



Implementação de um método para a medição de Gel Time de resinas à base de formaldeído

RAQUEL CRISTINA BATISTA LOPES DA CUNHA

Julho de 2016

Implementação de um método para a medição de *Gel Time* de resinas à base de formaldeído

Raquel Cristina Batista Lopes da Cunha

Julho de 2016

Orientação no ISEP: Dr^o Paulo Silva

Orientação na EuroResinas – Indústrias Químicas S.A: Dr^a Nádía Paiva

Tese de Mestrado

Desenvolvida no âmbito da disciplina de dissertação

realizada em

EuroResinas – Indústrias Químicas S.A.

EuroResinas

Departamento de Engenharia Química

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a Deus, que foi o motivo deste estágio ser possível. Sei que Ele foi a minha inspiração e o responsável por me dar a capacidade intelectual necessária para a realização desta dissertação. Ao dono de toda ciência e sabedoria a minha primeira e eterna dedicação.

Agradeço veementemente a minha orientadora empresarial, a Dr^a Nádia Paiva e ao meu orientador académico, Dr^o Paulo Silva, por todo apoio e ajuda imprescindíveis na realização deste trabalho. Ainda descrevo meu agradecimento à instituição EuroResinas pelo financiamento deste estágio.

Sou muito grata, também, à minha família: meus pais e meus irmãos e o meu noivo, que desde o início me apoiaram de forma incondicional, demonstrando sempre carinho e amor inspiradores.

Ainda agradeço, de todo coração, a todos que me receberam na empresa de braços abertos, tornando este espaço um lugar acolhedor e cheio de companheirismo, nomeadamente, Margarida Nogueira, Ana Antunes, Ana Ferreira, Miguel Gonçalves, Ana Gomes, Ana Henriques, Pedro Pereira, Carolina Gonçalves, Sandra Monteiro e Eva Ribeiro.

Resumo

A EuroResinas – Industrias Químicas S.A. (uma empresa do grupo Sonae Arauco) produz resinas termoendurecíveis para várias aplicações, tal como produção de termolaminados, painéis de madeira, entre outros. Uma das importantes características destas resinas é o *Gel Time*, pelo que se torna essencial a sua determinação.

A nível industrial, o *Gel Time* é uma característica fundamental, dado que, a partir deste tempo, já não é possível a manipulação da resina. Esta característica também é relevante porque permite obter curvas de catálise, que por sua vez, servem para determinar a quantidade de catalisador que otimiza o tempo de cura das resinas.

O objetivo do trabalho é colocar em funcionamento um novo equipamento de medição de *Gel Time*, presente no laboratório de desenvolvimento da Sonae Arauco, assegurando a eficiência do processo de medição.

A estratégia sugerida para a implementação passa, então, pelo estudo do processo de medição desta característica, no equipamento GELNORM® Gel Timer - TC da Gel Instruments AG. Esta característica é essencialmente determinada para as resinas de aplicação na impregnação de papel. Deste modo pretende-se analisar as resinas termoendurecíveis presentes no *portfólio* da EuroResinas – Industrias Químicas S.A. sendo estas 4 resinas fenol-formaldeído, 1 resina melamina-formaldeído e 1 resina ureia-formaldeído.

Numa primeira fase do trabalho vários ensaios foram realizados a uma temperatura constante de 121 °C (temperatura padrão utilizada no equipamento presente no laboratório de qualidade da EuroResinas), para 4 resinas fenol-formaldeído (codificadas como A, B, C e D), para uma resina melamina-formaldeído (E) e uma resina ureia-formaldeído (F), a fim de se atingir o objetivo do trabalho. Obtidos os valores dos ensaios foi feito o tratamento estatístico dos mesmos.

Quanto aos resultados obtidos no equipamento em estudo, a fim de se poder avaliar, através do teste de hipótese de igualdade de duas médias, se a massa das amostras influenciava o *Gel Time*, vários ensaios foram feitos com massas aproximadas a 5, 7,5 e 10 gramas.

Foi possível observar, com todas as resinas fenol-formaldeído e com a resina melamina-formaldeído, que a massa das amostras utilizada não influencia os resultados obtidos.

A EuroResinas – Industrias Químicas S.A. também possui outro laboratório com um diferente equipamento (Sunshine GEL TIME METER) que também mede esta

característica. Pelo que, também se comparou os resultados obtidos em ambos os equipamentos. Esta comparação de resultados entre laboratórios demonstrou que, para as resinas fenol-formaldeído, as médias dos diferentes equipamentos eram estatisticamente diferentes, no entanto, para a resina melamina-formaldeído, eram iguais.

Constatou-se que para a resina tipo A, a média do *Gel Time*, para o conjunto de massas a 5 gramas foi de $14,4 \pm 0,6$ minutos e a média do *Gel Time* quando a resina é testada no equipamento do outro laboratório foi de $10,8 \pm 0,3$ minutos.

Já para a resina tipo B, também para as amostras com massas aproximadas a 5 gramas a média do *Gel Time* foi de $17,9 \pm 0,9$ minutos e a média do *Gel Time* medido no equipamento do outro laboratório foi de $14,8 \pm 0,6$ minutos.

Para a resina tipo C, a média do *Gel Time*, para o conjunto de massas a 5 gramas foi de $18,5 \pm 0,7$ minutos e a média do *Gel Time* medido no equipamento do outro laboratório foi de $12,8 \pm 0,5$ minutos.

Para a resina tipo D, a média do *Gel Time*, quando as massas eram aproximadamente 5 gramas foi de $20,8 \pm 0,9$ minutos e a média do *Gel Time* medido no equipamento do outro laboratório foi de $16,6 \pm 0,4$ minutos.

Quanto à resina E, a média do *Gel Time* para o conjunto de massa de 5 gramas foi de $48,1 \pm 0,9$ minutos e a média dos resultados obtidos no outro equipamento foi de 48 ± 2 minutos.

Em relação à resina ureia-formaldeído (F), verificou-se que este equipamento não é adequado para se medir uma resina deste tipo.

A segunda fase do trabalho consistiu na realização de uma curva de catálise da resina E, onde foi feito um estudo exploratório desta. Demonstrou-se que os resultados obtidos pelos diferentes equipamentos foram semelhantes, pois as curvas de ambos seguiram a mesma tendência. Verificou-se que a quantidade de catalisador que se deve usar, para a aplicação industrial desta resina, deve estar entre 0,2% - 0,3%, se o *Gel Time* for medido no outro equipamento. Para se chegar a uma conclusão no equipamento em estudo, mais pontos teriam que ser feitos, mas a ordem de grandeza seria a mesma.

Palavras-Chave: *Gel Time*, gelificação, resinas fenol-formaldeído, resinas melamina-formaldeído, resinas ureia-formaldeído, validação do equipamento, tratamento estatístico e curva de catálise.

Abstract

EuroResinas – Industrias Químicas S.A. (a company of the Sonae Arauco group) produces thermosetting resins for various applications, such as production of laminates, wood panels, among others. One important characteristic of these resins is the Gel Time and it is therefore essential to determine it.

At industrial level, the Gel Time is a critical characteristic because it is the time that it is no longer possible to handle the resin. This characteristic is also important because it allows to obtain catalysis curves which serve to determine the amount of catalyst that optimizes the curing time of the resins.

The main purpose of this work is to put in work a new Gel Time measuring equipment, present in the development laboratory of Sonae Arauco, ensuring the efficiency of the measurement process.

The strategy suggested for this implementation is the study of this characteristic using the equipment GELNORM® Gel Timer - TC Gel Instruments AG. This characteristic is essentially determined for the application of resin in the impregnation of paper. Thus it is intended to analyze the thermosetting resins present in the portfolio of EuroResinas - Industrias Químicas S.A. those resins are 4 phenol - formaldehyde, 1 melamine - formaldehyde resin and 1 urea - formaldehyde resin.

During the first phase of the work, this being the main one, several tests were performed at a constant temperature of 121 ° C (standard temperature for the equipment present in the quality control laboratory of EuroResinas) for 4 phenolic resins (encoded as A, B, C and D) and for a melamine-formaldehyde resin (E) and a urea-formaldehyde resin (F) in order to achieve the objective of the study. After obtaining the values of the tests, a statistical treatment was applied to them.

Regarding the results obtained with the equipment in study, in order to evaluate through the test of hypothesis of two means if the resin mass influences Gel Time, many tests were performed with masses of approximately of 5, 7,5 and 10 grams.

It was observed that for all the phenol formaldehyde resins and melamine - formaldehyde resin the mass of the samples used did not influence the results obtained.

The comparison of inter-laboratory results showed that for phenol - formaldehyde resins, the averages of the different devices were statistically different, however, for the melamine- formaldehyde resin, are equal.

EuroResinas – Industrias Químicas S.A. also possesses another laboratory that has a different equipment (Sunshine GEL TIME METER) that measures this characteristic. Data obtained with this equipment was also studied. The inter-laboratory comparison has shown that for the phenol-formaldehyde resins the mean of the equipments was statistically different, however for the melamine-formaldehyde resin was equal.

It was found that for the type A resin the average Gel Time for the entire mass of 5 grams was $14,4 \pm 0,6$ minutes and the mean of Gel Time of the other laboratory was $10,8 \pm 0,3$ minutes.

As for the type B resin for the samples with approximate masses of 5 grams, the average Gel Time was $17,9 \pm 0,9$ minutes and the mean of Gel Time measured on the equipment in other laboratory was $14,8 \pm 0,6$ minutes.

The average Gel Time of the type C resin for the mass of 5 grams was $18,5 \pm 0,7$ mi and the mean of Gel Time measured in the equipment of the other laboratory was $12,8 \pm 0,5$ minutes.

The average Gel Time for the type D resin when the masses were approximately 5 grams was $20,8 \pm 0,9$ min, for the masses of 7,5 grams the average Gel Time was $21,1 \pm 0,9$ minutes and the mean Gel Time measured in the equipment of the other laboratory was $16,6 \pm 0,4$ minutes.

As of the E resin, the average for the mass of 5 grams was $48,1 \pm 0,9$ minutes and the mean of the results obtained in other equipment was 48 ± 2 minutes.

In regards to the urea-formaldehyde resin (F), it was concluded that this equipment was not suitable to evaluate the Gel Time of this resin.

The second phase of the work consisted in a catalysis curve of the E resin and where an exploratory study was done. The curves by both equipments were similar since both curves had the same tendency. It showed that the amount of catalyst that must be used for industrial application of the E resin should be between 0,2 % - 0,3 % if the Gel Time is measured in the other equipment. To reach a conclusion on the equipment under study, more points would need to be made , but the order of magnitude would be the same.

Keywords: Gel Time, gelation, phenolic resins, melamine-formaldehyde resins, urea-formaldehyde resins, equipment validation, statistical analysis and catalysis curves.

Índice

1. Introdução.....	1
1.1 Apresentação da empresa	1
1.2 Enquadramento.....	1
2. Estado de Arte	2
2.1 Tipos de resinas.....	3
2.1.1 Resinas Fenol-Formaldeído	3
2.1.2 Resinas Melamina-Formaldeído	5
2.1.3 Resinas Ureia-Formaldeído	6
2.2 Síntese de resinas.....	7
2.3 Metodologia utilizada na determinação de <i>Gel Time</i> :	8
2.4 Curvas de catálise.....	10
2.5 Tratamento estatístico de dados	12
2.5.1 Figuras de Mérito	12
2.5.2 Teste t - duas amostras emparelhadas	13
2.5.3 Teste F - duas amostras independentes	15
3. Descrição técnica.....	18
3.1 Materiais e método utilizados	18
3.1.1 Materiais	18
3.1.2 Método.....	18
3.2 Validação do equipamento	19
3.3 Realização da curva de catálise	20
4. Discussão dos resultados	21
4.1 Determinação da massa a se utilizar nos ensaios	21
4.2 Resinas fenol-formaldeído.....	22
4.2.1 Determinação do Gel Time para avaliação da precisão do equipamento	22
4.2.2 Comparação com valores obtidos no equipamento Sunshine GEL TIME METER.....	27
4.3 Resina Melamina-formaldeído.....	32

4.3.1 Determinação do Gel Time para avaliação da precisão do equipamento....	32
4.3.1 Comparação com valores obtidos no equipamento Sunshine GEL TIME METER.....	33
4.3.2 Curva de catálise	34
4.4 Resina Ureia- formaldeído.....	35
5. Conclusão.....	37
5.1 Trabalhos futuros	37
Bibliografia.....	39

1. Introdução

1.1 Apresentação da empresa

A Sonae Arauco é uma das maiores indústrias, a nível mundial, na fabricação de painéis de derivados de madeira, contribuindo para uma grande evolução desse setor em Portugal. Possui colaboradores em 27 fábricas em 8 países.

Atualmente, a gama de produtos comercializados pela empresa são:

- Aglomerados de partículas de madeira (*particleboard*);
- Aglomerados de fibras de densidade média, MDF (*Médium Density Fibreboard*);
- Aglomerados de fibras duro (*Hardboard*);
- Aglomerados de partículas de madeira longas e orientadas, OSB (*Oriented Strand Board*);
- Produtos químicos (formaldeído, resinas à base de formaldeído e papéis impregnados) [1].

1.2 Enquadramento

As resinas dividem-se em naturais ou sintéticas, sendo que as últimas possuem boas propriedades adesivas e de reatividade e são as produzidas na EuroResinas – Industrias Químicas S.A. Estes polímeros sintéticos são produzidos a partir de matérias-primas derivadas de combustíveis fósseis. Estes adesivos podem ser classificados como termoplásticos ou termoendurecíveis. As resinas termoplásticas perdem a consistência com o aumento da temperatura, solidificando após o arrefecimento. Já as resinas termoendurecíveis, aquando do processo de cura, mantêm-se insolúveis, não perdendo a solidez com o aquecimento. Dentre os vários tipos de resinas termoendurecíveis, destacam-se as resinas ureia-formaldeído (UF), as resinas melamina-formaldeído (MF) e as resinas fenol-formaldeído (PF) [2].

2. Estado de Arte

O processo de cura de resinas termoendurecíveis é complexo porque envolve várias reações químicas, com a formação de uma estrutura polimérica altamente reticulada, que é iniciada mediante o fornecimento de energia na forma de calor, luz ou potencial elétrico. A *Figura 2.1* demonstra o mecanismo de cura [3].

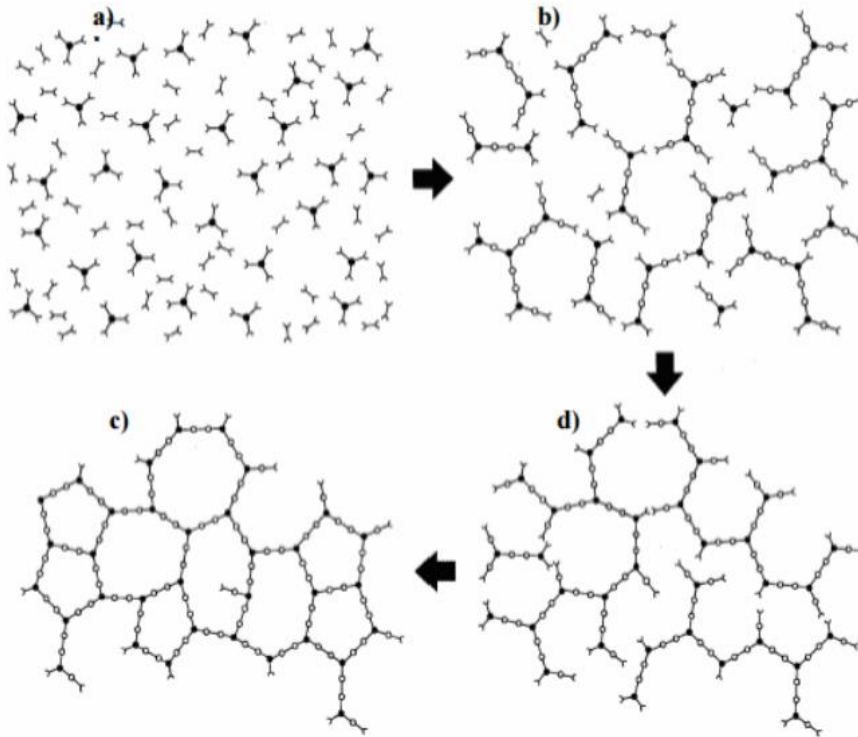


Figura 2.1- Processo de cura: a) resina líquida (monômeros); b) e c) crescimento das cadeias poliméricas; d) polímero reticulado [3].

Durante o processo de cura das resinas, tanto o peso molecular do polímero, como a sua massa volúmica aumentam e as propriedades mecânicas variam. Numa primeira etapa deste processo, coexistem estruturas de baixo peso molecular (constituindo a parte solúvel do sistema) com estruturas de maior peso molecular e insolúvel (gel). À medida que o processo de cura vai decorrendo, a percentagem de material solúvel diminui, aumentando a fase gel, sólida e insolúvel. O processo de cura é caracterizado por dois fenómenos fundamentais, a gelificação e a vitrificação [3].

De forma geral, a gelificação representa o aumento repentino e significativo da viscosidade do meio. Do ponto de vista molecular, este processo começa pela formação

e expansão de uma cadeia linear que vai ramificando e conseqüentemente aumentando o seu peso molecular até este ser bastante elevado. A gelificação marca, então, a transição entre o estado líquido e a fase gel. Ao tempo necessário para que esta transição ocorra, dá-se o nome de tempo de gelificação ou *Gel Time* [3].

A vitrificação é um fenômeno diferente da gelificação, correspondendo à formação de um sólido vítreo, devido ao aumento quer da densidade de reticulação, quer do peso molecular do polímero a ser curado. Este fenômeno pode ocorrer em qualquer etapa da reação, com formação de regiões vítreas, previamente gelificadas ou não. Habitualmente, este dá-se após a gelificação e caracteriza-se por uma significativa redução da mobilidade das cadeias poliméricas, fruto da redução de volume livre existente no sistema [3].

2.1 Tipos de resinas

2.1.1 Resinas Fenol-Formaldeído

As resinas fenol-formaldeído (PF) são obtidas através da reação do fenol com o formaldeído. Se for usado um catalisador básico, obtêm-se as resinas chamadas *resols* e a proporção molar do formaldeído pode variar desde valores abaixo do equimolar até uma proporção 3-4 moles de formaldeído para 1 mole de fenol [4].

Se a proporção for menor que a equimolar e mantida em condições ácidas, obtêm-se as resinas designadas por *novolak* [4]. A reação que ocorre pode ser demonstrada na Figura 2.2.

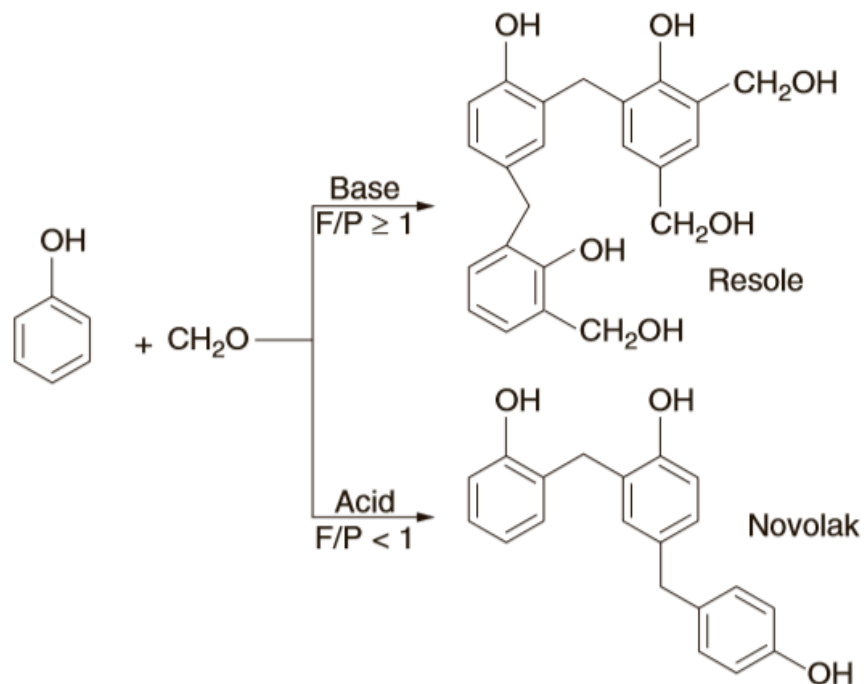


Figura 2.2-Reação de polarização da resina PF[4].

Quanto às propriedades físicas, estas resinas podem ser amarelas ou castanhas e por norma são cores bem intensas. Podem ganhar cor imediatamente após a sua produção ou durante a armazenagem. A cor é menos intensa no caso das resinas fenol-formaldeído derivadas de fenóis substituídos por grupos para-alkil. A banda de absorção máxima típica destas resinas situa-se nos comprimentos de onda de 254 nm e 280 nm [5].

Estas resinas não reticuladas estão disponíveis no mercado quer em estado sólido quer em solução. Quando usadas em aplicações específicas, como por exemplo, no termoendurecimento, a policondensação pode impedir que as resinas deixem de ser solúveis em água e passem a ser solúveis apenas em solventes orgânicos [5].

A medição da viscosidade das resinas fenol-formaldeído ou suas soluções é efetuada a concentrações elevadas (entre 30 a 80%). A estimativa do grau de condensação não é possível para resinas de tipos diferentes porque a estrutura molecular varia, especialmente quando existe a presença de grupos hidroximetilo e pontes éter metileno fracas que têm um grande efeito na viscosidade. As resinas fenólicas solúveis têm uma distribuição de massa molecular mais abrangente, a sua determinação (geralmente por

cromatografia de permeação por gel) obtém valores de mais de 50 000 dependendo do tipo de monômero fenólico [5].

Resinas reticuladas são substâncias duras que não podem ser fundidas. As reações de decomposição ocorrem entre 120-250°C, dependendo da estrutura molecular. No entanto, também existem certos tipos de resinas fenólicas (resinas fenólicas éter) que se mantêm estáveis durante algum tempo até os 300°C. A sua compatibilidade com plastificantes pode ser ajustada adicionando grupos hidrófilos ou hidrófobos [5].

2.1.2 Resinas Melamina-Formaldeído

A melamina quando reage com o formaldeído, forma a resina melamina-formaldeído (MF). Numa primeira etapa, os compostos de metilol são formados pela adição dos grupos amina no formaldeído, em que a ligação N-H é eficazmente adicionada à ligação dupla C = O do formaldeído. No segundo passo, os polímeros formados sofrem uma reação de condensação, tal como indicado na Figura 2.3 [6].

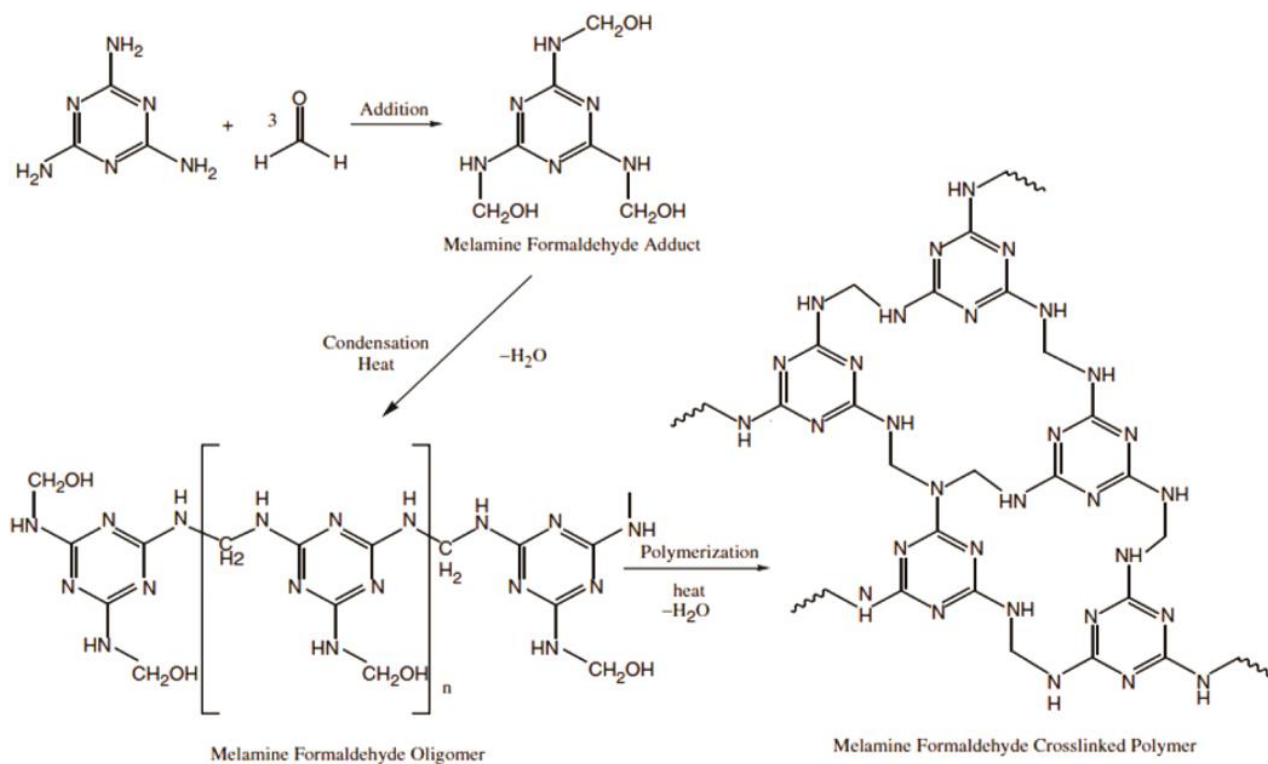


Figura 2.3-Reação de polarização da resina MF[6].

A MF é uma resina amino, e ao contrário das resinas fenólicas, estas resinas têm uma cor clara ou são transparentes. Este tipo de resina é usado essencialmente para revestimentos anti inflamáveis e hidrofóbicos. Também oferece resistência a arranhões, abrasão, luz ultravioleta, entre outros. Estas resinas oferecem resistência química e mecânica quando aplicadas em madeira compensada e painéis de fibra de madeira [6].

2.1.3 Resinas Ureia-Formaldeído

As resinas ureia-formaldeído (UF) são essencialmente moléculas poliméricas e oligoméricas lineares ou ramificadas. São obtidas através da reação complexa da ureia com o formaldeído. A produção destas resinas faz-se em duas etapas. Na primeira, a ureia reage com formaldeído através dos seus grupos amina, podendo formar mono-, di- e trimetilolureias, tal ocorre em toda a gama de pH. A segunda etapa consiste na condensação das metilolureias para formar polímeros de baixo peso molecular e só ocorre na gama de pH ácido. Faz-se o aumento do peso molecular desta resina em condições ácidas para que se formem as reações indicadas na Figura 2.4 e na Figura 2.5. São formadas as seguintes ligações:

- Pontes de metileno entre os azotos dos grupos amido;
- Pontes de metileno-éter por reação dos grupos hidroximetil de duas moléculas;
- Pontes de metileno formadas a partir de pontes metileno-éter, por libertação de formaldeído;
- Pontes de metileno por reação de grupos hidroximetil, libertando-se água e formaldeído [7].

Etapa 1:

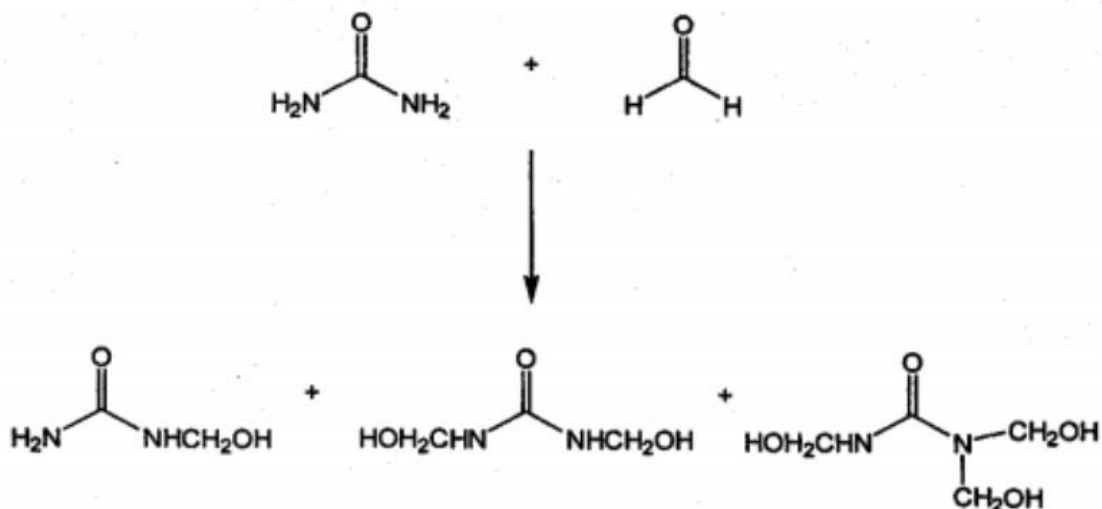


Figura 2.4- Primeira etapa da formação da resina UF[7].

Etapa 2:

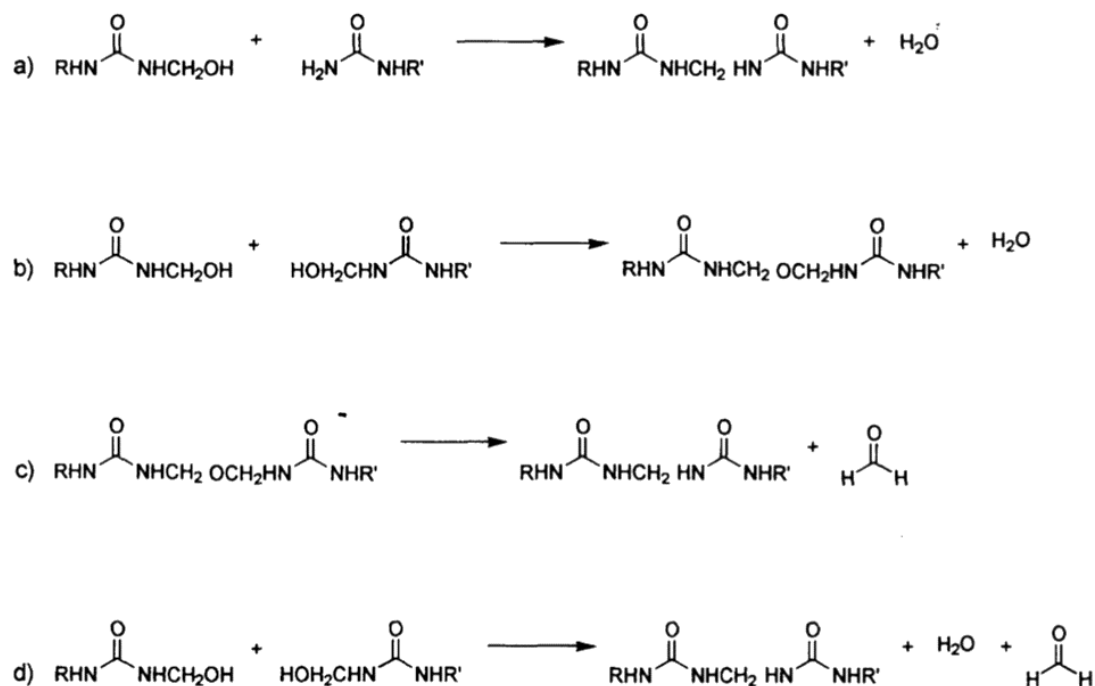


Figura 2.5-Segunda etapa da formação da resina UF[7].

A resina UF também é uma resina amino e podem ser transparentes ou esbranquiçadas. Essa resina é bastante utilizada na indústria de derivados de madeira. Tem boas propriedades como baixas temperaturas de cura, resistência a microrganismos e abrasão, dureza, excelentes propriedades térmicas e inodoro, mesmo após a cura. A maior desvantagem deste tipo de resina é a falta de resistência em condições húmidas, principalmente quando combinada com calor. Estas condições levam à quebra de ligações e à libertação de formaldeído [7].

2.2 Síntese de resinas

O controlo preciso do processo, a velocidade e a extensão da reação são essenciais na síntese das resinas. Os fatores mais importantes são a proporção molar de reagentes, o catalisador, o pH e a temperatura de reação.

A síntese das resinas fenol-formaldeído pode ser feita de duas maneiras. Num método, o fenol reage com o formaldeído em excesso, com um catalisador básico, obtendo-se o

pré- polímero com baixo peso molecular, o *resole*. Este, frequentemente, sob a forma líquida ou solução, após o processo de cura, forma uma rede de polímero termoendurecível sólida. O outro método envolve a reação de formaldeído com um excesso de fenol, utilizando um catalisador ácido. Este processo produz um pré-polímero sólido *novolak* [8].

A síntese das resinas MF, como já mencionado anteriormente, é dividida em duas fases: a metilolação e a condensação. Esta primeira etapa envolve diretamente a reação entre a melamina e o formaldeído, formando metilolmelamina. Na condensação, ocorrem reações mais complexas que conduzem a ligações de éter e ligações de metileno. A proporção da formação destas ligações, durante a reação, depende do pH do meio. Se o pH for relativamente baixo, 7-8, formam-se pontes de metileno, enquanto, com valores de pH acima de 9, as ligações de éter são as favorecidas [9].

Já a síntese das resinas UF, conforme o processo convencional, é dividida essencialmente em três grandes etapas: metilolação ou adição alcalina, condensação ácida e adição de ureia final. Na metilolação, ocorre a primeira adição da ureia ao formaldeído, formando as metilolureias, normalmente a uma temperatura de 61°C e a um pH entre 7-7,5, para que não se dê, em simultâneo, as reações de condensação e as de metilolação. Ainda se formam produtos secundários como acetais, hemiacetais e produtos da reação de esterificação. Já na condensação ocorre, essencialmente, o crescimento do polímero UF, onde as metilolureias, a ureia e o formaldeído livre ainda presentes no sistema reagem, originando moléculas poliméricas com pesos moleculares médios e elevados. Esta etapa ocorre, de forma geral, a um pH entre 4 e 5 e a uma temperatura que pode variar dos 80 aos 90 °C. Por fim, adiciona-se uma determinada quantidade final de ureia, com o intuito de diminuir a razão molar F/U para valores entre 1-1,15. Esta adição ajuda também no arrefecimento da mistura reacional [2].

2.3 Metodologia utilizada na determinação de *Gel Time*:

Como já referido, o fenómeno a ser estudado neste trabalho é a gelificação. Várias técnicas têm sido utilizadas para obter informações sobre esta, tais como: a viscosimetria, a reometria (RDA), a análise térmica e mecânica (TMA) e a análise térmica, mecânica e dinâmica (DMTA), entre outros [10]. O método usado para a determinação do *Gel Time* na EuroResinas é a reometria.

Os equipamentos de reometria são muito sensíveis à mudança da estrutura molecular de uma amostra. Desta forma é possível a detecção de transições nas macromoléculas, tal como a gelificação. Também permite monitorizar as mudanças mecânicas do material influenciado pelas reações químicas [11].

Durante a cura da maioria das resinas termoendurecíveis ocorrem certas alterações que provocam mudanças viscoelásticas no comportamento do adesivo, que por sua vez, são detetadas pelo instrumento. De forma geral, nos testes de reometria aplica-se uma deformação em movimento oscilatório e lê-se a tensão obtida. O comportamento oscilatório da deformação cria uma tensão que também é oscilatória. No caso da aplicação de uma deformação oscilatória, o módulo complexo pode ser expresso de acordo com a seguinte equação 2.1 [11]:

$$G^* = G' + i \times G'' \quad 2.1$$

Onde:

G^* - módulo complexo, em N/mm^2

G' – módulo de energia armazenada, em N/mm^2

G'' - módulo dissipativo, em N/mm^2

i - número imaginário

A componente real de G' representa os sólidos elásticos ideais e o componente imaginário de G'' representa o líquido (material viscoso) [12]. Entre a deformação aplicada e a respetiva tensão obtida é possível observar um ângulo de defasagem, δ , que pode variar entre 0 e 90°. Se δ for 90° trata-se de um material puramente viscoso, enquanto que, se $\delta=0^\circ$ refere-se a um material puramente elástico. Um material viscoelástico apresenta um δ entre estes limites. Neste tipo de ensaios, obtêm-se curvas dos módulos (G^* , G' e G'') e viscosidade complexa em função da frequência angular. Este desfasamento pode ser expresso como o fator de perda ($\tan\delta$) pela seguinte equação 2.2 [11]:

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \quad 2.2$$

Assumindo que o comportamento oscilatório da deformação aplicada não influencia na reação de cura, é possível monitorar o seu comportamento viscoelástico em relação à temperatura e ao tempo. Existem vários critérios na análise reológica utilizados para a detecção do *Gel Time*, como por exemplo a intersecção das curvas $\tan\delta$ obtidas em função da frequência. Um dos métodos bastante utilizado é determinar a intersecção entre as curvas G' e G'' que é o ponto em que a $\tan\delta$ é igual a zero [12].

Na atualidade, no laboratório de qualidade da EuroResinas, utiliza-se para medição do *Gel Time* o equipamento Sunshine GEL TIME METER, que consiste em mergulhar um tubo com resina, num banho de tetracloroetileno a 121 °C. Esta temperatura é mantida através de uma resistência que aquece o banho, fazendo evaporá-lo acoplado a uma serpentina que o volta a condensar. Uma haste giratória em suspensão na amostra fá-la rodar num movimento síncrono com o motor da haste. Há uma ligação elétrica entre a haste e a unidade de controlo, juntamente com um contador de tempo, uma campainha e um sinal de luz para fornecer tanto um sinal sonoro como um visível quando o ponto de gelificação é atingido.

O intuito do trabalho é por em funcionamento um novo equipamento medidor de *Gel Time*, chamado GELNORM® Gel Timer - TC da Gel Instruments AG e implementar um método com base em dados comprovadamente repetíveis. O princípio de funcionamento consiste numa vareta fina feita de alumínio, que efetua um movimento para cima e para baixo em contato com a resina contida num tubo de ensaio, mergulhado num banho de silicone, com temperatura controlada de 121 °C. Quando o ponto de gelificação é atingido, a resina gelificada oferece resistência ao movimento da vareta. Tal faz parar o relógio que foi acionado no início da experiência, tornando possível a sua leitura.

2.4 Curvas de catálise

O objetivo da curva de catálise é determinar a quantidade de catalisador que otimiza o tempo de cura da resina, para que se leve em conta tanto o processo, como o lado económico da empresa. A nível industrial tem aplicações tanto na impregnação de papéis, como na fabricação de painéis de madeira.

A resina que será estudada (MF) cura mais rapidamente em meio ácido e os catalisadores utilizados diminuem o pH do meio, acelerando assim a cura. No entanto, aumentar sucessivamente a quantidade de catalisador, não implica necessariamente uma diminuição contínua do *Gel Time*. Esta característica pode, a partir de uma determinada quantidade de catalisador, manter-se ou até aumentar. Esta última hipótese deve-se ao facto do catalisador raramente estar puro, ou seja, na maioria dos casos ele está em solução, por esse motivo, ao aumentar a sua quantidade, a de água também aumenta. A partir de um certo ponto, o aumento da quantidade de água contraria o efeito acelerador do catalisador, isso porque a mesma quantidade de moléculas estará num maior volume, ficando estas mais afastadas entre si, ou seja, mais fracas serão as ligações entre elas, aumentando o tempo de reação e consequentemente, o de gelificação.

Num exemplo mais concreto, os catalisadores de resinas ureia-formaldeído são essenciais para gerar um meio com pH adequado na interface entre a madeira e a resina. Para que se obtenha uma boa ligação entre estas, o tempo de prensagem e a temperatura devem ser ajustados ao pH do meio [13].

Se estes parâmetros não estiverem bem ajustados, a resina fica demasiado ou pouco curada. Por isso, uma investigação do efeito do pH e de um catalisador nas resinas UF foi efetuada, para que se pudesse aplicar estes polímeros na indústria dos compósitos de madeira [13].

Alguns cientistas conseguiram reduzir o *Gel Time* de uma resina UF de 5600 para 260 segundos, com NH_4Cl como catalisador. Nesse estudo conseguiram obter um modelo com um R^2 de 1.00, que conseguiu relacionar o *Gel Time* com a quantidade de catalisador ótima. A partir dos 0.25% de catalisador, o *Gel Time* não melhorou mais significativamente com o aumento da quantidade de catalisador, como demonstra a

Figura 2.6 [13].

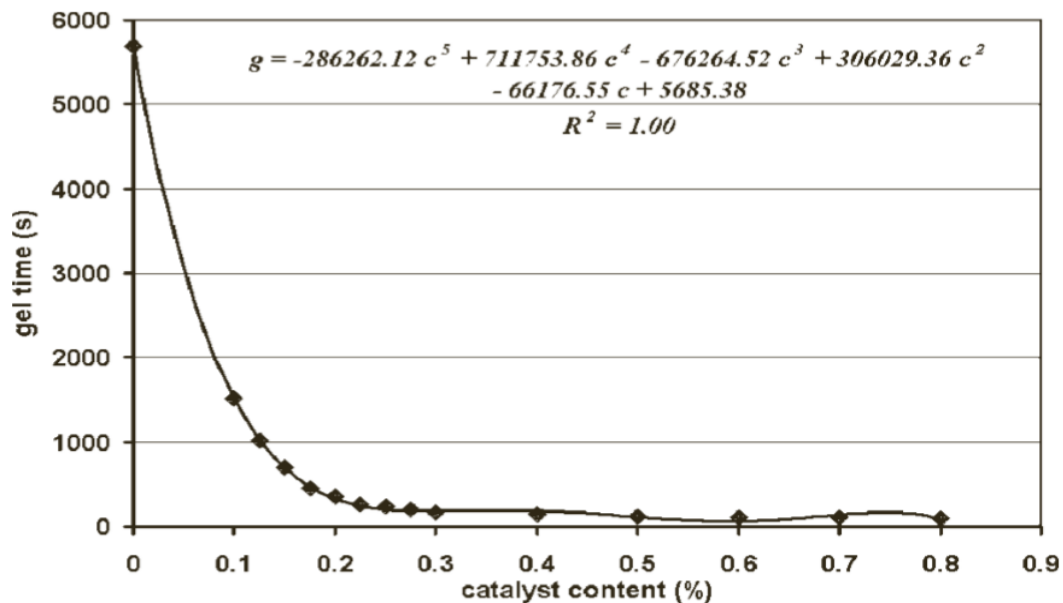


Figura 2.6- Gel time da resina UF em função da quantidade de catalisador [13].

2.5 Tratamento estatístico de dados

Num laboratório é essencial a existência de meios e critérios que permitam evidenciar, através da validação, que os métodos internos de ensaio cumprem e transmitem resultados credíveis e adequados à qualidade requerida. Dessa forma, a validação verifica se os requisitos do método podem ser cumpridos e se o mesmo possui a capacidade de desempenho compatível com o que a aplicação exige, sendo, por isso, uma medida fundamental a implementar para avaliar a qualidade, confiabilidade e a consistência dos resultados obtidos.

Um dos possíveis métodos de validação de um equipamento é através de figuras de mérito. Também podem ser usados testes de hipóteses para esse mesmo efeito.

2.5.1 Figuras de Mérito

A validação pode, então, ser atestada através da determinação de parâmetros conhecidos como figuras de mérito, ou seja, critérios de eficiência de instrumentos que são usados para decidir se um determinado método instrumental é adequado na abordagem de um problema [14]. A figura que melhor se enquadra no tratamento dos dados do presente trabalho é a precisão.

A Precisão pode ser considerada a três níveis: repetibilidade, precisão intermédia e reprodutibilidade. A repetibilidade é obtida sob condições idênticas, ou seja, quando são efetuados vários ensaios num só laboratório, pelo mesmo operador, com procedimento de medição e condições operativas iguais. Não há variação dos fatores para que estes não afetem os resultados. A precisão intermédia refere-se a variações induzidas nos fatores para ver como estes afetam nos resultados. É usado para se observar a variabilidade que se pode esperar de um laboratório. A reprodutibilidade é o grau de concordância entre os resultados das medições feitas em diferentes laboratórios sob as mesmas condições [14]. O interesse do trabalho é avaliar a repetibilidade dos resultados, para tal se utilizará o desvio-padrão absoluto na avaliação dessa figura de mérito.

Desvio-padrão absoluto, S:

$$S = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1} \quad 2.3$$

2.5.2 Teste t - duas amostras emparelhadas

Outra forma de validar um método ou equipamento é através da utilização de uma ferramenta estatística designada por inferência estatística, que com base na análise de um conjunto limitado de dados, caracteriza toda população a partir da qual tais dados foram obtidos. Um dos procedimentos dessa ferramenta é o teste de hipóteses, cujo objetivo é verificar se estimativas obtidas a partir de dados amostrais são ou não compatíveis com determinadas populações ou com valores previamente fixados dos correspondentes parâmetros populacionais [15].

Neste tipo de teste, duas hipóteses são testadas, a hipótese nula, H_0 , que é especificada na suposição de ser verdadeira, e a alternativa, H_1 . A estatística utilizada para verificar a plausibilidade da hipótese nula designa-se por estatística de teste (ET) e a decisão de rejeitar ou não essa hipótese é fundamentada nesse valor. Para que esta decisão possa ser tomada de uma forma controlada é necessário que se fixe o valor a partir do qual se considera improvável a validade da hipótese nula, tal fixação corresponde à definição da regra de decisão para o teste. A formalização desta regra passa pela especificação de uma região de rejeição [15].

A probabilidade, α , de H_0 ser verdadeira designa-se por nível de significância do teste, que representa o risco de se incorrer no erro de rejeitar H_0 quando esta hipótese é, de

facto, verdadeira. Embora se possa atribuir ao nível de significância um valor qualquer situado entre 0 e 1, os valores mais frequentes são $\alpha = 0,05$ ou $\alpha = 0,01$. A Figura 2.7 ilustra as zonas de rejeição e aceitação de H_0 [15].

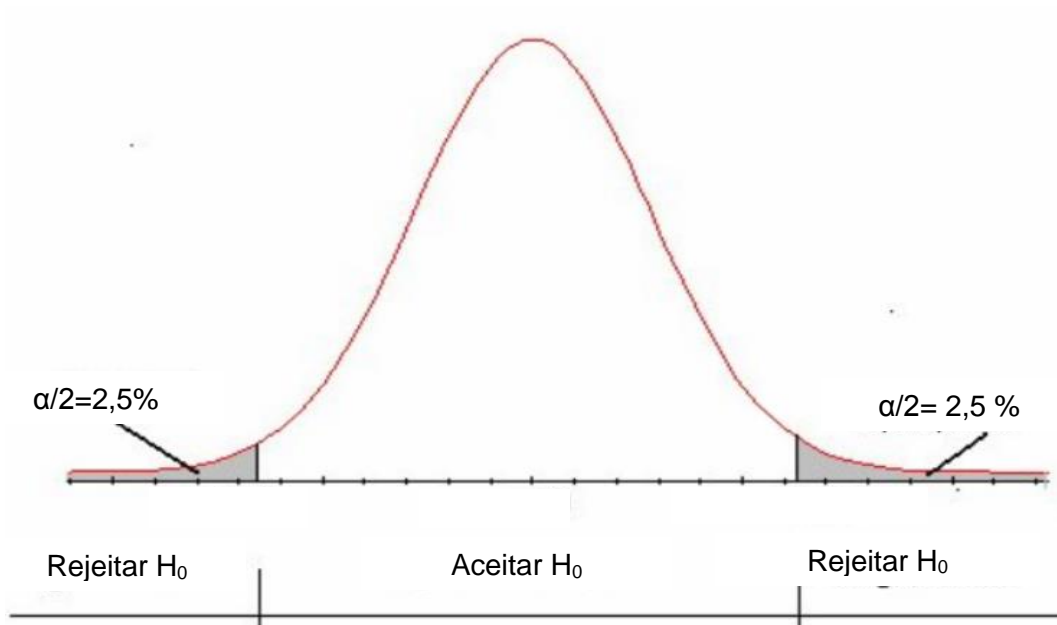


Figura 2.7- Ilustração das zonas de rejeição e aceitação de H_0 [15].

Um teste que pode ser utilizado é o de igualdade de duas médias para amostras emparelhadas com variâncias desconhecidas. Este termo designa um tipo particular de amostras constituídas por pares ordenados cujos termos medem ambos a mesma grandeza [15].

Admitindo que de duas populações A e B se dispõe de N observações emparelhadas das variáveis X_A e X_B e que, a partir delas se obtêm N observações da variável «diferença entre observações emparelhadas», $\Delta = X_{Ai} - X_{Bi}$, segundo a equação 2.4, tem-se que [15]:

$$\bar{\Delta} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\Delta}{N} \right) \quad 2.4$$

A variância correspondente à variável «diferença entre observações emparelhadas» pode ser dada pela seguinte equação 2.5:

$$S_{\Delta} = \frac{\sum_{i=1}^N (\Delta - \bar{\Delta})^2}{N - 1} \quad 2.5$$

As hipóteses usadas neste teste são:

$$H_0: \mu_A = \mu_B$$

$$H_1: \mu_A \neq \mu_B$$

A estatística de teste é dada pela seguinte equação 2.6.

$$ET = \frac{\bar{\Delta}}{S_{\Delta} / \sqrt{N}} \quad 2.6$$

Para o critério de rejeição são usadas as tabelas de distribuição t de *student*, que indicam o valor da estatística de teste para $\alpha/2$ em função de N-1. Se o valor da estatística de teste estiver entre - ET ($\alpha/2$) e + ET ($\alpha/2$), a hipótese nula é verdadeira, ou seja, a média das duas populações pode ser considerada a mesma. [15].

2.5.3 Teste F - duas amostras independentes

Uma forma de testar os resultados de um novo método é compará-lo com um segundo método que meça a mesma variável. Como já referido, o Teste t é usado para comparar a média de dois resultados experimentais, no entanto, é necessário que o cálculo estatístico tenha em conta que os dois métodos podem ter dois tamanhos de amostras diferentes n_1 e n_2 e variâncias diferentes, s_1 e s_2 . Quando se pretende avaliar se as variâncias são ou não diferentes utiliza-se o Teste F- duas amostras independentes, antes de calcular a estatística de teste [16].

As hipóteses usadas nestes testes são:

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$$

$$H_1: \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$$

O valor estatístico para este teste pode ser calculado por:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad 2.7$$

Depois de calculado o valor de F, compara-se com um valor crítico tabelado (F_c), se F for inferior ao F_c então as variâncias não são significativamente diferentes. Os valores críticos são valores tabelados. Neste caso, antes de se calcular a estatística de teste,

faz-se uma estimativa combinada do desvio padrão, s , que pode ser calculado através da equação 2.8:

$$s = \frac{(n_1 - 1) \times s_1^2 + (n_2 - 1) \times s_2^2}{(n_1 + n_2 - 1)} \quad 2.8$$

Onde:

n_1 – número de ensaios da primeira amostra;

n_2 – número de ensaios da segunda amostra;

s_1 – desvio-padrão da primeira amostra;

s_2 – desvio-padrão da primeira amostra.

A estatística de teste do Teste t para variâncias equivalentes, pode ser calculado pela seguinte equação 2.9:

$$ET = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s \times \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad 2.9$$

Pelo contrário, se o valor de F for superior ao F_c , o teste que deve ser utilizado na comparação de médias, é o Teste t para variâncias diferentes. Primeiramente se determina o número de graus de liberdade para se poder obter o valor tabelado da ET ($\alpha/2$). Tal pode ser calculado através da seguinte equação 2.10:

$$\text{graus de liberdade} = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{s_1^4}{n_1^2(n_1 - 1)} + \frac{s_2^4}{n_2^2(n_2 - 1)}} \quad 2.10$$

A estatística deste teste pode ser calculada através da seguinte equação 2.11:

$$ET = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad 2.11$$

3. Descrição técnica

3.1 Materiais e método utilizados

3.1.1 Materiais

- 4 resinas fenol-formaldeído (A, B, C e D);
- 1 resina melamina-formaldeído (E);
- 1 resina ureia-formaldeído (F);
- Anti-espuma;
- Catalisador;

3.1.2 Método

O equipamento utilizado foi o GELNORM® Gel Timer - TC da Gel Instruments AG, que consiste numa vareta feita de alumínio, que efetua um movimento ascendente e descendente em contato com a resina contida num tubo de ensaio, mergulhado num banho de silicone com temperatura controlada de 121 °C. Quando o ponto de gelificação é atingido, a resina gelificada oferece resistência ao movimento da vareta. Tal faz parar o relógio que foi acionado no início da experiência, tornando possível a sua leitura. A Figura 3.1 mostra a foto deste equipamento em estudo.



Figura 3.1-Foto do equipamento GELNORM® Gel Timer - TC da Gel Instruments AG

3.2 Validação do equipamento

A fim de se validar o equipamento, utilizou-se quatro diferentes resinas fenol-formaldeído, codificadas por resinas A, B, C e D, ainda uma resina melamina-formaldeído e uma ureia-formaldeído, codificadas por E e F, respetivamente. Começou-se por determinar a massa que seria usada na realização dos ensaios, seguindo-se para a execução dos mesmos.

Três massas foram testadas na determinação da massa a se utilizar nos ensaios, nomeadamente 5, 7,5 e 10 gramas.

Com o intuito de analisar o desvio padrão das amostras referentes à resina A, fizeram-se 20 ensaios com uma massa de 5 gramas. De seguida, foram realizados mais 20 ensaios, mas agora para uma massa de 7,5 gramas. Por fim, fizeram-se apenas 5 ensaios para uma massa de 10 gramas. Tais ensaios foram feitos para que fosse possível a determinação da estatística de teste para o Teste t, que avalia a igualdade entre duas médias. O mesmo se fez para a resina B. Para as resinas C e D, fizeram-se 15 ensaios para as massas de 5 e 7,5 gramas e 5 ensaios para a massa de 10 gramas, que foram suficientes para se atingir o mesmo propósito das resinas anteriormente mencionadas.

Ainda para resina melamina-formaldeído E, com o intuito de analisar todo o portefólio de resinas cujo *Gel time* é medido no outro laboratório desta empresa, realizaram-se 5 ensaios para massas aproximadas a 5, 7,5 e 10 gramas.

Como a resina ureia-formaldeído não estava reagindo como o suposto quando se testaram as massas de 5; 7,5 e 10 gramas, decidiu-se explorar outras massas, nomeadamente 2,5, 3,5 e 15 gramas.

Para que se pudesse comparar os resultados de ambos os laboratórios, avaliou-se se as resinas utilizadas neste laboratório mantiveram as suas propriedades desde sua síntese. Como tal, mediu-se o pH e a viscosidade de cada uma delas.

3.3 Realização da curva de catálise

Para a realização da curva de catálise foram necessárias medições de diferentes tempos de gelificação. Para cada ponto da curva, num gobelé adicionou-se 50 gramas de resina, 8,1 gramas de água para ajustar o teor em sólidos e uma determinada quantidade de catalisador, que foi aumentando de ponto para ponto. Após estas formulações, com um agitador magnético homogeneizou-se a mistura para seguinte medição do *Gel Time*. Esta curva foi feita para a resina melamina-formaldeído, E.

4. Discussão dos resultados

No intuito de se validar os resultados obtidos através do equipamento medidor de *Gel Time*, GELNORM® Gel Timer - TC da Gel Instruments AG, localizado no presente laboratório, realizaram-se uma série de ensaios, tal como descrito no capítulo anterior. Obtidos os dados, procedeu-se ao tratamento estatístico dos mesmos.

4.1 Determinação da massa a se utilizar nos ensaios

Uma vez que se trata de um equipamento novo, houve a necessidade de determinar um valor base para a quantidade de resina a se utilizar nos ensaios. Foi necessário levar em conta a quantidade de silicone no banho, porque é exigido pelo equipamento que a quantidade de resina, dentro do tubo, esteja 1 cm abaixo da altura de silicone no banho. Para tal, de início, mergulhou-se o tubo de ensaio no silicone, para que fosse possível marcar visualmente a altura do silicone no banho, que correspondia a 11 cm do tubo. Como tal, para esta quantidade de silicone, a de resina não poderia ultrapassar os 10 cm do tubo.

Fora do banho, colocou-se o equipamento a funcionar, para que fosse possível observar e medir o comprimento do movimento ascendente e descendente da vareta, dando um valor de 1,5 cm que, corresponde a 2,5 gramas, no entanto, a fim de se levar em conta uma margem de segurança, estipulou-se uma quantidade mínima de resina de 5 gramas.

Tendo em conta o intervalo máximo e mínimo anteriormente mencionado, testaram-se três massas: 5, 7,5 e 10 gramas. Tal foi feito para as 4 resinas fenol-formaldeído e para a resina melamina-formaldeído.

O mesmo seria feito para a resina ureia-formaldeído, mas ao experimentar-se 5 gramas, o *Gel Time* obtido deu um valor muito superior ao esperado e ao fim de aproximadamente 1 hora, decidiu-se retirar o tubo apesar do equipamento não ter indicado que o tempo de gelificação tinha sido atingido. Experimentaram-se também as massas de 7,5 e 10 gramas e o mesmo aconteceu, pelo que decidiu-se testar também massas mais pequenas, nomeadamente 2,5 e 3,5 gramas e ainda uma maior, 15 gramas. Nas 12 medições, retirou-se o tubo do banho depois de 30 minutos e observou-se o estado da resina, colocou-se novamente o tubo no banho e esperou-se mais 30 minutos para posterior avaliação do aspeto da resina ao fim de aproximadamente 1 hora de ensaio.

4.2 Resinas fenol-formaldeído

Quatro resinas fenol-formaldeído foram utilizadas na validação do equipamento, codificadas como A, B, C e D. Foram realizados para a resina A e B 20 ensaios com a massa de 5 e 7,5 gramas e 5 ensaios a uma massa de 10 gramas. Para as resinas B e C, decidiu-se que 15 ensaios para as massas de 5 e 7,5 gramas e 5 ensaios para massas de 10 gramas, já seriam suficientes para a mesma análise estatística das restantes resinas.

4.2.1 Determinação do Gel Time para avaliação da precisão do equipamento

➤ Resina A

Na Tabela 4.1 apresentam-se todos os ensaios realizados à resina A.

Tabela 4.1- Ensaios de Gel Time da resina A

Ensaio	Massa (g)	Gel Time (min)	Massa (g)	Gel Time (min)	Massa (g)	Gel Time (min)
1	4,99	14,6	7,51	13,7	10,05	13,8
2	5,04	14,1	7,52	14,0	10,08	13,9
3	5,01	13,9	7,49	13,7	10,11	14,3
4	5,02	13,8	7,50	14,4	10,07	14,1
5	4,99	13,8	7,51	14,6	10,03	14,1
6	5,01	13,5	7,52	14,5	-	-
7	4,98	14,6	7,55	14,3	-	-
8	5,03	14,4	7,53	14,7	-	-
9	5,04	14,1	7,55	14,5	-	-
10	5,01	13,3	7,49	14,8	-	-
11	5,01	14,4	7,51	14,4	-	-
12	4,99	13,6	7,52	14,3	-	-
13	5,03	15,3	7,49	14,7	-	-
14	5,01	15,3	7,55	15,0	-	-
15	5,03	15,0	7,51	14,7	-	-
16	4,99	14,8	7,52	14,7	-	-
17	5,06	13,9	7,53	14,5	-	-
18	5,03	15,2	7,51	15,0	-	-
19	5,02	15,0	7,49	14,2	-	--
20	5,02	14,7	7,52	14,5	-	-
Média	5,02	14,4	7,52	14,5	10,07	14,0
Desvio-padrão	-	0,6	-	0,4	-	0,2

Estes ensaios foram realizados com o objetivo de avaliar a média e o desvio-padrão deste tipo de resina, assim como analisar se estes estariam dentro da gama especificada pela própria empresa, que neste caso é de 11-15 minutos. Como se pode

verificar através da Tabela 4.1, a maioria dos ensaios se encontra dentro da gama especificada, estando os restantes muito próximos do limite.

Dentro desta amostra, para massas aproximadas a 5 gramas, o valor médio do *Gel Time* foi de $14,4 \pm 0,6$ minutos. Para massas de 7,5 gramas, a média foi de $14,5 \pm 0,4$ minutos. Para massas equivalentes a 10 gramas, a média foi de $14,0 \pm 0,2$ minutos. Estes desvios-padrão são valores razoáveis para este tipo de resina, uma vez que foi estipulado pela empresa, que tais são suficientes para as aplicações da resina a nível industrial. Como tal, a avaliação do equipamento é positiva.

O *Gel time* é uma característica que não depende da massa, pelo que, outra parte da validação do equipamento consistiu em prová-lo. Para tal, comparou-se a média das massas aproximadas a 5 gramas, com a média das massas aproximadas a 7,5 gramas. Ainda se comparou as mesmas massas aproximadas a 5 gramas, mas agora com as massas equivalentes a 10 gramas.

A comparação foi feita através do Teste t, que avalia se a média entre duas populações é diferente ou não, com um risco de 5% de se incorrer no erro de rejeitar a hipótese nula quando esta hipótese é, de facto, verdadeira.

No caso, quer-se provar que existe uma igualdade entre elas, porque dessa forma, é confirmado que esta característica não depende da massa.

Quando se comparou os valores médios do *Gel Time* referentes às massas de 5 e 7,5 gramas, a estatística deste teste, deu um valor de 0,64. Para esse número de ensaios, o valor da ET ($\alpha/2$) é 2,09. Como tal, conclui-se que, como 0,64 está entre -2,09 e +2,09, a hipótese nula (H_0) é verdadeira e por isso não há diferença significativa entre as médias.

De seguida, comparou-se as médias entre as massas de 5 e 10 gramas, no entanto, como os números de ensaios eram diferentes, antes de se realizar o Teste t, precisou-se calcular o Teste F, para ver se as variâncias eram equivalentes ou não.

O Teste F deu um valor de 10,47 e o crítico (F_c) é de 5,81, como o valor de F é maior que o F_c , as variâncias são estatisticamente diferentes, pelo que foi feito o Teste t para variâncias diferentes. A ET, neste caso, foi de 1,94 e tendo a ET ($\alpha/2$) um valor de 2,08, a hipótese nula é verdadeira, ou seja, as médias são iguais.

Isto implica que é viável dizer que o *Gel Time* não depende da massa, tal como era de se esperar.

➤ Resina B

Na Tabela 4.2 apresentam-se todos os ensaios realizados a essa resina.

Tabela 4.2- Ensaios de Gel Time da resina B

Ensaio	Massa (g)	Gel Time (min)	Massa (g)	Gel Time (min)	Massa (g)	Gel Time (min)
1	5,02	16,92	7,51	16,62	10,02	16,9
2	5,06	16,73	7,49	19,18	10,05	18,4
3	5,02	16,98	7,52	16,63	10,06	17,6
4	5,03	16,82	7,50	16,93	10,04	16,7
5	5,05	16,93	7,53	16,25	10,01	18,9
6	5,01	17,70	7,50	16,73	-	-
7	5,00	18,67	7,51	17,27	-	-
8	5,01	18,75	7,53	16,12	-	-
9	4,99	17,47	7,49	16,05	-	-
10	5,04	17,73	7,51	17,08	-	-
11	5,06	18,17	7,53	17,82	-	-
12	5,04	18,78	7,50	16,73	-	-
13	5,06	17,45	7,51	16,55	-	-
14	5,01	18,07	7,51	16,63	-	-
15	5,00	18,52	7,52	16,63	-	-
16	5,01	20,08	7,55	19,27	-	-
17	5,03	17,75	7,51	16,65	-	-
18	5,01	18,25	7,52	17,78	-	-
19	5,02	18,33	7,52	19,30	-	--
20	5,00	17,32	7,50	19,67	-	-
Média	5,02	17,9	7,51	17	10,04	17,7
Desvio-padrão	-	0,9	-	1	-	0,9

Tal como na resina A, o objetivo destes ensaios foi avaliar a média e o desvio-padrão e analisar se estes estariam dentro da gama exigida, que no caso desta resina é de 15-25 minutos. Como prova a Tabela 4.2, nenhum dos 20 ensaios está fora dos limites.

Relativamente ao conjunto de amostras de 5 gramas, a média do *Gel Time* foi de 17,9 ± 0,9 minutos. Para massas aproximadas a 7,5 gramas, o valor médio do *Gel Time* foi de 17 ± 1 minutos. Quando as massas eram aproximadamente 10 gramas, a media foi de 17,7 ± 0,9 minutos. Estes desvios-padrão são, também, valores razoáveis para este tipo de resina, como tal, a avaliação do equipamento continua positiva.

O valor de estatística deste teste, quando se comparam os conjuntos de massa de 5 e 7,5 gramas, foi de -1,10 e o valor da ET ($\alpha/2$) também é de 2,09, já que o número de ensaios foi o mesmo da resina A. Como -1,10 está entre -2,09 e +2,09, ou seja, na zona

de aceitação de H_0 , também nesta resina, o *Gel Time* não varia significativamente com a massa.

Quando se comparam as massas aproximadas a 5 gramas, com massas equivalentes a 10 gramas, o valor do Teste F foi de 1,24 e o valor do F_c é o mesmo que a resina anterior, pelo que o teste realizado foi o Teste t para variâncias equivalentes. O valor da ET foi de - 0,39, pelo que, a hipótese nula é verdadeira, ou seja, não há diferença significativa entre as médias.

➤ Resina C

Na Tabela 4.3 apresentam-se todos os realizados à resina C.

Tabela 4.3- Ensaio de *Gel Time* da resina C

Ensaio	Massa (g)	<i>Gel Time</i> (min)	Massa (g)	<i>Gel Time</i> (min)	Massa (g)	<i>Gel Time</i> (min)
1	5,05	17,1	7,51	19,0	10,03	18,5
2	5,04	18,5	7,52	18,8	10,05	18,7
3	5,02	18,5	7,50	18,2	10,08	18,2
4	4,99	18,8	7,53	18,9	10,06	18,9
5	5,00	18,9	7,57	19,6	10,04	18,6
6	5,01	17,3	7,54	18,3	-	-
7	5,02	18,8	7,55	18,7	-	-
8	5,04	18,6	7,56	18,5	-	-
9	5,02	19,4	7,58	18,7	-	-
10	5,08	19,7	7,54	18,3	-	-
11	5,02	18,2	7,50	18,5	-	-
12	5,01	18,0	7,50	18,0	-	-
13	5,08	18,0	7,49	18,3	-	-
14	5,05	18,8	7,53	19,1	-	-
15	5,03	18,3	7,53	18,7	-	-
Média	5,03	18,5	7,53	18,6	10,05	18,6
Desvio-padrão	-	0,7	-	0,4	-	0,3

No caso desta resina, a especificação para a gama exigida é de 10-20 minutos. Como prova a Tabela 4.3, nenhum dos 15 ensaios está fora desta gama.

A média das amostras com massas aproximadas a 5 gramas foi de $18,5 \pm 0,7$ minutos, a média para o conjunto de massas de 7,5 gramas foi de $18,6 \pm 0,4$ minutos, já a média do *Gel Time* referente aos ensaios a 10 gramas foi de $18,6 \pm 0,4$ minutos. Também neste caso, os desvios-padrão são valores aceitáveis pela empresa.

O valor de estatística de teste, ao serem comparados os conjuntos a 5 e 7,5 gramas, foi de 0,91. Como apenas foram feitos 15 ensaios, o valor da ET ($\alpha/2$) não é a mesma, possuindo agora um valor de 2,15. Como 0,91 está entre -2,15 e +2,15, aceita-se a hipótese nula que afirma não haver diferença significativa entre as médias.

Comparando as amostras a 5 gramas com as amostras a 10 gramas, constatou-se que o valor do Teste F foi de 7,31 e tendo o F_c um valor de 5,87, fez-se o Teste t para variâncias diferentes. O valor da ET foi de -0,55 e o valor da ET ($\alpha/2$) é de 2,10, pelo que a hipótese nula está na zona de aceitação.

Como tal, também nesta resina, o *Gel Time* não varia significativamente com a massa.

Na Tabela 4.4 apresentam-se todos os ensaios realizados à resina D.

Tabela 4.4- Ensaios de *Gel Time* da resina D

Ensaio	Massa (g)	<i>Gel Time</i> (min)	Massa (g)	<i>Gel Time</i> (min)	Massa (g)	<i>Gel Time</i> (min)
1	5,02	20,3	7,54	20,3	10,03	20
2	5,01	19,9	7,56	20,2	10,09	20,7
3	5,03	20,0	7,53	21,0	10,06	20,5
4	5,03	20,5	7,53	20,8	10,03	20,6
5	5,01	20,1	7,52	20,2	10,02	19,9
6	4,99	20,0	7,51	22,5	-	-
7	5,03	20,5	7,55	20,7	-	-
8	5,04	20,8	7,56	20,5	-	-
9	5,06	22,6	7,52	19,9	-	-
10	5,07	22,5	7,53	21,9	-	-
11	5,06	20,3	7,49	21,0	-	-
12	4,99	21,5	7,50	22,1	-	-
13	5,08	21,8	7,51	22,1	-	-
14	5,05	20,4	7,52	20,9	-	-
15	5,04	20,2	7,50	22,2	-	-
Média	5,03	20,8	7,52	21,1		20,2
Desvio-padrão	-	0,9	-	0,9	-	0,2

A especificação para a gama exigida da resina D é de 15-25 minutos. A Tabela 4.4 demonstra que nenhum dos 15 ensaios está fora da gama exigida.

No conjunto de massas a 5 gramas, a média foi de $20,8 \pm 0,9$ minutos, o valor da média para massas aproximadas a 7,5 gramas foi de $21,1 \pm 0,9$ minutos, já o valor da média a massas aproximadas a 10 gramas foi de $20,2 \pm 0,2$ minutos. Os valores de desvios-padrão justificam a concordância entre os dados.

Comparando os conjuntos de massas de 5 e 7,5 gramas, o valor de estatística deste teste foi de 1,09, ou seja, a hipótese nula está na zona de aceitação.

Quando comparadas as massas de 5 e 10 gramas, o valor do Teste F foi de 6,14 e o F_c , assim como na resina C, é de 5,87, como tal, realizou-se o Teste t para variâncias diferentes. A ET deu um valor de 1,47, ou seja, também neste caso, H_0 é verdadeira, significando que o *Gel Time* não varia significativamente com a massa.

4.2.2 Comparação com valores obtidos no equipamento Sunshine GEL TIME METER

Outra parte da validação consistiu em comparar os valores obtidos pelo equipamento em estudo, com os tempos de gelificação obtidos pelo equipamento medidor de *Gel Time*, presente no outro laboratório de qualidade da EuroResinas. Os equipamentos funcionam de forma diferente. O medidor do outro laboratório possui uma haste giratória em suspensão na amostra que fá-la rodar num movimento síncrono com o motor da haste, já o equipamento em estudo possui uma vareta que se movimenta no sentido ascendente e descendente.

Como foi constatado que a massa não influenciava o *Gel Time*, escolheu-se apenas o conjunto de massas de 5 gramas, para esta comparação.

➤ Resina A

Recolheu-se a informação de 5 ensaios feitos no outro laboratório. A Tabela 4.5 apresenta os ensaios com os tempos, em minutos, medidos tanto no equipamento em análise (GELNORM® Gel Timer - TC da Gel Instruments AG), como os medidos no outro equipamento (Sunshine GEL TIME METER), da resina A.

Tabela 4.5- Gel Time da resina A, realizados no equipamento em estudo e no outro equipamento.

Ensaio	GELNORM® Gel Timer - TC da Gel Instruments AG	Sunshine GEL TIME METER
1	14,6	11,1
2	14,1	10,9
3	13,9	10,4
4	13,8	10,8
5	13,8	10,9
6	13,5	-
7	14,6	-
8	14,4	-
9	14,1	-
10	13,3	-
11	14,4	-
12	13,6	-
13	15,3	-
14	15,3	-
15	15,0	-
16	14,8	-
17	13,9	-
18	15,2	-
19	15,0	-
20	14,7	-
Média	14,4	10,8
Desvio-padrão	0,6	0,3

Também se utilizou o Teste t para comparar as médias entre os diferentes laboratórios. A média dos ensaios medidos no equipamento do outro laboratório deu um valor de 10,8 ± 0,3 minutos.

Neste caso, o número de ensaios também era diferente, pelo que, houve a necessidade de se calcular o Teste F. O valor deste teste foi de 5,77 e o F_c de 5,81, pelo que se utilizou o Teste t para variâncias equivalentes. A estatística de teste deu um valor de

12,32 e o valor da ET ($\alpha/2$) é de 2,07. Como se pode ver, este valor não está entre os valores de - ET ($\alpha/2$) e + ET ($\alpha/2$), o que indica que a hipótese nula não é verdadeira e como tal, em termos estatísticos, as duas médias não são iguais.

➤ Resina B

Para comparar resultados entre os laboratórios, mas agora referentes à resina B, o mesmo teste estatístico foi feito. Construiu-se, então, a Tabela 4.6, que demonstra os ensaios com os tempos, em minutos, medidos tanto no equipamento em análise, como os medidos no outro laboratório.

Tabela 4.6- Gel Time da resina B, realizados no equipamento em estudo e no outro equipamento.

Ensaio	GELNORM® Gel Timer - TC da Gel Instruments AG	Sunshine GEL TIME METER
1	16,9	15,8
2	16,7	14,7
3	17,0	14,3
4	16,8	14,5
5	16,9	14,9
6	16,7	-
7	17,3	-
8	16,1	-
9	16,1	-
10	17,1	-
11	17,8	-
12	16,7	-
13	16,6	-
14	16,6	-
15	16,6	-
16	19,3	-
17	16,7	-
18	17,8	-
19	19,3	-
20	19,7	-
Média	17,9	14,8
Desvio-padrão	0,9	0,6

A média dos 5 ensaios medidos no outro deu um valor de $14,8 \pm 0,6$ minutos.

O valor do Teste F, para esta resina, foi de 3,93, como tal, também realizou-se o Teste t para variâncias equivalentes. A estatística de teste deu um valor de 4,57, que também

não está entre os valores de $-ET (\alpha/2)$ e $+ET (\alpha/2)$. A hipótese nula não é verdadeira, pelo que, estatisticamente, a média entre os equipamentos é diferente.

➤ Resina C

A Tabela 4.7 mostra os ensaios com os tempos, em minutos, medidos tanto no equipamento em análise, como os medidos no outro laboratório, referentes à resina C.

Tabela 4.7- Gel Time da resina C, realizados no equipamento em estudo e no outro equipamento.

Ensaio	GELNORM® Gel Timer - TC da Gel Instruments AG	Sunshine GEL TIME METER
1	17,1	12,1
2	18,5	12,8
3	18,5	12,6
4	18,8	13,4
5	18,9	13,2
6	17,3	-
7	18,8	-
8	18,6	-
9	19,4	-
10	19,7	-
11	18,2	-
12	18,0	-
13	18,0	-
14	18,8	-
15	18,3	-
Média	18,5	12,8
Desvio-padrão	0,7	0,5

A média para os 5 ensaios realizados no outro laboratório deu um valor de $12,8 \pm 0,5$ minutos.

O valor do Teste F foi de 1,83 e o do F_c de 5,87 e como tal, também se utilizou o Teste t para variâncias equivalentes. A estatística de teste para estes ensaios deu um valor de 16,65 e o valor da $ET (\alpha/2)$ é de 2,10, ou seja, H_0 não está na zona de aceitação. Através desta análise, também não se averigua uma igualdade entre os dados de ambos os laboratórios.

➤ Resina D

A Tabela 4.8 mostra os ensaios com os tempos, em minutos, medidos tanto no equipamento em análise, como os medidos no outro laboratório, relativos à resina D.

Tabela 4.8- *Gel Time* da resina D, realizados no equipamento em estudo e no outro equipamento.

Ensaio	GELNORM® Gel Timer - TC da Gel Instruments AG	Sunshine GEL TIME METER
1	20,3	16,5
2	19,9	17,1
3	20,0	16,3
4	20,5	16,9
5	20,1	16,3
6	20,0	-
7	20,5	-
8	20,8	-
9	22,6	-
10	22,5	-
11	20,3	-
12	21,5	-
13	21,8	-
14	20,4	-
15	20,2	-
Média	20,8	16,6
Desvio-padrão	0,9	0,4

A média para os 5 ensaios realizados no outro laboratório deu um valor de $16,6 \pm 0,4$ minutos.

O valor do Teste F foi de 6,16 e o valor crítico de 5,87. Neste caso, como o valor de F é superior ao F_c , o teste realizado foi o Teste t para variâncias diferentes. A estatística de teste para estes ensaios deu um valor de 14,59 e o valor da ET ($\alpha/2$) é de 2,11 e como tal, a hipótese nula não é verdadeira.

Num quadro geral, verificou-se, em termos estatísticos, que a média do *Gel Time* dos equipamentos é diferente. No entanto, isto não invalida o equipamento, porque a nível industrial, a diferença entre essas médias não é significativa e porque essa diferença segue um erro sistemático. Como se pôde verificar, em todas as resinas, os tempos de gelificação medidos no equipamento do outro laboratório são menores que os medidos no instrumento em estudo.

A fim de se perceber a razão deste facto, determinou-se tanto a viscosidade, como o pH das resinas usadas para ver se estas eram semelhantes às resinas medidas no outro laboratório. Verificou-se que não havia grande diferença, pelo que a razão do afastamento entre as médias não se deve ao facto das resinas usadas aqui não serem medidas assim que sintetizadas, como acontece no outro laboratório.

Verificou-se, então, que a razão da discrepância entre os resultados dos laboratórios podia estar relacionada com a mecânica de cada equipamento. O equipamento em estudo usa uma vareta muito fina com um movimento ascendente e descendente, que além de arrastar alguma resina, permite com que a resina perto da parede do tubo esteja a uma temperatura ligeiramente superior à do centro. Já o medidor situado no outro laboratório, usa uma vareta mais grossa que movimenta de forma giratória, tal faz homogeneizar melhor a resina e a temperatura dentro do tubo, causando uma maior eficiência na transferência de calor e, conseqüentemente, menores tempos de gelificação.

4.3 Resina Melamina-formaldeído

A fim de se analisar todo o portefólio de resinas que se determina o *Gel Time* no laboratório de qualidade da EuroResinas, resolveu-se avaliar também esta resina melamina-formaldeído, codificada por resina E.

4.3.1 Determinação do Gel Time para avaliação da precisão do equipamento

Tabela 4.9- Ensaios de Gel Time da resina E

Ensaio	Massa (g)	Gel Time (min)	Massa (g)	Gel Time (min)	Massa (g)	Gel Time (min)
1	5,01	48,2	7,50	49,4	10,04	48,0
2	5,03	48,0	7,52	47,9	10,01	50,7
3	5,02	49,1	7,54	48,3	10,03	49,5
4	4,99	48,0	7,53	51,4	10,04	50,7
5	5,04	47,4	7,49	49,7	10,03	51,0
Média	-	48,1	-	49	-	50
Desvio-padrão	-	0,6	-	1	-	1

Estes ensaios também foram realizados com o intuito de avaliar a média e o desvio-padrão deste tipo de resina, assim como analisar se estes estariam dentro da gama especificada pela própria empresa, que neste caso é de 30-60 minutos. Como se pode

verificar através da Tabela 4.9, nenhum dos ensaios se encontra fora da gama especificada pela empresa.

O valor médio do *Gel Time* para o conjunto de massas a 5 gramas foi de $48,1 \pm 0,6$ minutos. Para massas aproximadas a 7,5 gramas, a media foi de 49 ± 1 minutos. Para massas equivalentes a 10 gramas, a média foi de 50 ± 1 minutos. Estes desvios-padrão são valores razoáveis para este tipo de resina. Como tal, também para um tipo de resina melamina-formaldeído, o equipamento é adequado.

Depois de comparados os valores médios do *Gel Time* referentes às massas de 5 e 7,5 gramas, a estatística deste teste, deu um valor de -1,54. Para esse número de ensaios, o valor da ET ($\alpha/2$) é 2,078. Como tal, a hipótese nula (H_0) é verdadeira e por isso não há diferença significativa entre as médias.

Relativamente à comparação das massas aproximadas a 5 e 10 gramas, a estatística de teste foi de -2,48, pelo que, também se demonstrou que as médias não variam de forma significativa.

4.3.1 Comparação com valores obtidos no equipamento Sunshine GEL TIME METER

Para a determinação da estatística de teste e posterior comparação das médias dos resultados obtidos neste laboratório e no outro, construiu-se a Tabela 4.10. Esta mostra 5 ensaios, a 5 gramas, com os tempos, em minutos, medidos tanto no equipamento em análise, como os medidos no outro laboratório.

Tabela 4.10- *Gel Time* da resina E, realizados no equipamento em estudo e no outro equipamento.

Ensaio	GELNORM® Gel Timer - TC da Gel Instruments AG	Sunshine GEL TIME METER
1	48,2	46,3
2	48,0	44,7
3	49,1	49,2
4	48,0	49,0
5	47,4	49,0
Média	48,1	48
Desvio-padrão	0,6	2

A média dos ensaios do equipamento situado no outro laboratório deu um valor de 48 ± 2 minutos.

Como se tratam de métodos diferentes, houve a necessidade de se calcular o Teste F para avaliar as variâncias dos resultados dos equipamentos. O valor do Teste F foi de

10,96 e o Fc possui um valor de 6,39, pelo que, o teste utilizado foi o Teste t para variâncias diferentes. A ET desta comparação deu um valor de $-0,53$ e o valor da ET ($\alpha/2$) é de 2,78, ou seja, a H_0 neste caso é verdadeira. Com isto conclui-se que, diferente das resinas fenol-formaldeído, as médias do *Gel Time* dos diferentes equipamentos, referente à resina melamina-formaldeído, são estatisticamente iguais.

4.3.2 Curva de catálise

A resina E estudada é usada na produção de termolaminados e na fase de prensagem, é essencial que o *Gel Time* esteja ente 4-5 minutos, porque se não estiver a resina não fica bem curada. Após a prensagem do papel impregnado, o termolaminado passa por uma série de avaliações, tal como água em ebulição, calor seco, entre outros. Se o tempo de cura não estiver correto, a resina não fica bem reticulada e o termolaminado não passa nessa avaliação e como tal, não pode ser vendido ao cliente. Assim sendo, a determinação da quantidade do catalisador, substância que acelera a velocidade da reação sem ser consumida no processo, que está em função desta característica, é fundamental. Na Figura 4.1 apresenta-se a curva de catálise da resina E, determinada nos diferentes equipamentos.

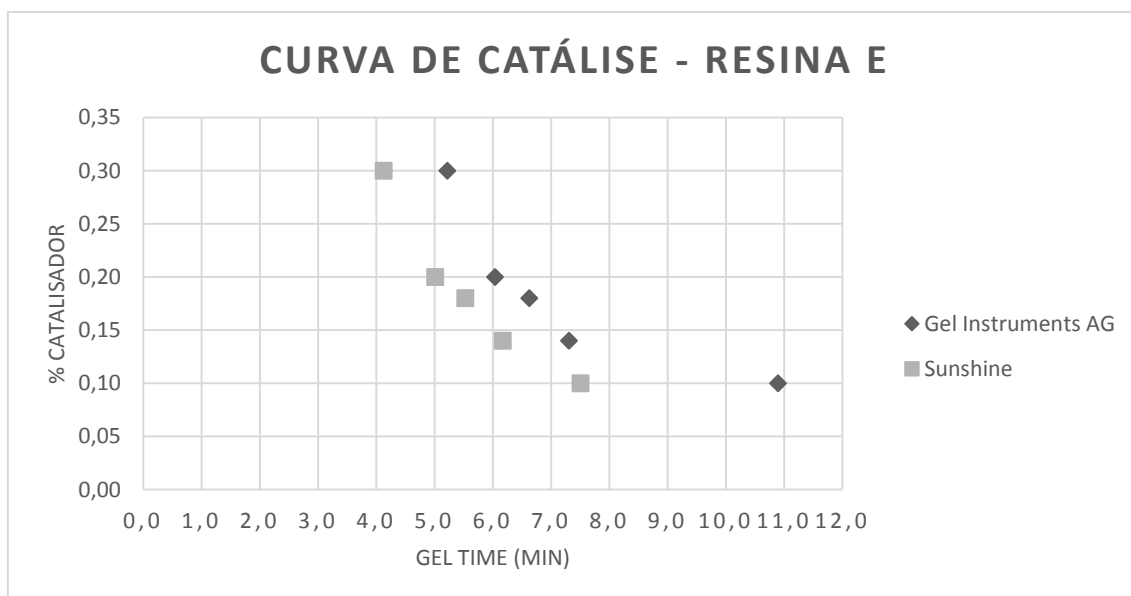


Figura 4.1- Curva de catálise da resina E.

Como se pode verificar, à medida que se aumenta a quantidade de catalisador, o tempo de gelificação diminui, o que era de se esperar porque o efeito do catalisador é justamente acelerar a cura da resina e assim diminuir o tempo em que esta gelifica. Isto

acontece porque o catalisador diminui o pH do meio e a cura desta resina se dá mais rapidamente em meio ácido. Também é demonstrado que, a curva obtida através do equipamento em estudo segue a mesma tendência que a curva obtida pelo método do outro laboratório. Em cada ponto, o tempo medido pelo equipamento deste laboratório (GELNORM® Gel Timer - TC da Gel Instruments AG) é ligeiramente superior.

Pode-se concluir que, quando o *Gel Time* é medido no equipamento da marca Sunshine, a quantidade de catalisador deve estar entre 0,20 - 0,30%. Se a análise fosse feita no equipamento da marca Gel Instruments AG, seria necessário testar mais quantidades de catalisador, para se chegar a uma conclusão, mas com certeza não seria muito diferente da quantidade determinada no outro equipamento.

4.4 Resina Ureia- formaldeído

A resina ureia-formaldeído não se comportou como o esperado. O limite máximo de *Gel Time* que esta poderia ter era de 30 minutos, no entanto, o equipamento não foi capaz de determinar o tempo de gelificação desta resina, até esse momento. Como tal, decidiu-se fazer vários ensaios com diferentes massas e observar o comportamento da resina ao fim de 30 minutos e de 1 hora. O seguinte foi verificado:

- Para as massas de 2,5; 3,5 e 5 gramas: depois dos 30 minutos, havia dentro do tubo alguma resina já curada (normalmente nas paredes) e espaços sem resina. A vareta movimentava nesses espaços e por esse motivo o equipamento não detetava quando o *Gel Time* era atingido. Depois de mais 30 min, tinha mais resina curada e ainda espaços vazios, onde ainda se movimentava a vareta. Num dos casos, depois de aproximadamente 1h, o equipamento detetou o ponto de gelificação, tal aconteceu porque o movimento da vareta fez com que ela encostasse na parte do tubo onde havia resina curada, oferecendo resistência a esse movimento.

- Para as massas de 7,5, 10 e 15 gramas, nos primeiros 30 minutos, a resina reagiu de forma diferente. Ao tirar-se o tubo para fora, foi possível observar que havia partes do tubo com resina gelificada e partes do tubo com resina ainda líquida. Se o equipamento fosse capaz de misturar esse tipo de resina, apesar desta ainda não ter curado, mas apenas gelificado, provavelmente ele detetaria o ponto de gelificação. Depois de mais 30 min o aspeto era o mesmo das outras massas, ou seja, partes do tubo com resina totalmente curada e partes com espaços vazios, onde movimentava a vareta.

Verificou-se, então, que este equipamento não é adequado para se medir uma resina deste tipo. Como já referido, a vareta do equipamento em estudo apenas arrasta a

resina para baixo e para cima, não tendo a capacidade de misturá-la devidamente e tal é mais notável numa resina ureia-formaldeído. Possivelmente, em todos casos, o *Gel Time* até poderia ter sido atingido antes dos 30 minutos se o equipamento fosse capaz de gelificar toda a resina ao mesmo tempo. Já o equipamento situado no outro laboratório tem o potencial de deixar a resina homogeneizada, gelificando e curando-a toda ao mesmo tempo, pois quando a vareta gira, ela movimenta também a resina e como tal, lá é possível a determinação do tempo de gelificação de uma resina UF.

5. Conclusão

A principal conclusão foi a verificação da repetibilidade entre os vários ensaios, tanto das quatro resinas fenol-formaldeído (A, B, C e D), como da melamina-formaldeído (E).

Demostrou-se que a massa das amostras utilizadas não influencia os resultados obtidos, pelo que, para determinações futuras de *Gel Time* neste equipamento, sugere-se que se use uma massa de 5 gramas.

Relativamente à determinação do *Gel Time* para avaliação da repetibilidade do equipamento, para as massas aproximadas a 5 gramas:

Na resina tipo A, a média do *Gel Time* foi de $14,4 \pm 0,6$ minutos. Já para a resina B foi de $17,9 \pm 0,9$ minutos. Relativamente à resina C, obteve-se um valor de $18,5 \pm 0,7$ minutos. Para a resina D a média foi de $20,8 \pm 0,9$ minutos. Quanto à resina E, a média obtida foi de 49 ± 1 minutos.

Em relação à resina F, concluiu-se se este equipamento não é o adequado para a determinação desta característica numa resina ureia-formaldeído.

A comparação de resultados entre laboratórios revelou que, nas resinas fenol-formaldeído, as médias do *Gel Time* dos equipamentos são estatisticamente diferentes. Quanto à resina melamina-formaldeído, verificou-se que as médias dos diferentes equipamentos são estatisticamente iguais.

Relativamente à curva de catálise da resina E, concluiu-se que, quando o *Gel Time* é medido no outro equipamento, a quantidade de catalisador que deve ser usada na produção de termolaminados deve estar entre 0,20 - 0,30 %. Nada se pode afirmar com a curva de catálise realizada através do equipamento em estudo, a não ser que segue a mesma tendência e que obterá uma quantidade de catalisador na mesma ordem de grandeza que a obtida no outro equipamento.

5.1 Trabalhos futuros

Uma vez que não é possível a determinação do *Gel Time* de uma resina ureia-formaldeído neste equipamento, sugere-se que se faça, para este tipo de resina, testes de reatividade.

Estes testes têm a capacidade de determinar tanto a reatividade (tempo em que a resina começa a reagir), como o ponto de gelificação. Segue-se a explicação do procedimento destes testes.

Primeiramente, pesa-se cerca de 100 g de amostra (que deve ser previamente diluída a 50 % de sólidos) para um gobelé. Adiciona-se uma dada quantidade de catalisador e agita-se. De seguida, para cada amostra, faz-se duas determinações (em resinas para expedição). Transfere-se 0,250 ml de solução para o fundo de um tubo de ensaio sem deixar escorrer pelas paredes. Mergulha-se o tubo em banho-maria a 100 °C, iniciando a contagem do tempo. Agita-se continuamente com uma vareta de vidro até que a mistura gelifique. Por fim, desliga-se o cronómetro no momento em que se visualiza uma gelificação e regista-se o tempo decorrido desde a introdução do tubo no banho até à gelificação.

Bibliografia

- [1] M. B. N. M. e Vasconcelos, “Dissipação e acumulação de calor em termolaminados de alta pressão .” FEUP , Porto , p. VI, 68 f.–VI, 68 f. SO – Versão final, 2013.
- [2] N. T. N. de Paiva, “Desenvolvimento de uma resina ureia-formaldeído de baixa emissão de formaldeído fortificada com melamina .” [s. n.] , Porto , p. VI, 54 p.–VI, 54 p., 2010.
- [3] J. M. B. Gaspar, “Estudo da cura e do comportamento reológico de sistemas poliméricos altamente reforçados em estereolitografia,” 2006.
- [4] *Phenolic Resins: A Century of Progress*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [5] A. Knop and L. A. Pilato, *Phenolic Resins*, 1st ed. Springer Berlin Heidelberg, 1985.
- [6] S. Ullah, M. A. Bustam, F. Ahmad, M. Nadeem, M. Y. Naz, M. Sagir, and A. M. Shariff, “Synthesis and characterization of melamine formaldehyde resins for decorative paper applications,” *J. Chinese Chem. Soc.*, vol. 62, no. 2, pp. 182–190, 2015.
- [7] A. Conner, “Urea-formaldehyde adhesive resins,” *Polym. Mater. Encycl.*, pp. 1–8, 1996.
- [8] “Phenol-formaldehyde resin.,” *Encycl. Br.*, 2014.
- [9] D. J. Merline, S. Vukusic, and A. A. Abdala, “Melamine formaldehyde: curing studies and reaction mechanism,” *Polym. J.*, vol. 45, no. 4, pp. 413–419, 2012.
- [10] A. Cadenato, J. M. Salla, X. Ramis, J. M. Morancho, L. M. Marroyo, and J. L. Martin, “Determination of gel and vitrification times of thermoset curing process by means of TMA, DMTA and DSC techniques,” *J. Therm. Anal.*, vol. 49, no. 1, pp. 269–279, 1997.
- [11] M. Popović, M. Djiporović-Momčilović, M. Šernek, J. Popović, and I. Gavrilović-Gša, “The influence of wood extracts on the rheological properties of ureia-formaldehyde adhesive during cure.,” *Pro Ligno*, vol. 9, no. 4, pp. 126–132, Dec. 2013.
- [12] J. Weissensteiner and M. C. Barbu, “Pro ligno,” vol. 9, no. prEN 16351, pp. 69–73, 2013.
- [13] C. Xing, S. Y. Zhang, J. Deng, and S. Wang, “Urea–formaldehyde-resin gel time as affected by the pH value, solid content, and catalyst,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 103, no. 3, pp. 1566–1569, Feb. 2007.
- [14] P. Valderrama, “Avaliação de figuras de mérito em calibração multivariada na determinação de parâmetros de controle de qualidade em indústria alcooleira por espectroscopia,” *Campinas: UNICAMP*, p. 128, 2005.
- [15] R. M. C. Guimarães and J. A. S. P. Cabral, “Estatística ,” vol. 2.^a ed . Verlag Dashöfer , Lisboa , p. XVI, 455 p.–XVI, 455 p.
- [16] J. M. Miller and J. C. Miller, *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. 2010.

