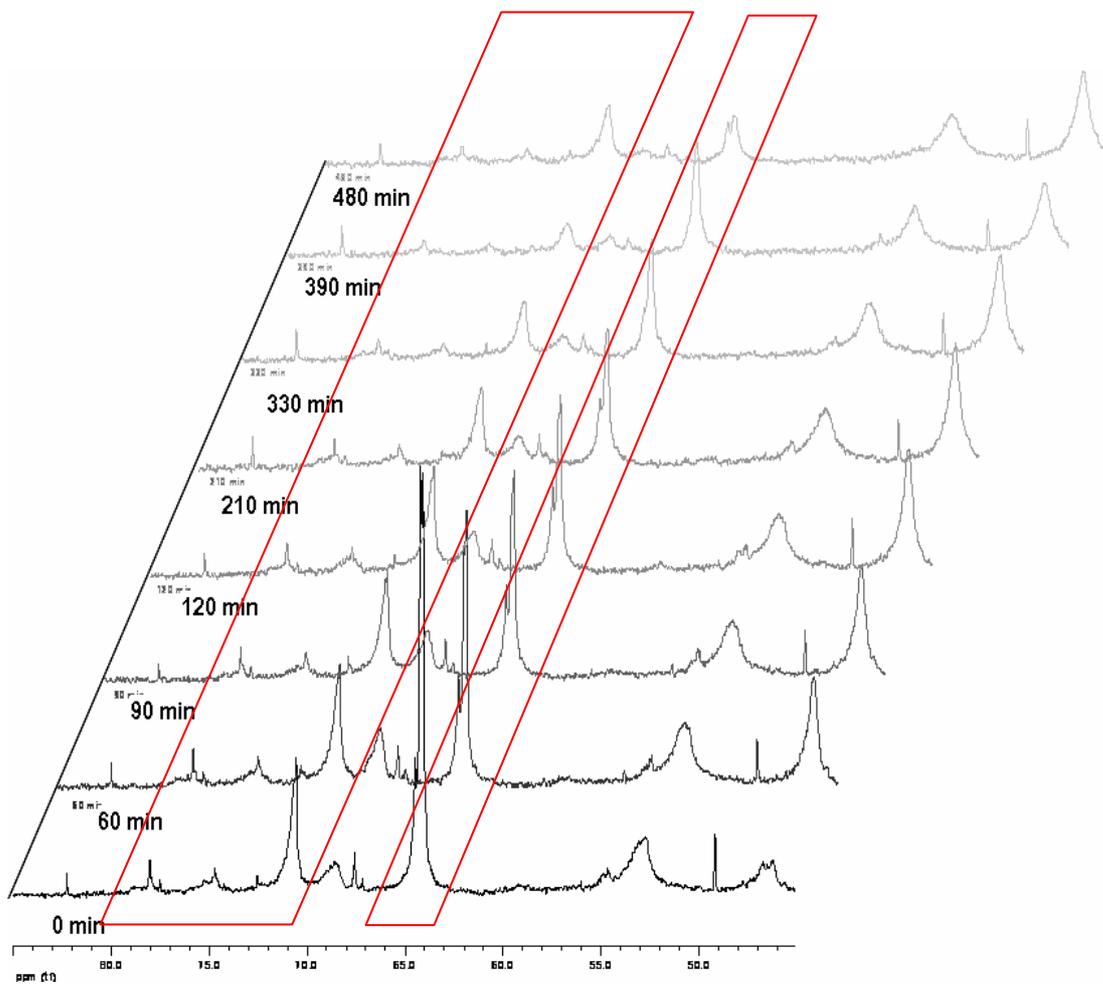
Metilenos, metilóis e metileno-éteres Ruf B



Anexo 2. Espectros de Síntese da resina RufB.

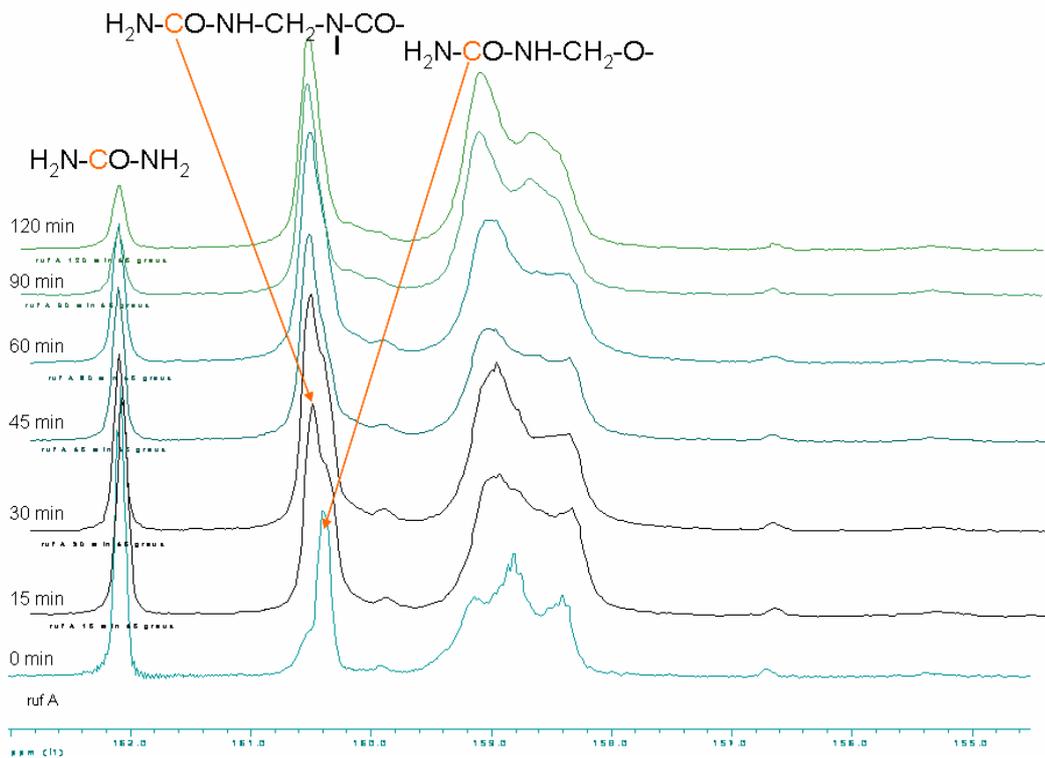


Anexo 4. Espectros dos Testes de “screening” de cura, na região dos metilenos.



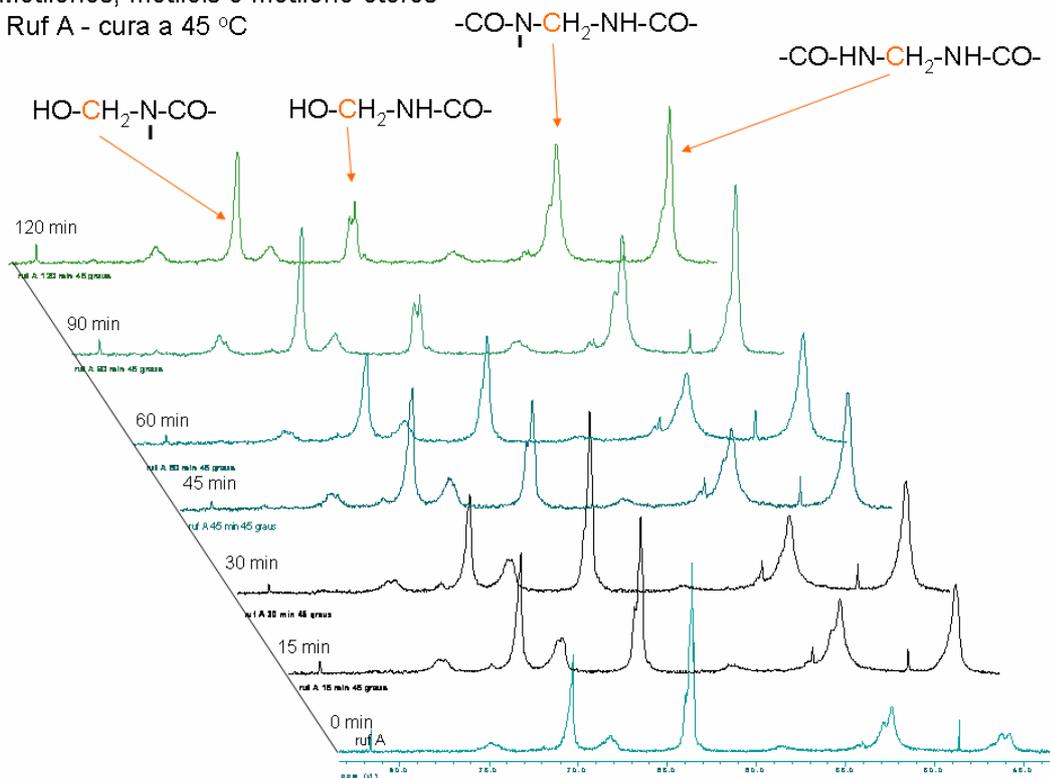
Anexo 5. Espectros de Testes de “screening” de cura, na região das hidroximetilas.

Carbonilas Ruf A cura a 45 °C



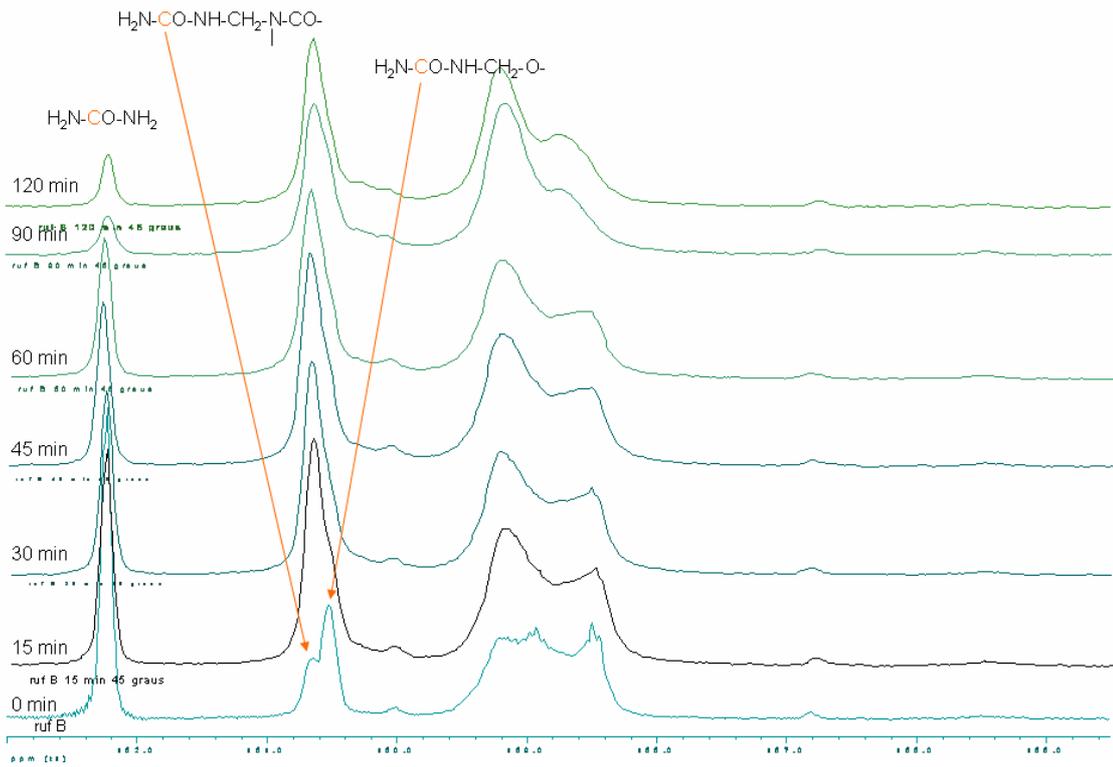
Metilenos, metilóis e metileno-éteres

Ruf A - cura a 45 °C

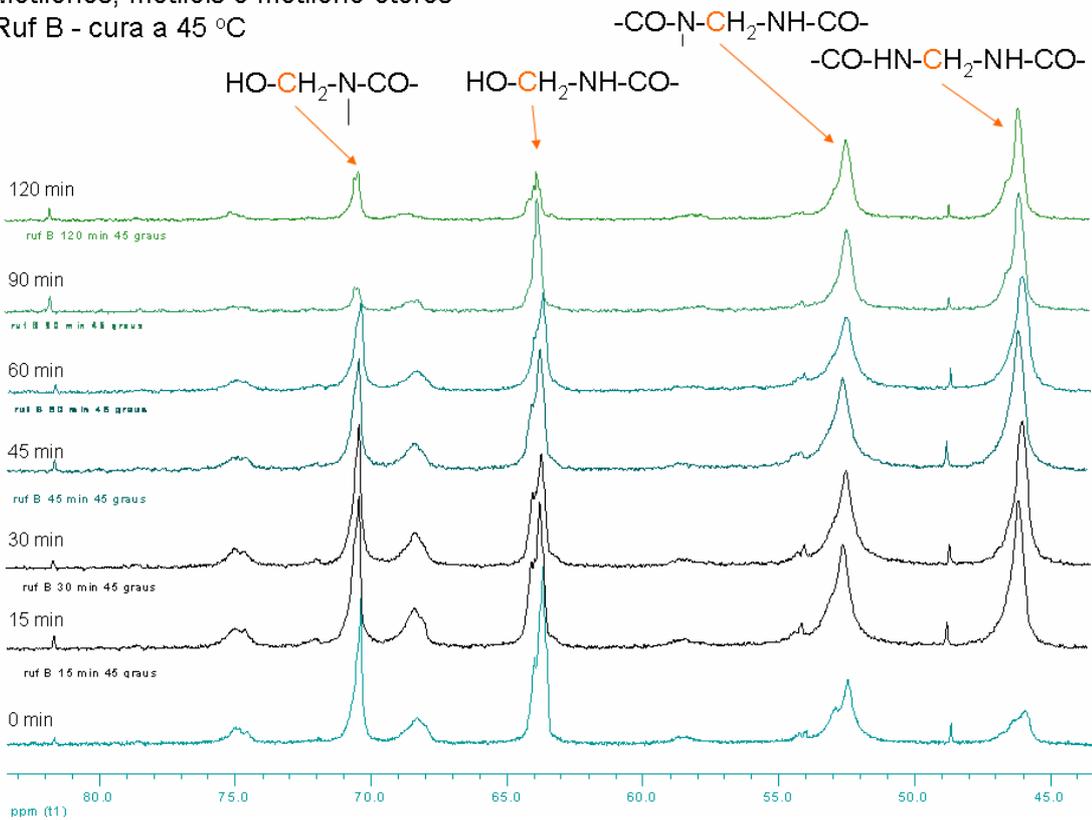


Anexo 6. Espectros da resina RufA durante cura a 45 °C.

Carbonilas Ruf B - cura a 45 °C

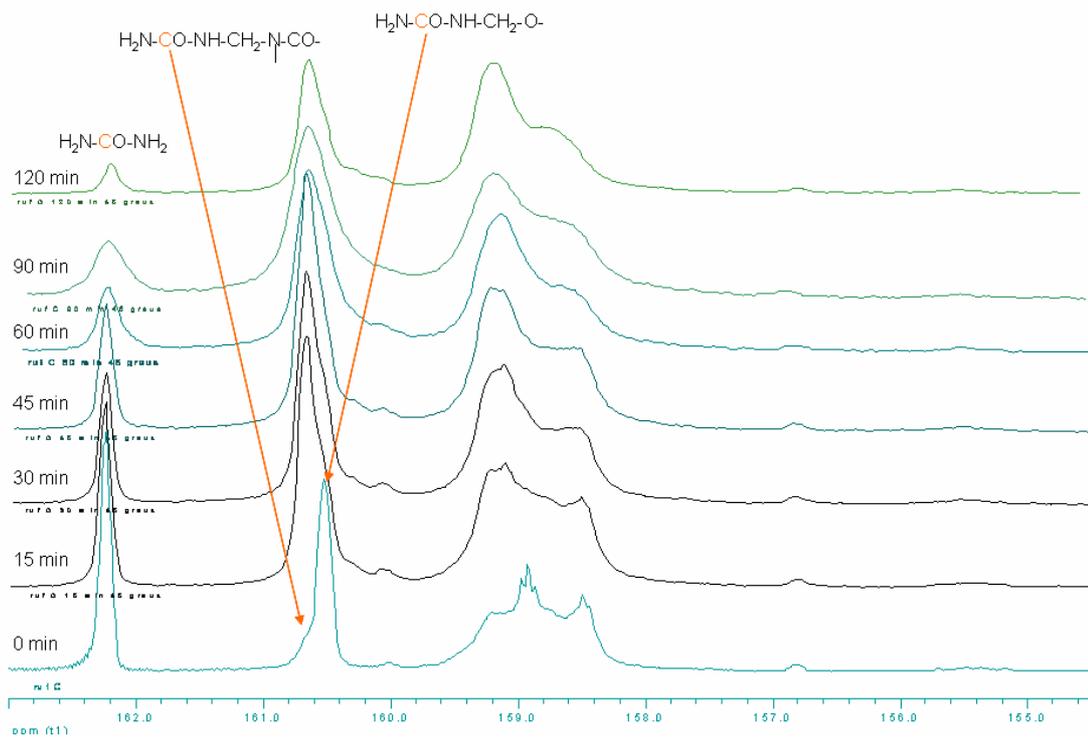


Metileno, metilóis e metileno-éteres
Ruf B - cura a 45 °C

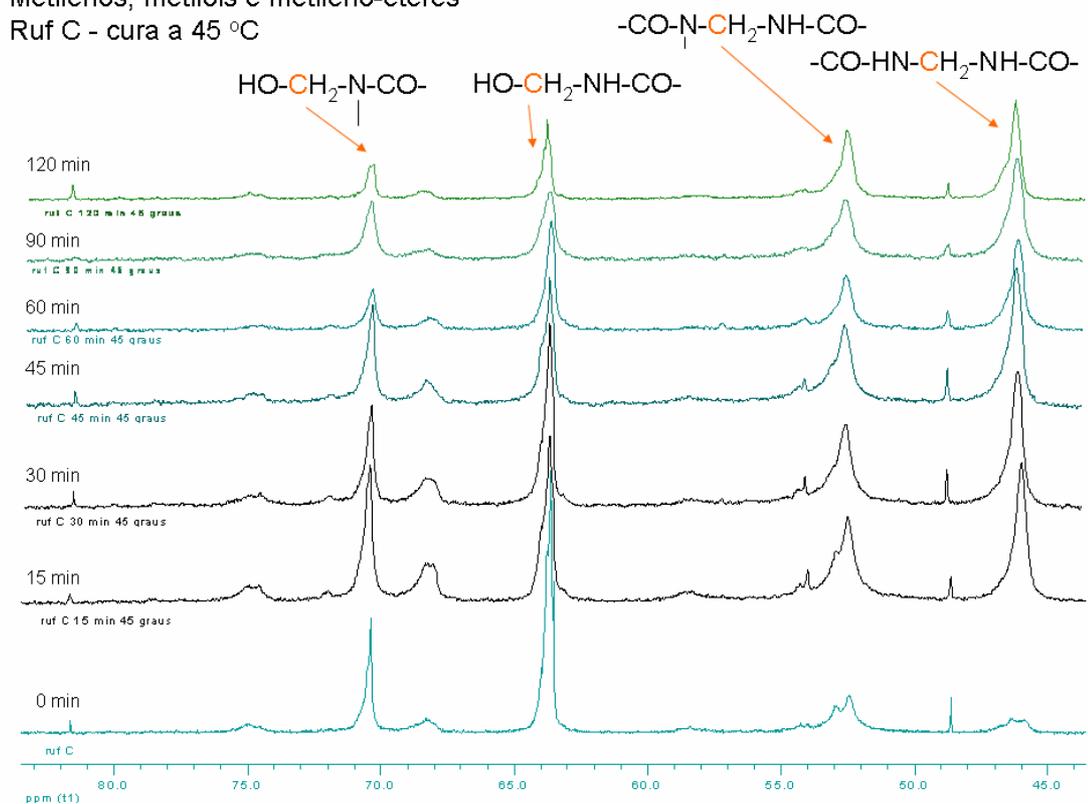


Anexo 7. Espectros da resina RufB durante a cura a 45 °C.

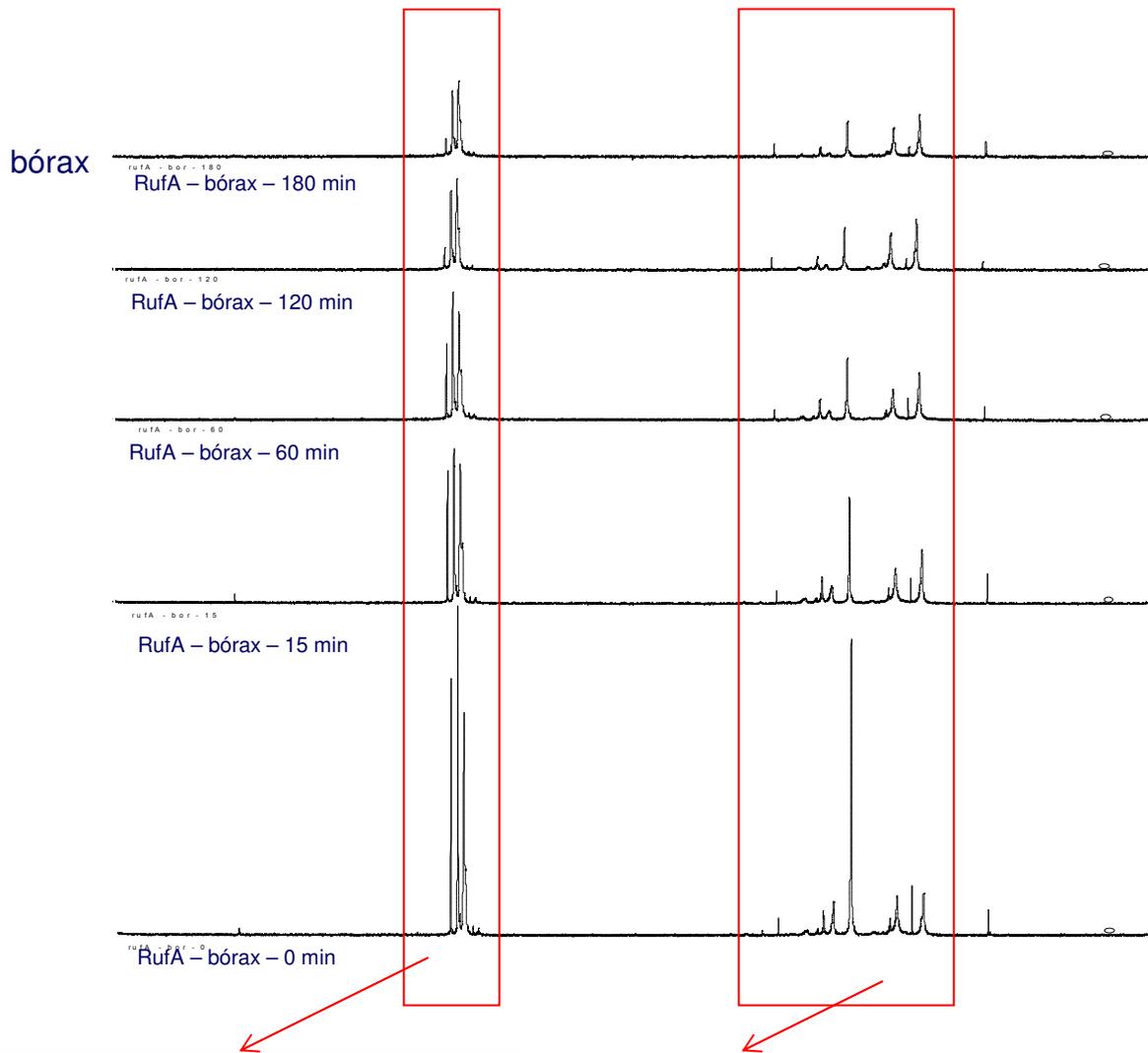
Carbonilas Ruf C - cura a 45 °C



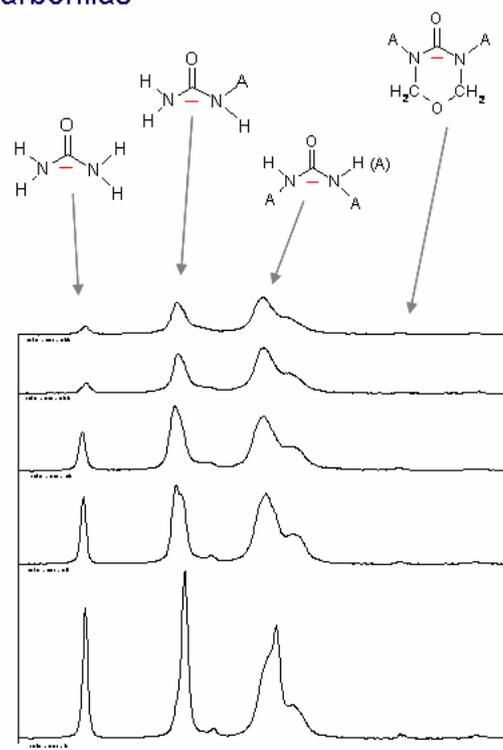
Metilenos, metilóis e metileno-éteres Ruf C - cura a 45 °C



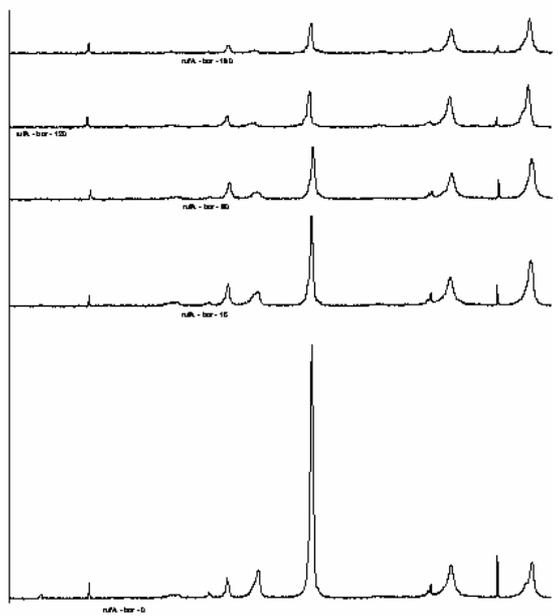
Anexo 8. Espectros da resina RufC, durante a cura a 45 °C.



Bórax carbonilas



Bórax
 Grupos metileno, metileno-éter,
 Metilol e metilenoglicol



Anexo 9. Espectros de resina RufA com bórax, durante a cura a 45 °C.

