

Produção de adesivos de poliuretano para aglomerados de madeira

Ruben Castelo Martins Bidima

Dissertação para a obtenção do grau de mestre em

Engenharia química

Orientadores: Dr. Rui Miguel Galhano dos Santos Lopes, CERENA

Dra. Ana Filipa Russo de Albuquerque Cristino, CQE

Júri:

Presidente: Dr. Francisco Manuel Da Silva Lemos, DEQ-IST

Orientador: Dr. Rui Miguel Galhano dos Santos Lopes, CERENA

Vogal: Dra. Ana Clara Lopes Marques, DEQ-IST

Outubro 2022

Agradecimentos

Aos meus orientadores Dr. Rui Galhano dos Santos e Dra. Ana Cristino pelo apoio prestado em todas as fases do trabalho.

Ao Sandro, pela disponibilidade para a síntese dos polióis e ao David pela ajuda em questões técnicas do laboratório.

Ao Diogo, pela disponibilidade para o FTIR, TGA e todo apoio prestado.

Aos amigos e família.

Resumo

Os adesivos de poliuretano, são materiais muito apreciados pelas suas propriedades tais como: excelente adesão, flexibilidade, alta resistência coesiva e elevadas velocidades de cura. São utilizados maioritariamente na indústria de construção civil, indústria automóvel e na indústria elétrica.

Este trabalho teve como objetivo principal, o desenvolvimento de adesivos de poliuretano, a partir de polióis sustentáveis. Inicialmente, produziu-se um monoglicerídeo, a partir de óleo vegetal e glicerol, usando hidróxido de sódio como catalisador. A segunda parte do trabalho, consistiu em preparar três polióis, a partir de três compostos: o pentaeritritol, dipentaeritritol e o monoglicerídeo. Seguidamente, cada composto, reagiu consecutivamente com ácido esteárico e ácido dimérico de *TOFA (Tail oil fatty acid)*, dando assim origem ao poliól final, de alto peso molecular. A reação foi monitorizada através da determinação do valor ácido do produto.

A terceira parte do trabalho, consistiu na preparação do adesivo, juntando o poliól com o isocianato (diisocianato de hexametileno polimérico). Esta reação (a formação do poliuretano) é promovida, pela reação entre os grupos livres (OH) do poliól e os grupos (NCO) presentes no isocianato.

Foram desenvolvidas, diferentes formulações de adesivo, de modo a encontrar a que pudesse originar painéis de aglomerados com melhor desempenho. Estes painéis, foram produzidos com partículas de madeira, e consistem em três camadas: uma interna e duas externas. De todos os painéis produzidos, apenas alguns que apresentavam uma boa resistência aparente, foram selecionados, para testes de inchamento em água. Também foi avaliado a espessura média dos painéis, a densidade e a uniformidade destes.

A realização do trabalho, permitiu concluir que, os polióis obtidos a partir de pentaeritritol e dipentaeritritol, possuem um elevado potencial para a produção de adesivos de poliuretano, para aplicações em aglomerados de madeira.

Palavras-chaves: Poliól, Poliuretano, Adesivo, aglomerados , sustentável.

Abstract

Polyurethane adhesives are materials appreciated for their properties such as: excellent adhesion, high cohesive strength, and high curing speeds. They are mainly used in the construction industry, automotive industry, and electrical industry.

This work had as main objective the preparation of polyurethane adhesives, from sustainable polyols. Initially, a monoglyceride was produced, from vegetable oil and glycerol, using sodium hydroxide as a catalyst. The second part of the work consisted in preparing three polyols, from three compounds: pentaerythritol, dipentaerythritol and monoglyceride. Then, each compound reacted consecutively with stearic acid and dimeric acid of TOFA (Tail oil fatty acid), thus originating the final, high molecular weight polyol. The reaction was monitored by determining the acid value of the product.

The third part of the work consisted in the preparation of the adhesive, joining the polyol with isocyanate (hexamethylene diisocyanate polymer). This reaction (the formation of polyurethane) is promoted by the reaction between the free groups (OH) of the polyol and the groups (NCO) present in the isocyanate.

Different adhesive formulations were developed to find the one that could originate particleboards with excellent performance. These panels were produced with wood particles and consist of three layers: one inner and two outers. Of all panels produced, only a few that presented a good apparent resistance were selected for swelling tests. It was also evaluated the average thickness of each particleboard, density, and their uniformity.

This study allowed us, to conclude that the polyols obtained from pentaerythritol and dipentaerythritol, have a high potential to produce polyurethane adhesives, for applications in particleboards.

Keywords: Polyols, Polyurethane, Adhesives, Particleboards, sustainable.

Índice

Agradecimentos	3
Resumo	4
Abstract.....	5
Índice de Figuras	8
Índice de Tabelas.....	10
Lista de Símbolos.....	11
Estrutura da dissertação.....	12
1 Introdução	13
1.1 <i>Contexto e enquadramento geral.....</i>	<i>13</i>
1.2 <i>Tipos e mercado dos adesivos.....</i>	<i>14</i>
1.2.1 Formaldeído.....	16
1.2.2 Fenol-Formaldeído (PF).....	17
1.2.3 Ureia-Formaldeído (UF).....	17
1.2.4 Melamina-formaldeído (MF).....	18
1.2.5 Melamina-ureia-formaldeído (MUF).....	19
1.2.6 Isocianatos.....	19
1.2.7 Poliuretanos.....	22
1.3 <i>Monoglicerídeo</i>	<i>29</i>
1.4 <i>Pentaeritritol e Dipentaeritritol</i>	<i>31</i>
1.5 <i>Ácido esteárico e Ácido dimérico de TOFA.....</i>	<i>32</i>
1.6 <i>Painéis de madeira.....</i>	<i>33</i>
Aglomerado	35
Contraplacado	38
MDF	40
OSB	41
2 Parte Experimental.....	44
2.1 <i>Equipamentos e reagentes</i>	<i>45</i>
2.2 <i>Procedimento experimental</i>	<i>45</i>
2.2.1 <i>Produção de polióis</i>	<i>46</i>
2.2.2 <i>Produção de aglomerados de madeira</i>	<i>51</i>
3 Resultados e Discussão.....	55
3.1 <i>Caracterização de polióis</i>	<i>55</i>
3.1.1 <i>Valor ácido (VA)</i>	<i>55</i>
3.1.2 <i>Peso molecular</i>	<i>57</i>
3.1.3 <i>FTIR-ATR.....</i>	<i>58</i>
3.1.4 <i>TGA.....</i>	<i>63</i>
3.2 <i>Caracterização de aglomerados de madeira.....</i>	<i>65</i>
3.2.1 <i>Testes de inchamento em água</i>	<i>65</i>
3.2.2 <i>Resistência aparente dos aglomerados de madeira</i>	<i>66</i>
3.2.3 <i>Avaliação da uniformidade e da espessura dos aglomerados de madeira.....</i>	<i>70</i>
3.2.4 <i>Densidade dos aglomerados de madeira</i>	<i>71</i>

4	Conclusões.....	72
4.1	<i>Limitações e trabalho futuro</i>	<i>73</i>
5	Referências	74
6	Anexos	80
6.1	<i>Tabela de especificações para aglomerado de madeira.....</i>	<i>80</i>
6.2	<i>Formulação dos aglomerados de madeira não submetidos a teste de inchamento.....</i>	<i>80</i>
6.3	<i>Desvio padrão e média da espessura inicial dos aglomerados de madeira.....</i>	<i>83</i>
6.4	<i>Dados para o cálculo de inchamento dos aglomerados de madeira.....</i>	<i>85</i>

Índice de Figuras

FIGURA 1 CONSUMO MUNDIAL DE ADESIVOS POR TECNOLOGIA EM 2019 [9].....	15
FIGURA 2 PROCURA MUNDIAL DE ADESIVOS POR INDÚSTRIA EM 2020 [12].....	15
FIGURA 3 CONSUMO MUNDIAL DE FORMALDEÍDO EM 2019 [19].....	16
FIGURA 4 CONSUMO MUNDIAL DE UF POR APLICAÇÃO EM 2020 [28].....	18
FIGURA 5 APLICAÇÕES DE ADESIVOS DE MF.....	18
FIGURA 6 REAÇÃO GERAL DE FOSGENAÇÃO.....	19
FIGURA 7 ESTRUTURAS DE RESSONÂNCIA DE ISOCIANATO.....	20
FIGURA 8 COMPOSIÇÃO DO MDI POLIMÉRICO (PMDI).....	20
FIGURA 9 FORMAÇÃO DE MDI.....	21
FIGURA 10 REAÇÃO DO ISOCIANATO COM A ÁGUA [37].....	22
FIGURA 11 FORMAÇÃO DE PRÉ-POLIMERO DE URETANO [38].....	22
FIGURA 12 MECANISMO DE ADESÃO DE UM PRÉ-POLIMERO A UM SUBSTRATO [38].....	23
FIGURA 13 SÍNTESE DE POLIURETANO DE DOIS COMPONENTES [42].....	23
FIGURA 14 CONSUMO GLOBAL DE ADESIVOS DE POLIURETANO DE ACORDO COM A FORMULAÇÃO [43].....	24
FIGURA 15 RECEITA (%) DE ADESIVOS DE POLIURETANOS POR INDÚSTRIA NA EUROPA EM 2019 [40].....	24
FIGURA 16 ESTRUTURA QUÍMICA DO POLIURETANO.....	25
FIGURA 17 ESTRUTURA DE RESSONÂNCIA DO ISOCIANATO [32].....	25
FIGURA 18 REAÇÃO DO ISOCIANATO COM ÁLCOOL REAÇÃO DO ISOCIANATO COM ÁLCOOL.....	25
FIGURA 19 REAÇÃO DO ISOCIANATO COM A ÁGUA.....	26
FIGURA 20 REAÇÃO DO ISOCIANATO COM A AMINA.....	26
FIGURA 21 REAÇÃO DO ISOCIANATO COM A UREIA.....	26
FIGURA 22 REAÇÃO DO ISOCIANATO COM O URETANO [10].....	26
FIGURA 23 ESTRUTURA DO TDI [42].....	27
FIGURA 24 CONSUMO GLOBAL DE ISOCIANATOS NA SÍNTESE DE ADESIVOS DE POLIURETANOS [10].....	27
FIGURA 25 POLÍOIS USADOS NA FORMULAÇÃO DE ADESIVOS DE POLIURETANO [10].....	28
FIGURA 26 ESTRUTURAS DE 1-MONOGLICERÍDEO E 2-MONOGLICERÍDEO [44].....	30
FIGURA 27 GLICERÓLISE DE ÓLEO VEGETAL CATALISADA POR UMA BASE (NAOH) [47].....	30
FIGURA 28 SÍNTESE DE MONOGLICERÍDEOS VIA GLICERÓLISE DE FAME E REAÇÕES CONSECUTIVAS A DIGLICERÍDEOS E TRIGLICERÍDEOS [45].....	31
FIGURA 29 REAÇÃO PRODUÇÃO DO PENTAERITRITOL [49].....	31
FIGURA 30 ESTRUTURA DO DIPENTAERITRITOL [49].....	32
FIGURA 31 ESTRUTURA DO ÁCIDO ESTEÁRICO.....	32
FIGURA 32 ESTRUTURA DO ÁCIDO DIMÉRICO [52].....	33
FIGURA 33 CLASSIFICAÇÃO DE PAINÉIS DE MADEIRA [54].....	34
FIGURA 34 APLICAÇÕES GLOBAL DE PAINÉIS DE MADEIRA [2].....	34
FIGURA 35 PRODUÇÃO DE PAINÉIS DE MADEIRA NA EUROPA EM 2018.....	35
FIGURA 36 APLICAÇÕES DE AGLOMERADOS NA EUROPA EM 2019.....	36
FIGURA 37 ILUSTRAÇÃO DA DIREÇÃO DOS GRÃOS DAS CAMADAS DO COMPENSADO [21].....	38
FIGURA 38 APLICAÇÕES DE COMPENSADOS PRODUZIDOS NA EUROPA EM 2018 [24].....	39
FIGURA 39 APLICAÇÕES DE PAINÉIS MDF NA EUROPA EM 2020 [63].....	40
FIGURA 40 ORIENTAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE MADEIRA EM CADA CAMADA NO OSB [65].....	42
FIGURA 41 PRODUÇÃO DOS DIFERENTES GRAUS DE OSB NA EUROPA EM 2019 [67].....	43
FIGURA 42 APLICAÇÕES DE PAINÉIS OSB NA EUROPA EM 2019 [66].....	43
FIGURA 43 DIAGRAMA ILUSTRATIVO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE AGLOMERADOS DE MADEIRA.....	45
FIGURA 44 MONTAGEM PARA A PRODUÇÃO DO MONOGLICERÍDEO [68].....	46
FIGURA 45 MONTAGEM PARA A PRODUÇÃO DO POLIÓL 1.....	47
FIGURA 46 FTIR-ATR PERKINELMER SPECTRUM TWO.....	50
FIGURA 47 TGA HITACHI STA7200.....	50
FIGURA 48 MOLDE PARA A PRODUÇÃO DOS AGLOMERADOS DE MADEIRA.....	51
FIGURA 49 PRENSA USADA PARA A PRODUÇÃO DOS AGLOMERADOS DE MADEIRA.....	52
FIGURA 50 ILUSTRAÇÃO DOS PONTOS USADOS PARA MEDIR A ESPESSURA.....	52
FIGURA 51 BANHO USADO PARA OS TESTES DE INCHAMENTO EM ESPESSURA.....	53
FIGURA 52 EVOLUÇÃO DO VALOR ÁCIDO DO POLIÓL 3.....	55
FIGURA 53 EVOLUÇÃO DO VALOR ÁCIDO DO POLIÓL 1.1.....	56

FIGURA 54	EVOLUÇÃO DO VALOR ÁCIDO DO POLIÓL 1.1.....	56
FIGURA 55	EVOLUÇÃO DO VALOR ÁCIDO DO POLIÓL 2.	57
FIGURA 56	EVOLUÇÃO DO VALOR ÁCIDO DO POLIÓL 2.2.	57
FIGURA 57	COMPARAÇÃO DOS ESPECTROS FTIR-ATR DO MONOGLICERIDEO PRODUZIDO NESTE TRABALHO E DISPONÍVEL NO LABORATÓRIO.....	58
FIGURA 58	COMPARAÇÃO DOS ESPETROS FTIR-ATR DO MONOGLICÉRÍDEO E DO POLIÓL 3.....	59
FIGURA 59	COMPARAÇÃO DO ESPETRO FTIR DO POLIÓL3 COM ÁCIDO DIMÉRICO DE TOFA.	59
FIGURA 60	ESPETRO DE FTIR-ATR DO POLIÓL 1.....	60
FIGURA 61	COMPARAÇÃO DOS ESPETROS DE FTIR-ATR DO POLIÓL 1 E DO POLIÓL 1.1.....	60
FIGURA 62	ESPETRO DE FTIR-ATR DO POLIÓL 2	61
FIGURA 63	COMPARAÇÃO DOS ESPETROS DE FTIR-ATR DO POLIÓL 2 E DO POLIÓL 2.2.....	62
FIGURA 64	COMPARAÇÃO DOS ESPETROS DE FTIR-ATR DO POLIÓL 1 E DO POLIÓL 2.	62
FIGURA 65	CURVAS TG E DTG DO POLIÓL 3.....	63
FIGURA 66	CURVAS TG E DTG DO POLIÓL 1.1.	64
FIGURA 67	CURVAS TG E DTG DO POLIÓL 2.2.	64
FIGURA 68	AGLOMERADO PRODUZIDO A PARTIR DO POLIÓL 3.....	71
FIGURA 71	TABELA DE ESPECIFICAÇÕES PARA AGLOMERADO DE MADEIRA.....	80

Índice de Tabelas

TABELA 1 CATALISADORES MAIS USADOS PARA PRODUZIR ADESIVOS DE POLIURETANOS[43].	29
TABELA 3 TIPOS DE AGLOMERADOS FABRICADOS NA EUROPA DE ACORDO COM A NORMA EN 312 [60].	38
TABELA 4 TIPOS DE MDF PRODUZIDOS NA EUROPA DE ACORDO STANDARD EN 622-5 [64].	41
TABELA 5 GRAUS DE OSB FABRICADOS NA EUROPA DE ACORDO COM STANDARD EN 300 [66].	42
TABELA 6 DESIGNAÇÃO DOS POLIÓIS OBTIDOS.	44
TABELA 7 TABELA DOS REAGENTES E FORNECEDORES.	45
TABELA 8 CONDIÇÕES USADAS PARA A PRODUÇÃO DOS AGLOMERADOS DE MADEIRA.	51
TABELA 9 PESO MOLECULAR DOS POLIÓIS OBTIDOS TENDO EM CONTA A FÓRMULA QUÍMICA.	58
TABELA 10 RESULTADOS DO TESTE DE INCHAMENTO DOS AGLOMERADOS DE MADEIRA.	65
TABELA 11 RESISTÊNCIA APARENTE, MEDIA DA ESPESSURA, DESVIO PADRÃO E DENSIDADE DOS AGLOMERADOS DE MADEIRA.	67
TABELA 12 FORMULAÇÃO DOS AGLOMERADOS NÃO SUBMETIDOS A TESTES DE INCHAMENTO.	80
TABELA 13 DESVIO PADRÃO E MEDIA DA ESPESSURA INICIAL DOS AGLOMERADOS DE MADEIRA	83
TABELA 14 ESPESSURA INICIAL DAS AMOSTRAS DE AGLOMERADOS DE MADEIRA ANTES DO TESTE DE INCHAMENTO EM ÁGUA	85
TABELA 15 ESPESSURA FINAL DAS AMOSTRAS DE AGLOMERADOS DE MADEIRA DEPOIS DO TESTE DE INCHAMENTO EM ÁGUA.	86

Lista de abreviaturas

FTIR - Fourier-transform infrared

TGA – Termogravimetric analysis

m – Massa

A – Area

V - Volume

E – Espessura

TDI – Tolueno diisocianato

MDI - Metileno difenil Diisocianato

pMDI – Metileno difenil isocianato polimérico

DABCO - 1,4-diazabicyclo [2,2,2] octano

PF – Fenol formaldeído

UF – Ureia formaldeído

MF – Melamina formaldeído

MUF -Melamina ureia formaldeído

FAME- Esteres metílicos de ácido gordo

TOFA – Tall oil fatty acid

MDF – Medium density fiberboard

OSB – Oriented strandboard

VA – Valor ácido

Estrutura da dissertação

Esta dissertação encontra-se dividida em quatro capítulos. No primeiro capítulo apresentam-se: o contexto e o enquadramento geral de adesivos mais comuns na indústria de madeira e derivados, o mercado e os tipos de adesivos atualmente utilizados na indústria de painéis de madeira, as matérias-primas usadas para a preparação dos polióis, e por último os tipos e mercado de painéis de madeira.

No segundo capítulo, encontram-se todos os equipamentos e reagentes utilizados para a realização do trabalho, assim como todas as etapas do procedimento experimental, desde a produção dos polióis e dos adesivos até a produção dos aglomerados. Também se descreve todos os métodos de caracterização dos polióis utilizados, bem como os diferentes testes feitos aos aglomerados de madeira.

No terceiro capítulo, apresenta-se a discussão dos resultados obtidos. No quarto capítulo, são apresentadas as conclusões, as limitações do presente trabalho e propostas para trabalhos futuros.

1 Introdução

1.1 Contexto e enquadramento geral

Nos últimos anos, tem havido um esforço crescente na indústria de madeira e derivados, de modo a melhorar a sustentabilidade dos processos e produtos. Isso se deve por um lado, à consciência ambiental dos consumidores, às regulamentações mais rígidas e, por outro lado, à volatilidade dos preços do petróleo.

Os adesivos desempenham um papel central na produção de painéis de madeira, sendo que a qualidade, assim como as propriedades destes são determinadas principalmente pelo tipo e qualidade do adesivo[1]. Em termo de aplicações, os painéis de madeira são maioritariamente usados na indústria de mobiliário e da construção civil [2].

A indústria de painéis de madeira, usa quase exclusivamente adesivos termoendurecíveis petroquímicos, estes são principalmente baseados na reação de formaldeído com ureia, melamina e fenol. As resinas de formaldeído são muito utilizadas na indústria de painéis de madeira, particularmente por razões econômicas e pelas suas propriedades únicas. No entanto, a utilização destes tipos de resinas apresenta algumas desvantagens consideráveis, tais como emissões de partículas voláteis como por exemplo de formaldeído, conhecido por ser um composto cancerígeno, presente na formulação do adesivo e à forte dependência de um recurso escasso como o petróleo.

Os métodos mais usados na indústria de painéis, para reduzir as emissões de formaldeído, consistem em reduzir a quantidade de formaldeído livre na formulação do adesivo ou usar aditivos que atuam como eliminadores de formaldeído, tais como ureia e amônia ou alguns compostos naturais, como taninos[3].

Outra alternativa são as resinas de isocianato, como por exemplo metileno difenil diisocianato polimérico (pMDI). Os painéis resultantes, normalmente apresentam melhores propriedades mecânicas (por exemplo, rigidez) e físicas (resistência à humidade). Contudo, estes adesivos são produzidos a partir de fosgênio que é um composto tóxico, e aminas que são derivados de petróleo, portanto, exceto para menores quantidades de adesivo, estas alternativas não oferecem benefícios claros, no que diz respeito à sustentabilidade ou ao ambiente.

Um outro adesivo, muito importante no mercado atual, é o adesivo de poliuretano. Este polímero termoplástico, geralmente é preparado pela reação de isocianato com dióis ou polióis, na presença de um catalisador, um extensor de cadeia ou outros aditivos. Os adesivos de poliuretano têm sido amplamente utilizados para unir diferentes substratos, como madeira, vidro, plástico e cerâmica, devido à sua boa molhabilidade nas superfícies dos substratos, elevada força de adesão e boa resistência química. No entanto, uma vez que as matérias-primas, nomeadamente os isocianatos e os polióis, são geralmente derivados de petróleo, estes adesivos, não são sustentáveis, e representam uma ameaça para o ambiente [4].

O desafio atual, para os centros de I&D a nível mundial, consiste em substituir os compostos derivados do petróleo por compostos naturais, de modo a sintetizar adesivos mais sustentáveis e amigos do ambiente. Neste sentido, os adesivos de poliuretanos podem ser produzidos, a partir de polióis de origem natural, preparados a partir de monoglicerídeo, pentaeritritol e dipentaeritritol com ácidos gordos de origem vegetal (ácido esteárico e ácido dimerico de *TOFA*), como é o caso neste trabalho.

Em suma, adesivos sustentáveis de poliuretano, devem ser capazes de resolver os problemas associados ao uso de adesivos petroquímicos. Por outro lado, devem ser produzidos a baixo custo e o seu desempenho deve ser igual ou superior aos adesivos petroquímicos.

1.2 Tipos e mercado dos adesivos

O mercado global de adesivos, foi estimado a um valor de 58,35 bilhões USD em 2020 [5]. A região da Ásia-Pacífico, deteve uma quota de mercado de 47%, sendo o maior mercado de adesivos, seguido pela América do Norte com 24% e por fim pela Europa e a África [5].

Os adesivos são substâncias sociais, uma vez que podem ser encontrados em muitos objetos do nosso dia a dia [6]. Um adesivo pode ser definido simplesmente, como um material que é aplicado às superfícies dos artigos(objetos) para uni-los [7].

Existem muitos adesivos no mercado e a seleção do mais adequado, é feita tendo em conta a natureza do substrato, dos requisitos de desempenho pretendido e do processo de aplicação do adesivo [7].

Uma das características importantes dos adesivos, em comparação aos outros métodos de união de substratos, é que permitem obter um produto final mais leve, permitindo a sua utilização na indústria automóvel por exemplo, onde os adesivos são cada vez mais usados para unir materiais diferentes (como aço, alumínio, polímeros) de modo a reduzir o peso das carrocerias dos carros e consequentemente reduzir o consumo de combustível destes [7][8].

Os adesivos podem ser classificados em termo da tecnologia usada para a sua formulação. Existem principalmente 5 tecnologias utilizadas para a formulação de adesivos: Emulsões em água, *hot-melt* (fusão à quente), à base de solvente, sólidos reativos e polímeros naturais [9].

Actualmente devido a questões ambientais, o uso de adesivos à base de água, cresceu consideravelmente, uma vez que estes substituíram os adesivos típicos, à base de solvente em várias áreas de aplicação. A particularidade destes adesivos aquosos, é que não emitem compostos orgânicos voláteis (COV) e não são inflamáveis. Como podemos ver na figura 1, os adesivos à base de água e *hot melt* são os mais usados a nível industrial [9], [10].

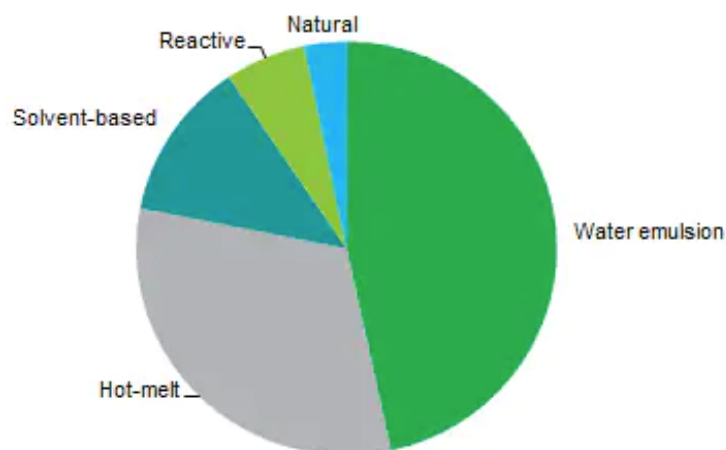


Figura 1 Consumo mundial de adesivos por tecnologia em 2019 [9]

O maior mercado dos adesivos é representado pela indústria de construção civil, papel e embalagem, e de transformação de madeira, como podemos ver na figura 2 [9], [11].

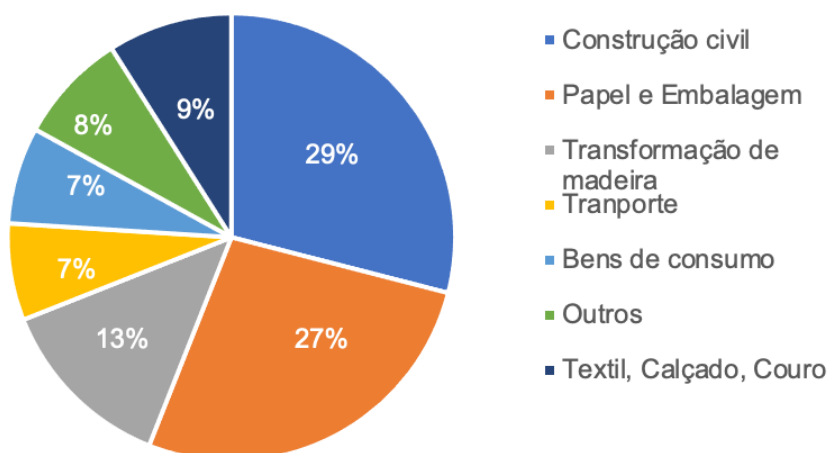


Figura 2 Procura mundial de adesivos por indústria em 2020 [12].

Atualmente, os adesivos petroquímicos, como ureia- formaldeído (UF), melamina-formaldeído (MF) e fenol-formaldeído (PF), são os mais usados na indústria de painéis de madeira, sendo que os adesivos de UF dominam o mercado, principalmente para a preparação de painéis usados para a construção de mobiliário e uma ampla variedade de outras aplicações.

Normalmente, para aumentar a resistência à humidade e às condições atmosféricas extremas do painel, adiciona-se melamina à UF [13] [14].

Além destes adesivos, o pMDI é o principal isocianato utilizado na indústria de painéis de madeira, principalmente devido à sua elevada resistência à água [1] .

1.2.1 Formaldeído

O formaldeído, é um dos aldeídos mais importantes e a matéria-prima principal para a produção de resinas termofixas fenoplasticas e aminoplásticas, através da reação com a ureia, melamina, fenol e o resorcinol [15], [16].

O uso de formaldeído, tem levado a muitas críticas pelas organizações nacionais e internacionais, como o Programa Nacional de Toxicologia (NTP) dos Estados Unidos, a Organização Mundial da Saúde (OMS) e a IARC ou Agência Internacional para Pesquisa do Cancro, que o consideram como um composto “cancerígeno para humanos” [17].

A China é o maior consumidor de formaldeído, seguido pela Europa central e ocidental como mostra a Figura 3 [18].

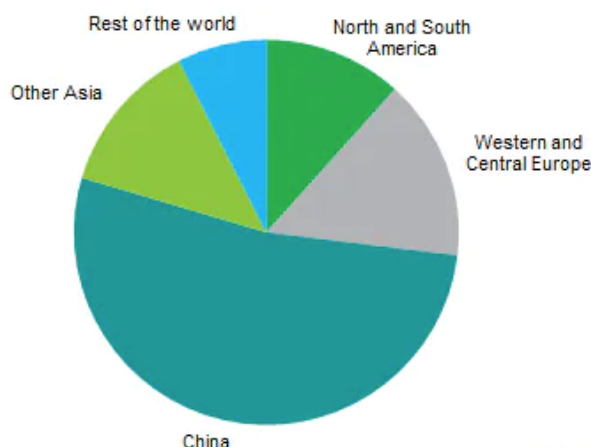


Figura 3 Consumo mundial de Formaldeído em 2019 [18].

Em 2017, a produção de resinas UF, PF e MF foi responsável por quase 70% do consumo mundial de formaldeído. Estes adesivos são geralmente utilizados para a produção de painéis de madeira como MDF (*Medium Density Fiberboard*), entre outros. Estes, por sua vez são usados para a fabricação de mobiliário (armários, mesas ...), pavimentos e vários outros produtos na construção civil, que constituem as fontes principais de emissões de formaldeído dentro de edifícios e escritórios [15], [19].

Geralmente, os painéis produzidos com resinas UF apresentam maiores taxas de emissão de formaldeído, por serem menos estáveis sob a influência do calor e da humidade [20].

Uma das soluções para diminuir a taxa de emissão de formaldeído, é reduzir o seu conteúdo na resina; e uma outra sugestão é adicionar sequestrantes de formaldeído à resina, como a parafina que aumenta

a concentração de ureia na formulação, podendo também ser usado a propilamina, metilamina ou etilamina [21]. A otimização de parâmetros importantes tais como a temperatura, o tempo de prensagem, o adesivo, a humidade da madeira e a densidade final do painel contribuem também para a diminuição destas emissões.

Apesar das regulamentações cada vez mais rígidas, quanto às emissões de formaldeído, adesivos como UF, MUF(melamina ureia formaldeído), ainda são amplamente utilizados na produção de painéis de madeira, na medida em que ainda cumprem os requisitos atuais aplicadas na Europa [14].

1.2.2 Fenol-Formaldeído (PF)

Adesivos de fenol-formaldeído, são geralmente utilizados para a produção de painéis de madeira (MDF, OSB - *Oriented Strand Board*, aglomerado, contraplacado), que exigem uma boa durabilidade quando são expostos a condições extremas de humidade e calor.

Estes adesivos, fornecem aos painéis de madeira uma melhor resistência à água e às condições extremas atmosféricas. Por outro lado, os adesivos PF apresentam algumas desvantagens, como tempos de prensagem mais longos e temperaturas de prensagem mais elevadas, em comparação aos adesivos UF e MUF, o que leva a um maior consumo energético e menor produtividade. Além disso, outra desvantagem deste adesivo, é a presença do fenol em sua composição, que é um composto cancerígeno e, portanto, representa um perigo para a saúde humana [16].

O mercado de resinas de fenol-formaldeído, liderado pela região Ásia-Pacífico foi avaliado em 13.24 bilhões USD em 2020 [22].

1.2.3 Ureia-Formaldeído (UF)

Ureia-formaldeído é uma resina sintética termofixa, obtida pela reação de ureia com o formaldeído. Esta resina apresenta algumas propriedades interessantes, tais como: incolor, alta temperatura de distorção por calor, menor absorção de água.

As resinas UF, são geralmente utilizadas para a produção de produtos onde a uniformidade e a suavidade da superfície são necessárias, como em aglomerados, MDF, contraplacados e outros. Estas resinas são adequadas para a fabricação de produtos decorativos, por serem incolor [23][24].

O mercado global de resinas de UF, liderado pela China e a Índia, foi estimado em cerca de 12,3 milhões de toneladas em 2020 [25]. Estes adesivos são os mais utilizados na indústria de painéis de madeira, sendo responsável por 95% do consumo global da resina de UF [24].

Na indústria de painéis de madeira, os adesivos de UF são maioritariamente utilizados na produção de aglomerados e de MDF, como podemos ver na figura 4 [26].

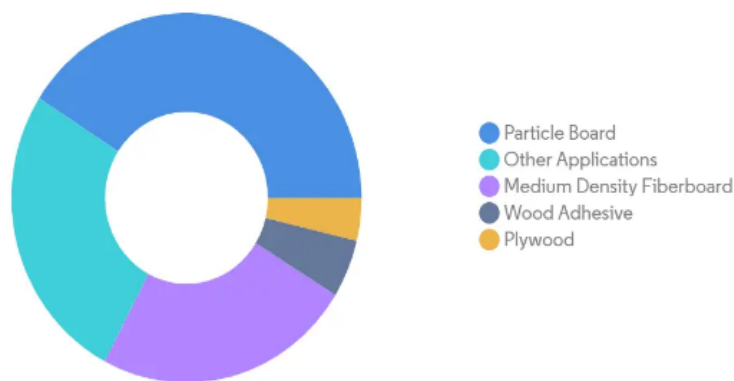


Figura 4 Consumo mundial de UF por aplicação em 2020 [26].

Os adesivos de UF, possuem algumas vantagens significativas, como a capacidade de cura a temperaturas relativamente baixas, que variam da temperatura ambiente a 150 °C, de acordo com a formulação. Além disso, estes adesivos permitem, tempos de prensa e temperaturas muito mais moderados. Outras vantagens destes adesivos, são o seu caráter econômico, quando comparado aos adesivos PF, e o facto de não serem inflamáveis. No entanto, os adesivos UF têm menor resistência à água em relação aos adesivos PF, e produzem maior quantidade de emissões de formaldeído.

1.2.4 Melamina-formaldeído (MF)

As resinas de melamina-formaldeído, como podemos ver na figura 5, são principalmente usadas para a produção de laminados e adesivos de madeira, por ser uma resina límpida, transparente e resistente ao desgaste. Estas resinas são mais adequadas para a produção de produtos decorativos, quando comparada às resinas fenólicas, que são amarelo-acastanhadas [27] [24].

Além disso, como as resinas MF produzem produtos mais resistentes à água, em relação às resinas UF, elas também podem ser utilizadas como adesivo na produção de aglomerados, MDF e contraplacado. No entanto, o preço tipicamente mais alto dessas resinas limita o seu uso, com preferência por resinas de PF e UF que são mais baratas [24].

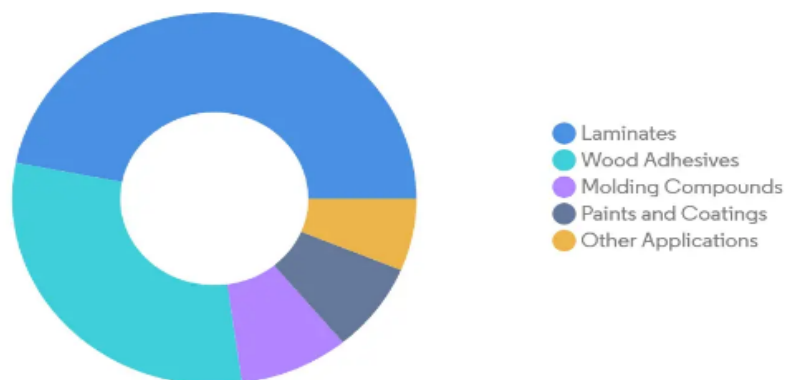


Figura 5 Aplicações de adesivos de MF.

O mercado de resinas melamina-formaldeído foi estimado em 430 milhões USD em 2015 [28].

1.2.5 Melamina-ureia-formaldeído (MUF)

Os adesivos MUF, são os mais adequados em relação aos adesivos UF, quando a resistência à água e às condições extremas são as propriedades desejadas. Eles podem, portanto, ser usados como uma alternativa, na produção de MDF, aglomerados, e, por vezes, de OSB, quando as propriedades desejadas do produto final, assim o exigirem [29].

Existe geralmente dois tipos de resinas de melamina ureia formaldeído; i) o mUF, que é de uso interno e contém 2-5 % de melamina; ii) MUF, que é de uso externo e contém 30-40 % de melamina [14].

1.2.6 Isocianatos

Isocianatos são ésteres de ácido isocianico com a fórmula **R-N=C=O**. Existe varios métodos para produzir estes compostos, sendo o método mais comum à escala laboratorial os rearranjos CURTIUS, HOFMANN e LOSSEN via intermediários de nitreno. No entanto estes métodos não são eficientes para a produção em grande escala.

Geralmente, a reação de aminas ou sais de aminas com fosgênio, é o método mais eficiente para a produção em larga escala. A fosgenação pode ser realizada em fase líquida ou gasosa, tendo em conta o ponto de ebulição e a basicidade da amina. A reação geral de fosgenação, está representada na figura 6 [30].

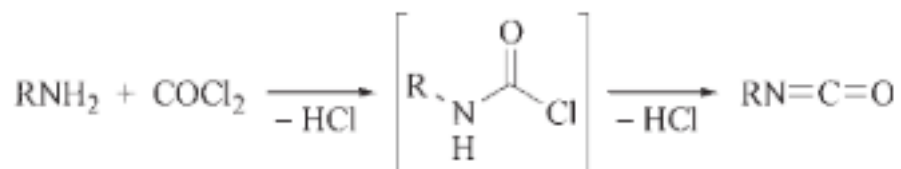


Figura 6 Reação geral de fosgenação.

Isocianatos são compostos muito reativos, principalmente por causa das suas estruturas de ressonância eletrônica como ilustrado na figura 7. Como resultado, os agentes nucleofílicos podem atacar rapidamente o átomo de carbono eletrofílico do grupo isocianato. Normalmente isocianatos aromáticos são mais reativos que seus congêneres alifáticos, principalmente por razões eletrônicas [30].

Comercialmente, uma das reações nucleofílica mais conhecida do isocianato, é com polióis de poliéster para a produção de poliuretanos.

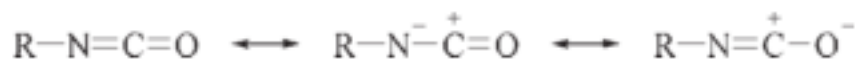


Figura 7 Estruturas de ressonância de Isocianato.

O adesivo padrão de isocianato, usado na indústria de painéis de madeira, principalmente de OSB, é o monômero 4,4 metileno difenil diisocianato (MDI), não em sua forma monomérica, mas em sua forma polimérica (pMDI).

O pMDI, é uma mistura de peso quase igual de polímero e de monômeros MDI. A fração de monômero é composta em grande maioria (> 90 -95%) pelo isômero 4,4 e em minoria pelo isômero 2,4, conforme mostra a figura 8 [31].

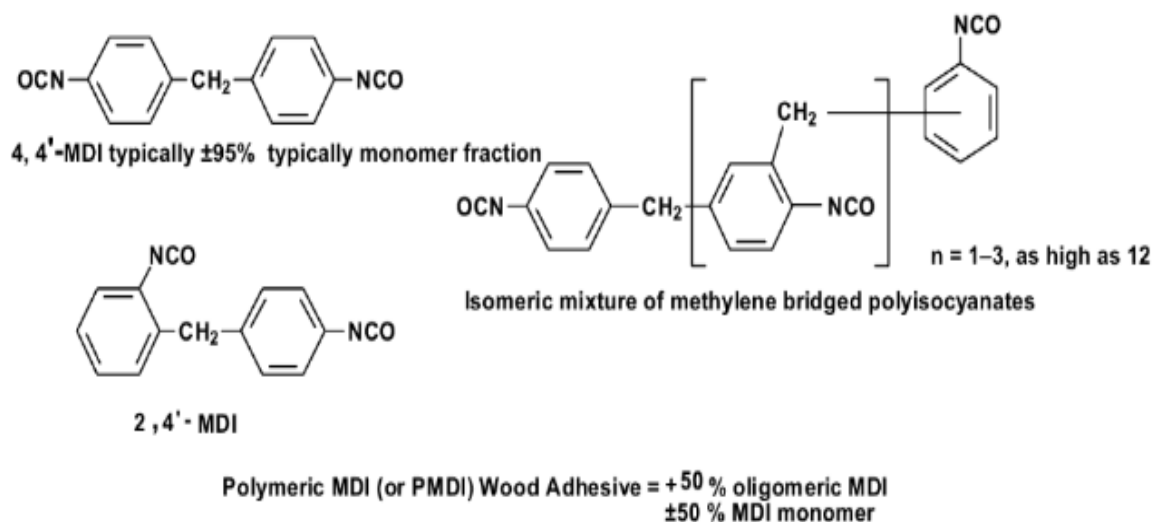


Figura 8 Composição do MDI polimérico (pMDI).

Embora os adesivos pMDI sejam derivados de formaldeído (figura 9), eles se distinguem de outros adesivos por uma total ausência de emissão de formaldeído. Esta vantagem não substitui adesivos UF e MUF mais baratos, que são amplamente usados para aglomerados e painéis de fibras de media densidade.

Os pMDI são conhecidos, como adesivos de uso externo, altamente duráveis, em relação aos outros adesivos como UF e MUF. O único adesivo que compete com estes é o PF, principalmente na indústria de painéis OSB. Uma vez que a produção de OSB usa partículas finas de madeira que são comprimidos sob altas pressões, condições essas que favorecem a penetração profunda do isocianato.

Em uma base igual de sólidos de resina, os adesivos pMDI são iguais ou superiores aos adesivos PF em todos os aspectos do desempenho do OSB [32].

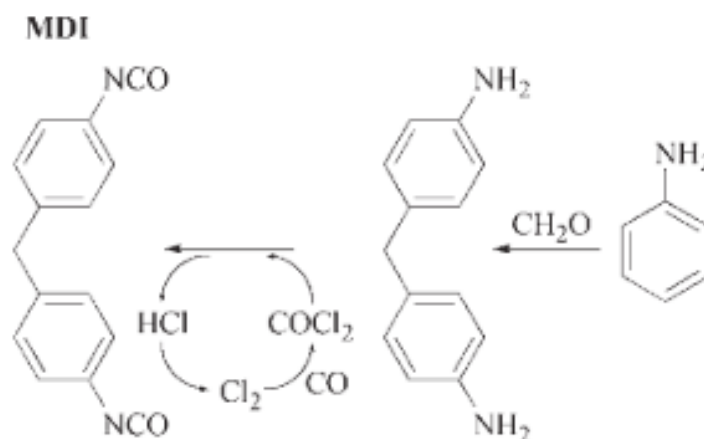


Figura 9 Formação de MDI.

Os adesivos pMDI possuem uma elevada força de adesão e excelente resistência à água e às condições extremas atmosféricas. Seus custos mais elevados são compensados, por seu tempo de reação mais curto (maior velocidade de reação) em comparação com os adesivos PF e por sua menor quantidade de resina necessária. Embora estes tipos de adesivo, possam ser considerados e usados como adesivos livres de formaldeído, o seu uso na indústria requer medidas especiais [33]

Actualmente, é mais difícil implementar as resinas pMDI, a nível industrial para a produção de painéis de madeira, devido aos custos elevados de adesivos, à necessidade de equipamento especializado e ao controle de segurança extra exigido durante a produção dos painéis, por causa da toxicidade extremamente alta das partículas de isocianato que podem ser libertadas durante a produção. No entanto, uma vez o adesivo totalmente curado, ele não apresenta perigo para a saúde humana, uma vez que não irá libertar partículas reativas [33]

Mesmo que eles possam ser usados, como uma alternativa aos adesivos à base de formaldeído, visto que suas emissões de formaldeído são nulas, os adesivos MDIs ainda não fornecem nenhuma vantagem ambientalmente sustentável, uma vez que são produzidos a partir de derivados de petróleo. Em adição, o fosgênio é um composto tóxico, e por esta razão, algumas pesquisas estão a ser conduzidas no desenvolvimento de fontes “mais verdes” para a produção de adesivos de isocianato, mas ainda são realizadas principalmente em escala de laboratório [34]

O uso de MDIs na produção de painéis de madeira, implica um cuidado especial com o teor de água na madeira, uma vez que o isocianato irá reagir com as moléculas de água em vez dos componentes da madeira, como ilustrado na figura 10.

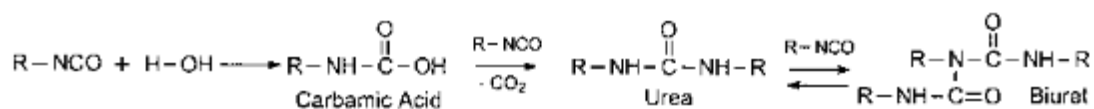


Figura 10 Reação do isocianato com a água [35].

1.2.7 Poliuretanos

1.2.7.1 Tipos e mercado de adesivos de poliuretanos

Os poliuretanos foram desenvolvidos pela primeira em 1937, por Otto Bayer e seus colaboradores, e só em 1940, é que foi sintetizado o primeiro adesivo de poliuretano, ao combinar polióis de poliéster com di e poliisocianatos.

Tipos de adesivos de poliuretanos

Os adesivos de poliuretanos, podem ser classificados de forma geral, como adesivos de um componente ou de dois componentes, tendo em conta a tecnologia utilizada (a forma física em que o adesivo se encontra), que pode ser adesivo à base de água, à base de solvente ou sólido (por exemplo *hot-melt*).

Adesivo de um componente: este adesivo é um poliuretano termoplástico (TPU) dissolvido num solvente. Estes consistem em isocianatos ou pré-polímeros de uretano de alto peso molecular, com baixo teor de isocianato, que curem, através da reação química, dos grupos (NCO) presentes no isocianato, com a humidade atmosférica ou com o substrato (figura 12) como é o caso da madeira.

O pré-polímero, é obtido através da reação de um poliól com um excesso de diisocianato (figura 11), de modo a produzir, um uretano terminado em grupos isocianato (NCO).

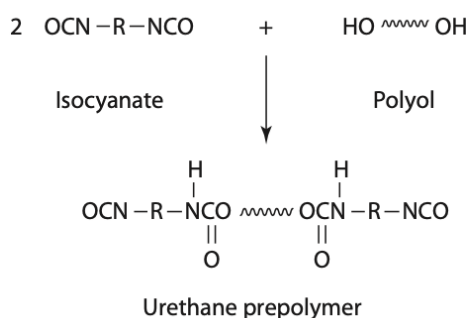


Figura 11 Formação de pré-polímero de uretano [36].

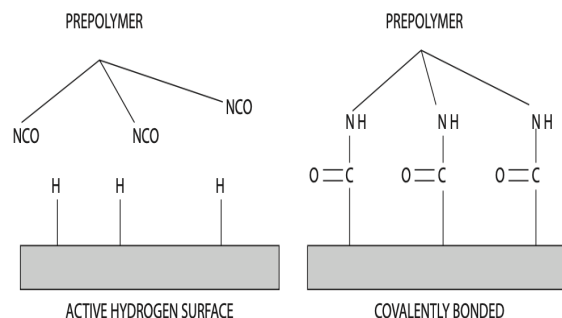


Figura 12 Mecanismo de adesão de um pré-polímero a um substrato[36].

Adesivo de dois componentes: Estes adesivos, são utilizados para aplicações que requerem uma elevada velocidade de cura a temperatura ambiente ou a baixas temperaturas. Consistem tipicamente, em isocianato ou pré-polímero de uretano (com baixo teor de isocianato 5-12%), que é curado através da reação química (figura 13), com um poliól. Como estes dois compostos, curam rapidamente quando misturados, devem ser mantidos separados e misturados imediatamente antes da aplicação ao substrato. Podem ser sólidos, dissolvidos num solvente, ou emulsificados em água, dependendo do substrato [36], [37].

Geralmente utiliza-se um excesso de isocianato, para garantir a reação completa entre os grupos (NCO) do isocianato, com os grupos ativos (OH) do poliól ou com o substrato.

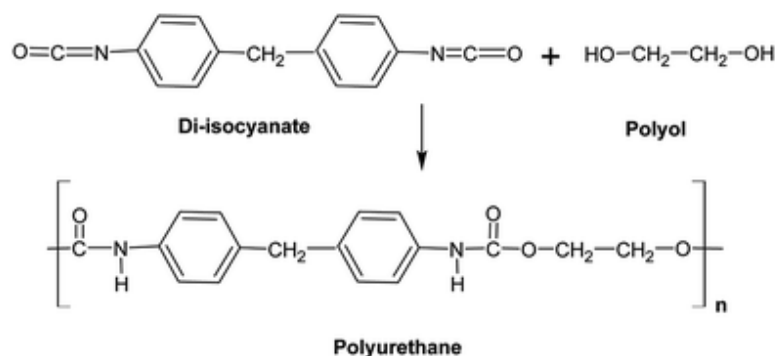


Figura 13 Síntese de poliuretano de dois componentes [42].

Entre estes adesivos, os adesivos à base de solvente são os mais usados a nível industrial, como se pode observar na Figura 14. No entanto, nos últimos anos, devido a questões ambientais, o uso de adesivos à base de água, cresceu consideravelmente, uma vez que estes substituíram os adesivos tradicionais, à base de solvente em várias áreas de aplicação. A particularidade destes adesivos aquosos é que, não emitem compostos orgânicos voláteis (COV) e não são inflamáveis, são, portanto, mais amigos do ambiente.

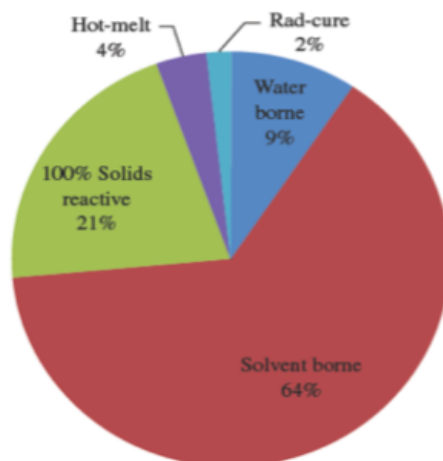


Figura 14 Consumo global de adesivos de poliuretano de acordo com a formulação [43].

Mercado dos adesivos de Poliuretanos

Os adesivos de poliuretano, são conhecidos no mercado, pelas suas propriedades como: excelente adesão, flexibilidade, alta resistência coesiva e curtos tempos de cura.

A nível Europeu, a Alemanha é o maior consumidor de adesivos de poliuretano. Conforme mostra a figura 15, as indústrias de construção civil e de automóvel, são os maiores consumidores, a nível Europeu, seguida pela indústria elétrica.

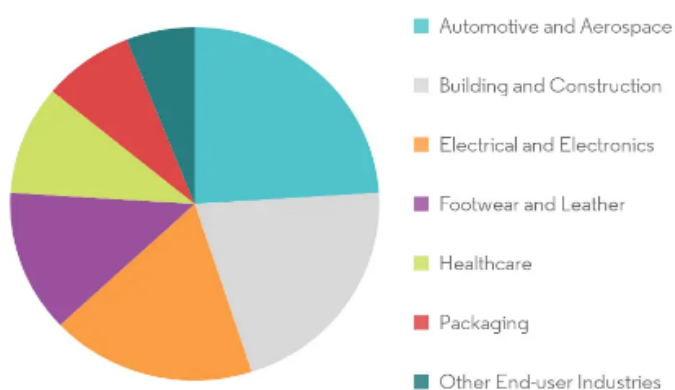


Figura 15 Receita (%) de adesivos de poliuretanos por indústria na Europa em 2019 [38].

1.2.7.2 Química do poliuretano

O uretano é o grupo principal dos poliuretanos, e é obtido através da reação de álcoois (grupo -OH) e isocianatos (grupo -NCO). Na figura 16, apresenta-se a estrutura do poliuretano, onde R corresponde a uma cadeia carbonada.

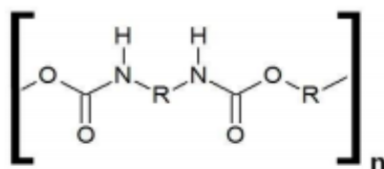


Figura 16 Estrutura química do poliuretano.

Os isocianatos, são altamente reativos na presença de compostos que possuem um hidrogénio ativo, como é o caso de álcoois (grupos hidroxilos). Esta reatividade, pode ser explicada pela estrutura de ressonância do grupo isocianato, como ilustrado na figura 17.

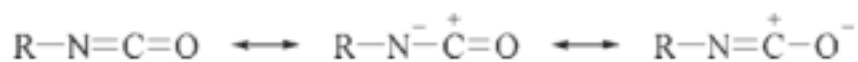


Figura 17 Estrutura de ressonância do isocianato [30].

Ao longo da síntese do adesivo de poliuretano, ocorrem várias reações, sendo as duas principais a que ocorre entre o poliól polifuncional e o isocianato, dando origem ao uretano, e a que ocorre entre o isocianato com a água, dando uma amina e dióxido de carbono.

Como mostra a figura 18, os álcoois primários e secundários reagem com o isocianato, originando uretanos. Os álcoois primários são mais reativos que os secundários, e estes últimos são mais reativos que os álcoois terciários.

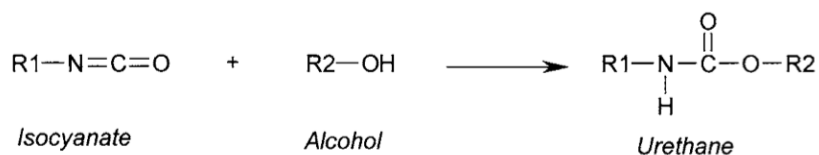


Figura 18 Reação do isocianato com álcool

Em geral, os isocianatos têm uma forte afinidade com a água. O isocianato reage com a água, dando ácido carbâmico, um composto instável que se decompõe espontaneamente numa amina primária e dióxido de carbono, como mostra a figura 19. Esta reação não é desejável, em aplicações tais como adesivos, pois o CO₂ pode criar espumas no adesivo e deste modo baixar o desempenho deste [39].

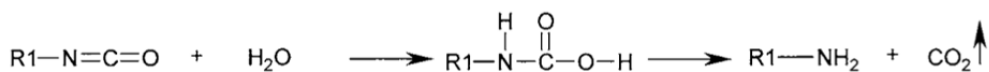


Figura 19 Reação do isocianato com a água.

A amina resultante, pode reagir seguidamente com o isocianato, para formar a ureia disubstituída e o dióxido de carbono, de acordo com a figura 20.



Figura 20 Reação do isocianato com a amina.

Uma vez que o isocianato é sempre usado em excesso na produção de adesivos de poliuretano, de modo a garantir que todos os grupos OH's reagem, este pode reagir com uretano e a ureia, dando origem a produtos secundários, nomeadamente os alofanatos e biuretos, como mostra a Figura 21 e Figura 22, respetivamente. Geralmente, estas reações ocorrem facilmente a temperaturas muito elevadas [39].

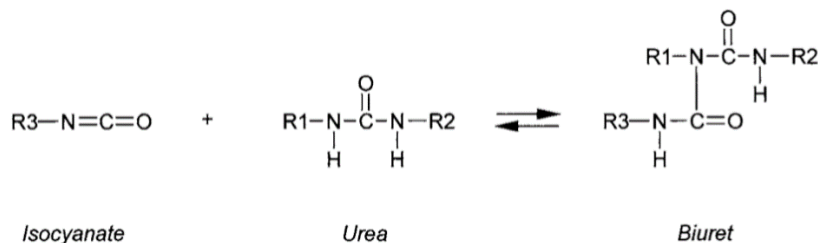


Figura 21 Reação do isocianato com a ureia.

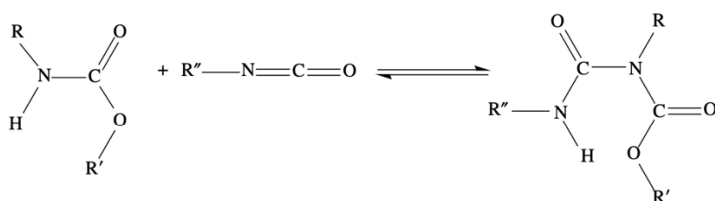


Figura 22 Reação do isocianato com o uretano [10].

1.2.7.3 Matérias-primas

Isocianatos

A indústria de adesivos de poliuretanos, utiliza isocianatos aromáticos e alifáticos. Os isocianatos aromáticos são preferíveis e os mais utilizados na síntese de adesivos de poliuretano, como mostra a figura 24, por serem mais reativos e de baixo custo.

Os isocianatos aromáticos mais usados, são o diisocianato de tolueno (TDI) (figura 23), 4,4-difenilmetanodiisocianato (MDI) (figura 8), e pMDI (figura 8). Entre estes três, o pMDI é o mais usado, principalmente por questões econômicas.

O MDI é preferível ao TDI, devido à sua pressão de vapor significativamente baixa e aos adesivos de maior desempenho (resistência à tração, resistência ao calor etc.) que podem ser produzidos.

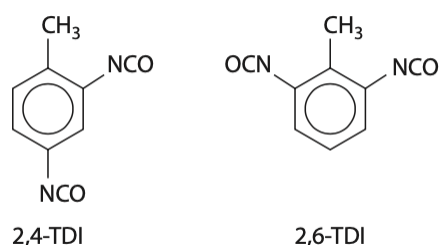


Figura 23 Estrutura do TDI [40].

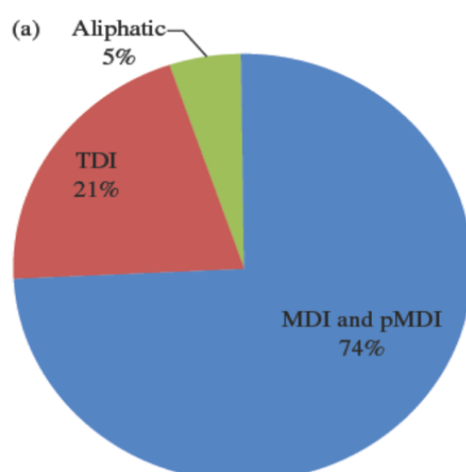


Figura 24 Consumo global de isocianatos na síntese de adesivos de poliuretanos [10].

Polióis

Os polióis são moléculas que possuem dois ou mais grupos hidroxilos (OH) na sua estrutura. Os grupos funcionais OH, são muito úteis na produção de adesivos de poliuretano, uma vez que OHs disponíveis reagem com os grupos NCO do isocianato para formar grupos uretano. Portanto, o número de OH do poliól e sua funcionalidade, ou seja, o número de OH disponível, é muito importante e varia conforme as propriedades do adesivo pretendido.

Como se pode ver na figura 25, a nível industrial são utilizados dois tipos de polióis: 1) polióis de éteres que são utilizados em 82% das formulações e 2) os polióis de esteres em apenas 18%.

No presente trabalho, após a esterificação dos mesmos, irão ser utilizados os polióis: pentaeritritol, dipentaeritritol e monoglicerideo.

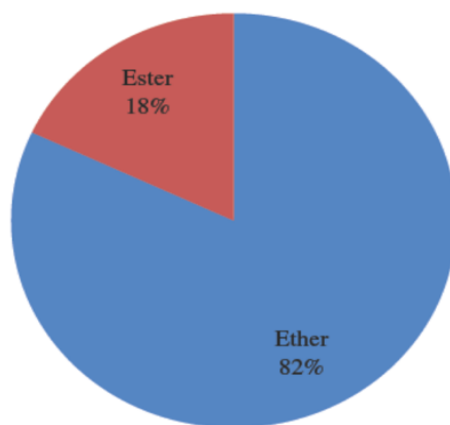


Figura 25 Polióis usados na formulação de adesivos de poliuretano [10].

Catalisadores

Os catalisadores mais utilizados em poliuretanos, são as aminas terciárias (por exemplo o 1,4-diazabícclo [2,2,2]) , para reações a temperaturas moderadas, ou seja, reações com álcoois, água e ácidos carboxílicos. No entanto, as aminas terciárias não são catalisadores eficientes para as reações de isocianatos a temperaturas elevadas. Os catalisadores mais eficientes para estas reações são as bases fortes, por exemplo NaOH, NaOR e R₄NOH [41].

Com isocianatos aromáticos, a formação da ligação uretânica pode ser promovida por vários metais sob a forma de organometálicos e/ou sais de ácidos orgânicos. Os compostos de estanho, tais como o diluato de estanho dibutílico e o octoato de estanho (II) são particularmente eficazes, tendo substituído os componentes equivalentes de chumbo mais tóxicos [41].

Os catalisadores comuns, para a síntese de adesivos de poliuretanos estão apresentados na tabela 1.

Tabela 1 Catalisadores mais usados para produzir adesivos de poliuretanos [41].

Catalisadores de estanho	Dilaurato de dibutilestanho (DBTDL), diacetato de dibutilestanho (DBTDA)
Catalisadores de aminas	Derivados de morfolina, aminas terciárias
Catalisadores de bismuto	que estão a substituir cada vez mais os catalisadores de mercúrio.

Fillers e Aditivos

Os *fillers* (cargas) e aditivos, são usados em adesivos de poliuretano, para melhorar as propriedades físicas e reduzir os custos[16].

Os *fillers* mais usados em adesivos de poliuretano são o carbonato de cálcio, a sílica, a argila, e o *carbon black* [16].

Os plastificantes, também são aditivos muito úteis, são utilizados em adesivos de poliuretano para baixar a viscosidade e melhorar a cura a baixa temperatura. Os mais comuns são o, ftalato de benzilo de butilo, ftalato de diundecilo (DIDP), ftalato de dioctilo (DOP) e dipropileno glicol dibenzoato [39].

Os pigmentos, embora pouco utilizados, podem ser usados para colorir o adesivo de modo a combinar com o substrato. O *carbon black* (*negro de fumo*) e o dióxido de titânio são os pigmentos mais utilizados [16].

1.3 Monoglicerídeo

O monoglicerídeo ou monoacilglicerol, é um dos glicerídeos mais importante a nível industrial. É constituído por uma cadeia de ácidos gordos, ligada covalentemente a uma molécula de glicerol através de uma ligação éster. Tendo em conta a posição da ligação éster na molécula de glicerol, estes são ainda classificados em, 1-monoglicerídeo e 2- monoglicerídeo (figura 26).

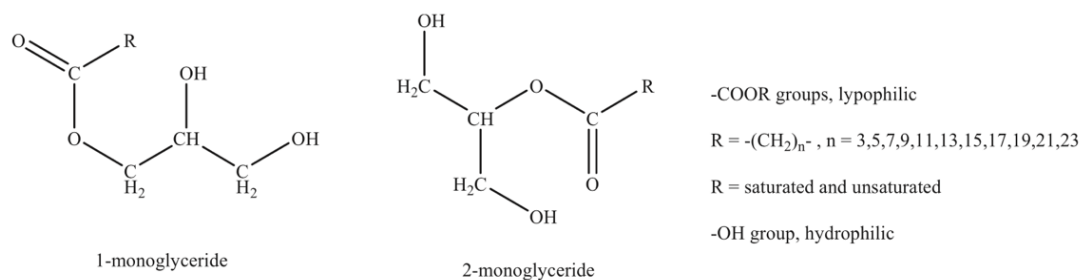


Figura 26 Estruturas de 1-monoglicerídeo e 2-monoglicerídeo [42].

O glicerol é o reagente principal, usado para a síntese de monoglicerídeo, sendo este o principal subproduto, obtido durante a produção do biodiesel, representado 10% da produção do biodiesel [43].

A glicerólise de ácidos gordos e óleos, a temperaturas elevadas (220-260 °C) e pressão elevada sob atmosfera de nitrogênio, na presença de um catalisador alcalino inorgânico, é o método convencional para produzir monoglicerídeos. O produto é uma mistura com a seguinte composição: 35-60% de monoglicerídeos, 35-50% de diglicerídeos, 1-20% de triglicerídeos, 1-10% de ácidos gordos livres [44].

Neste trabalho, produziu-se monoglicerídeo através da glicerólise do óleo alimentar, usando NaOH como catalisador, como podemos ver na figura 27.

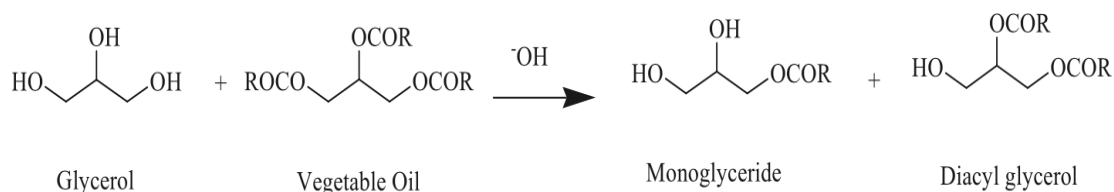


Figura 27 Glicerólise de óleo vegetal catalisada por uma base (NaOH) [45].

A figura 28, ilustra as reações consecutivas que ocorrem durante a glicerólise do *FAME* (Ésteres metílicos de ácidos gordos), produzindo consecutivamente monoglicerídeos, diglicerídeos e triglicerídeos.

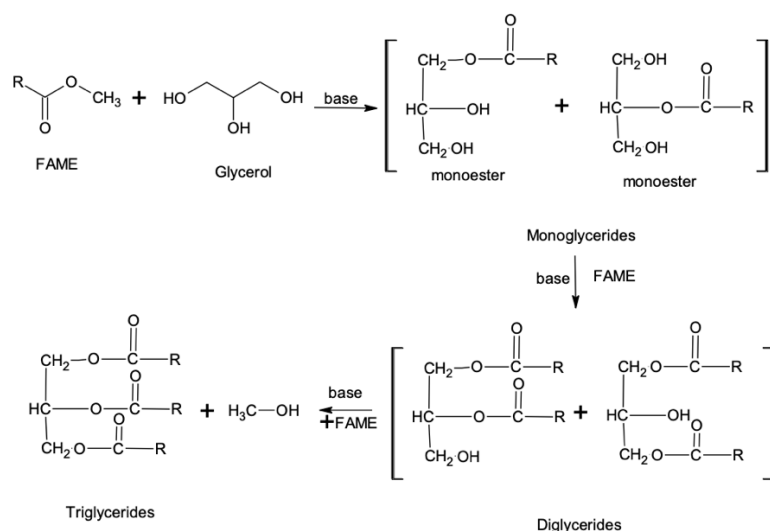


Figura 28 Síntese de monoglicerídeos via glicerólise de FAME e reações consecutivas a diglicerídeos e triglicerídeos [43].

Sendo o monoglicerídeo obtido a partir de recursos naturais, este não representa nenhuma ameaça para o ambiente e não é tóxico.

Como um dos grupos mais importantes de emulsificantes, os monoglicerídeos são utilizados nas indústrias: alimentar, detergentes, plastificantes, cosméticos e farmacêuticas[43]

1.4 Pentaeritritol e Dipentaeritritol

O pentaeritritol é um álcool tetraédrico. A nível industrial, o pentaeritritol é produzido através da reação do formaldeído com acetaldéido na presença de cal, como mostra a figura 29.

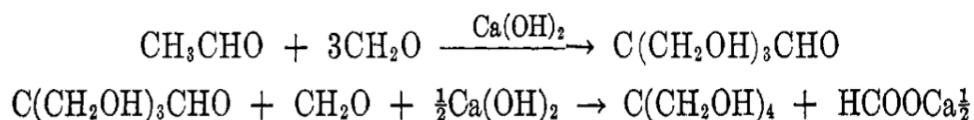


Figura 29 Reação produção do pentaeritritol [46]

Um dos produtos secundário desta reação é o dipentaeritritol (figura 30). Este encontra-se em quantidades variadas no pentaeritritol comercial, geralmente na ordem de 5% ou menos.

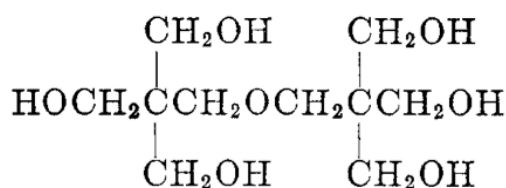


Figura 30 Estrutura do dipentaeritritol [46]

Uma das vantagens, destes produtos, é que são facilmente biodegradáveis e pouco tóxicos, apesar de serem produzidos com formaldeído, que é um produto tóxico, portanto, não apresentam perigo, nem para o ambiente nem para o ser humano.

Neste trabalho, o pentaeritritol e o dipentaeritritol foram usados como blocos de construção, para a produção de polióis de *Tall oil*.

1.5 Ácido esteárico e Ácido dimérico de TOFA

Ácido esteárico é um dos ácidos gordos saturados mais comuns que ocorrem na natureza, com uma cadeia de 18 átomos de carbono (figura 31), com a fórmula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$. Este ácido gordo é encontrado maioritariamente em gorduras animais e vegetais (óleo de palma geralmente). No entanto, a gordura animal é mais rica em ácido esteárico de 15%, em relação à gordura vegetal [47].

O ácido esteárico comercial, é uma mistura de quantidades aproximadamente iguais de ácidos esteárico, palmítico e pequenas quantidades de ácido oleico. Este ácido gordo é usado em várias indústrias, por exemplo, indústria cosmética, indústria de borracha, indústria alimentar, indústria farmacêutica e indústria biomédica [47].

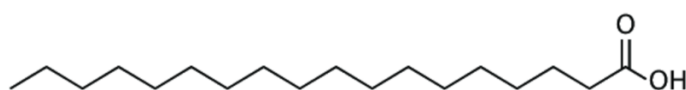


Figura 31 Estrutura do ácido esteárico.

O ácido dimérico de TOFA (figura 32), é produzido através da dimerização do *Tall Oil Fatty Acid*, que é um produto secundário do processo Kraft de produção da pasta de papel. O *tall oil* contém quatro diferentes ácidos gordos, mas principalmente o ácido oleico e ácido linoleico. O ácido dimérico (figura 32) é obtido através da reação entre dois ácidos gordos.

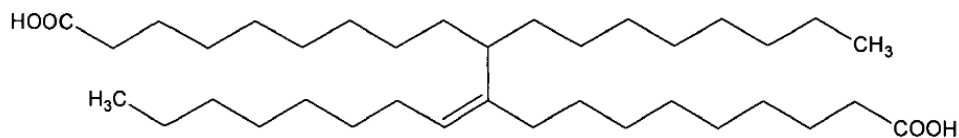


Figura 32 Estrutura do ácido dimérico [48]

Sendo o ácido esteárico e o ácido dimérico de *TOFA*, obtidos a partir de fontes renováveis, abundantes e por seu relativo baixo custo (óleos vegetais), e por suas propriedades hidrofóbicas, estes foram usados para sintetizar os “bio-poliois”, para a produção do adesivo de poliuretano [49].

1.6 Painéis de madeira

A madeira é a matéria-prima principal, para a produção de painéis de madeira e é constituída por aproximadamente 60-65% de fibras de carboidratos, 25-30% de lignina e 10% de resíduos (oleorresinas, taninos, amidos, alguns sais orgânicos, etc..) que revestem as suas superfícies porosas [13].

Painéis de madeira são fabricados a partir de um processo, conhecido como “*Dry*”, que consiste em unir as partículas de madeira, com um adesivo numa prensa, em tempos e temperaturas predeterminados. Geralmente, a prensa aplica calor e pressão de modo a ativar o adesivo, e unir as partículas de madeira, dando assim origem a um painel sólido. Os painéis, devem possuir boas propriedades mecânicas e físicas (resistência, rigidez, estabilidade dimensional, etc.).

A nível industrial, os painéis de madeira mais produzidos são: aglomerados (*PB*), painéis de fibras de media densidade (*MDF*), contraplacados e painéis de partículas orientadas (*OSB*).

Os painéis podem ser classificados tendo em conta o tamanho das partículas, densidade do painel e o tipo de processo, como ilustrado na figura 33.

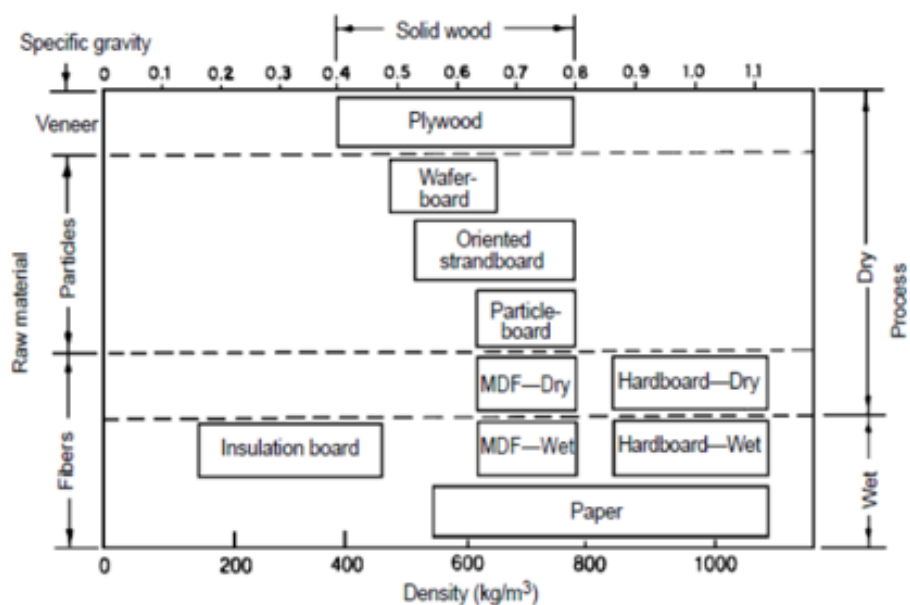


Figura 33 classificação de painéis de madeira [50].

Em termo de aplicações, estes produtos possuem um amplo espectro de aplicações, sendo utilizados maioritariamente na indústria de mobiliário e na indústria de construção civil, como podemos ver na figura 34.

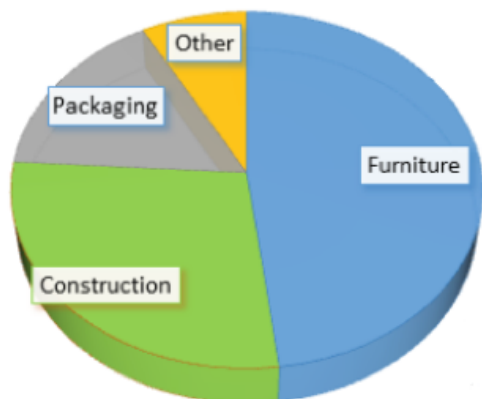


Figura 34 Aplicações global de painéis de madeira [2]

Atualmente, a indústria de painéis de madeira utiliza maioritariamente os adesivos petroquímicos, sendo a resina UF o adesivo principal, devido as suas propriedades como custo muito baixo, não inflamável e cura rápida, mesmo que tenha uma baixa resistência à água.

Além deste adesivo, a indústria europeia de aglomerado e MDF, utiliza outros adesivos como MUPF, PF, que representam apenas 2-3% do mercado dos adesivos de painéis de madeira. No caso da indústria de OSB, o mercado europeu usa pMDI como adesivo principal [51].

Os adesivos à base de recursos naturais ('bio-adesivos'), não têm demonstrado importância significativa para a indústria europeia de painéis de madeira, uma vez que são apenas utilizados em pequena escala. No entanto, ultimamente tem havido um grande interesse de investigação em bio-adesivos, principalmente em adesivos à base de soja, bem como em adesivos à base de lignina e tanino. O interesse é forte na América do Norte e na China, mas muito menor na Europa. As principais razões para o interesse em tais adesivos, são a necessidade de cumprimento das normas internacionais, a crescente atenção em produtos mais ecologicamente corretos e por último reduzir a dependência ao petróleo. Alguns compostos à base de soja são atualmente utilizados na indústria de painéis de madeira como aditivos e endurecedores. Exemplos de adesivos à base de soja, disponíveis no mercado são o adesivo Soyad TM e o adesivo Kymene® [52].

A produção de painéis de madeira na indústria europeia, foi estimada em 2018, por cerca de 75 milhões de m³, sendo que os aglomerados foram os mais produzidos, como se pode ver na figura 35 [53]

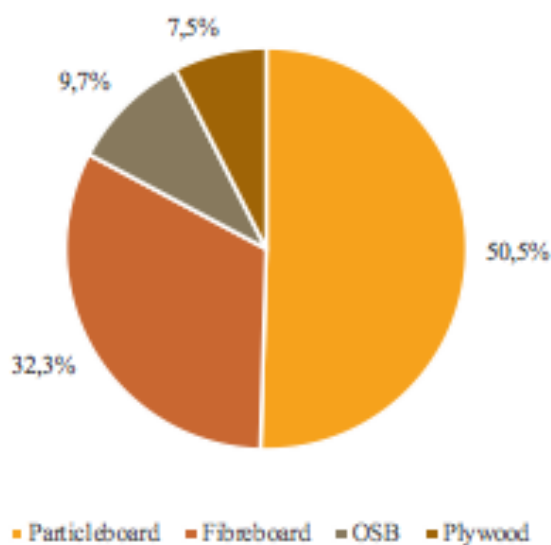


Figura 35 produção de painéis de madeira na Europa em 2018.

Aglomerado

O aglomerado de madeira, é um tipo de painel de madeira, produzido a partir de pequenas partículas de madeira, aglutinados com um adesivo, por meio de calor e pressão. De salientar que a produção de aglomerados, permite a reciclagem de resíduos industriais, principalmente de serrarias [20].

O aglomerado é produzido frequentemente em três camadas, sendo que as duas externas consistem em partículas de madeira mais finas, enquanto a camada do núcleo é constituída principalmente de material mais grosso. Os painéis obtidos através deste método apresentam superfícies lisas, que permitem uma ampla variedade de acabamentos: estratificação, vernizes, tinta, etc [23]

Em termos financeiro, reduzir o material lignocelulósico (madeira) em partículas, é menos caro do que o reduzir em fibras, uma vez que a produção das partículas requer menos energia. Por outro lado, o painel de partículas (aglomerado) resultante não é tão resistente quanto ao painel de fibra, uma vez que não se explorou eficientemente a natureza fibrosa da madeira [23].

O aglomerado é mais utilizado na indústria de mobiliário, como se pode ver na figura 36, onde é principalmente apreciado devido as suas superfícies lisas que permitem muitos acabamentos.

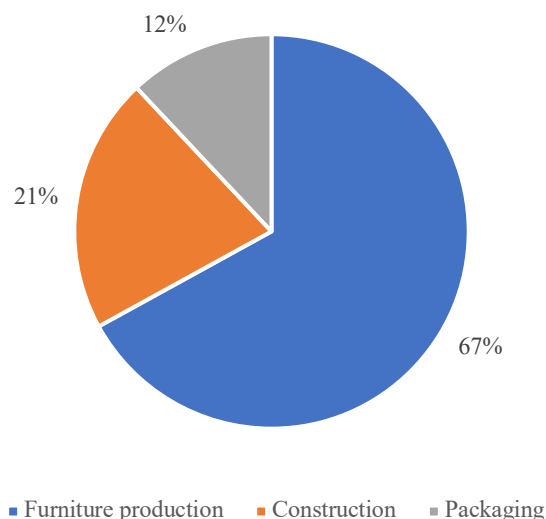


Figura 36 Aplicações de aglomerados na Europa em 2019.

O processo de produção de aglomerado de madeira, consiste em cinco etapas principais: Preparação de partículas, classificação e secagem de partículas, aplicação de adesivo, formação do colchão, prensagem a quente e acabamento [54].

A preparação de partículas requer a redução da matéria-prima (madeira) em pequenas partículas, após a classificação destas, as partículas são secas de modo a atingir um teor de humidade exigido, que é cerca de 2 a 7 % para a maioria das resinas líquidas, usados atualmente. O desenvolvimento de novos adesivos, mais resistentes à água, pode alterar o teor de humidade necessário das partículas, e consequentemente levar à redução da energia no processo de secagem das partículas [23], [54].

A escolha da resina depende do desempenho pretendido, mas a mais utilizada é o adesivo (UF). A razão resina/madeira, determinado com base do peso da resina e do peso das partículas da madeira secas, pode variar entre 4-10%, mas geralmente para resinas (UF) varia entre 6-9% [23]. De modo a aumentar a resistência à água da resina, são usados alguns aditivos entre quais, a cera.

O pMDI, é outro adesivo muito utilizado para produzir aglomerados, uma vez que permite reduzir as emissões de formaldeído, sendo que os painéis produzidos com pMDI puro são comercializados como “*no-added formaldehyde boards*” (NAF) [33]. No entanto, a produção de aglomerados com pMDI, apresenta algumas desvantagens, como a aderência do adesivo à placa da prensa que é muito alta, portanto o adesivo pode ficar apegado à placa e conseqüentemente levar à formação de orifícios no painel. Isto implica maiores tempos de produção, necessidade de processos de limpeza periódicos, e um custo muito elevado do adesivo. O preço relativamente alto do adesivo pode ser atenuado, por alguns requisitos do processo, tais como o uso de uma quantidade menor de adesivo, bem como no aumento do teor de humidade das partículas de madeira usadas para formar o colchão, o que leva a uma redução de energia gasta no processo de secagem. Contudo, o mercado de aglomerados à base de pMDI ainda é muito pequeno, correspondendo a menos de 1% do mercado europeu, mas a vantagem de produzir painéis sem formaldeído, torna este método promissor a indústria. A fim de reduzir, alguns problemas encontrados no processo de produção de painéis com pMDI, adesivos UF podem ser usados nas camadas externas dos painéis, de modo a evitar problemas associados à colagem nos pratos da prensa [33].

Em 2016, os adesivos mais utilizados na produção de aglomerados de madeira na Europa foram: (90-92%) UF, (6-7%) MUF e (1-2%) pMDI [33].

Geralmente, as condições de prensagem variam entre 2-3 MPa para a pressão, e 140- 220 °C para a temperatura [55].

Os principais produtores de aglomerado na Europa são Áustria, França, Alemanha, Itália e Polónia, enquanto os maiores produtores mundiais são a China, a Rússia, a Turquia e os Estados Unidos. O Comité Europeu de Normalização (CEN) implementou normas técnicas para os diferentes tipos de aglomerado produzidos na Europa (EN312).

Na Europa, a indústria de aglomerado produz diversos tipos de aglomerados de madeira de acordo com a norma EN 312 [22], conforme mostra a tabela 2

Tabela 2 Tipos de aglomerados fabricados na Europa de acordo com a norma EN 312 [56].

TYPE	PARTICLEBOARD APPLICATION	STANDARD
P1	General purpose boards for use in dry conditions	EN 312:2010
P2	Boards for interior fitments (including furniture) for use in dry conditions	EN 312:2010
P3	Non-load-bearing boards for use in humid conditions	EN 312:2010
P4	Load-bearing boards for use in dry conditions	EN 312:2010
P5	Load-bearing boards for use in dry conditions	EN 312:2010
P6	Heavy duty load-bearing boards for use in dry conditions	EN 312:2010
P7	Heavy duty load-bearing boards for use in humid conditions	EN 312:2010

Contraplacado

Contraplacado é um painel de madeira, feito de finas camadas de laminas de madeira unidas através de um adesivo, sob condições de calor e pressão. Normalmente usa-se madeiras macias ou duras, é sempre produzido com um número ímpar de camadas, e com a direção dos grãos de camadas adjacentes orientadas perpendicularmente umas às outras, como mostra a figura 37 [23].

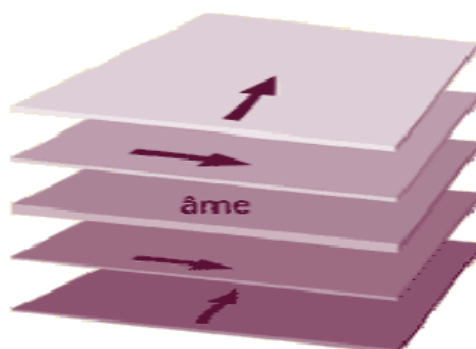


Figura 37 Ilustração da direção dos grãos das camadas do contraplacado [20].

As camadas externas, são denominadas faces enquanto as camadas internas são centros. A camada central pode ser resíduos de madeira, aglomerado de partículas, ou painel de fibra. A espessura das laminas de madeira varia entre 0,8-4 mm. De salientar, que as camadas cruzadas conferem ao contraplacado uma boa estabilidade e alta resistência a impactos e às condições extremas [24]. Geralmente são usados adesivos típicos, principalmente os à base de formaldeído.

O contraplacado é um material importante na construção civil, devido ao excelente desempenho estrutural, definido por uma excelente estabilidade dimensional e durabilidade em comparação com

outros materiais de construção. A utilização de contraplacado permite usar a madeira de uma forma mais eficiente, uma vez que este pode cobrir grandes áreas com uma quantidade mínima de fibras de madeira [23].

O processo de produção de contraplacado possui três etapas principais, a primeira consiste em preparar a madeira, a segunda ao corte da madeira em laminas, classificação, secagem e aplicação do adesivo, por fim, a terceira consiste na prensagem e acabamento. Geralmente, as resinas UF são utilizadas para a produção de contraplacados de interiores em condições secas, classe 1, conforme mencionado pela EN314-2. MUF é usado para classe 2, de acordo com EN314-2, para uso em interiores húmidos. As resinas PF ou MUF são usadas na produção de contraplacados de classe 3, definida pela EN314-2, para uso externo.

Os contraplacados, são igualmente classificados de acordo com a sua emissão de formaldeído, pela norma EN 717, sendo a classe E1 atribuída a painéis com emissões inferiores a 0,1 ppm, e classe E2 para painéis com emissões superiores a 0,1 ppm segundo a EN 717-1 [24]. Os contraplacados produzidos na Europa ainda são classificados de acordo com a sua utilização pela norma EN 636. A classe EN 636-1 é para contraplacado usado em condições secas, a classe EN 636-2 é para contraplacado usado em condições húmidas, e por fim a classe EN 636-3 é reservada para contraplacado que podem ser usados em condições externas, resistente às condições extremas atmosférica [20]

Em 2018, os contraplacados produzidos na Europa foram maioritariamente usados na construção civil e mobiliário, conforme mostra a figura 38.

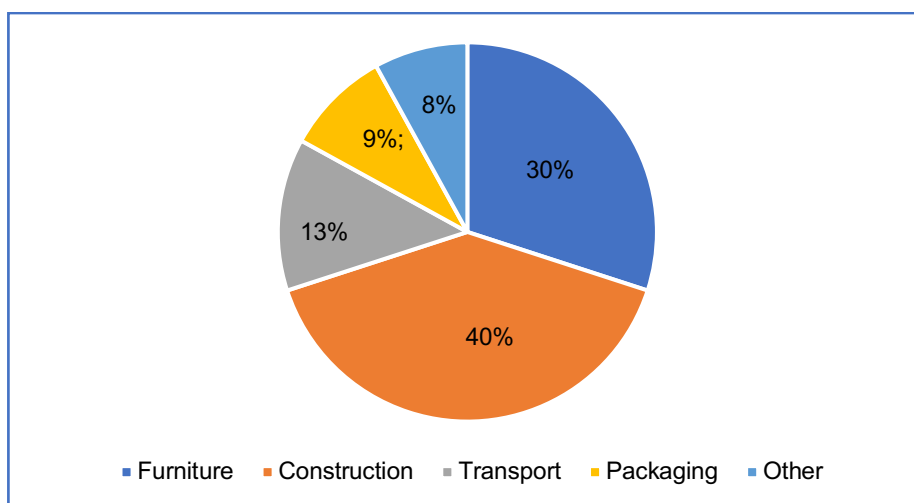


Figura 38 Aplicações de contraplacados produzidos na Europa em 2018 [24].

MDF

MDF (*medium-density fiberboard*) ou painéis de fibra de media densidade, são fabricados como o nome indica, a partir de fibras lignocelulósicas da madeira pelo “*processo Dry*”, processo semelhante ao da produção de aglomerados, em que a resina, geralmente UF ou PF, e outros aditivos são aplicados às fibras, para a formação do colchão. Em seguida, o colchão formado, passa por uma pré-prensagem numa prensa de banda, onde é densificado, e após este passo o colchão é transferido para a prensagem final [57].

A temperatura de prensagem varia entre 140-165 °C, quando é utilizado UF como adesivo e 190 °C para PF [23]. Normalmente, os painéis MDF têm densidades médias de 700- 800 kg / m³, com densidade de núcleo entre 600-700 kg / m³ e densidade em cada face de 1000-1100 kg / m³ [23].

Um dos requisitos do “*processo DRY*”, são o teor de humidade das fibras, inferior a 20% e a densidade das fibras, maior que 450 kg/m³. Este painel apresenta uma superfície lisa, compacta e homogênea, o que lhe confere uma grande estabilidade dimensional face a variações de humidade relativa do ar [54].

As fibras são geralmente obtidas a partir de um processo de redução termomecânica, que consiste na combinação de calor e energia mecânica para quebrar as ligações entre as células da madeira. Em produtos específicos, que requerem resistência à humidade e ao fogo, são utilizadas resinas MUF e pMDI.

Em 2020, o mercado Europeu de MDF, foi estimado em aproximadamente 15,1 milhões de m³ [58]. Em termo de aplicações, de acordo com a figura 39, o mercado era dominado pela indústria de mobiliário.

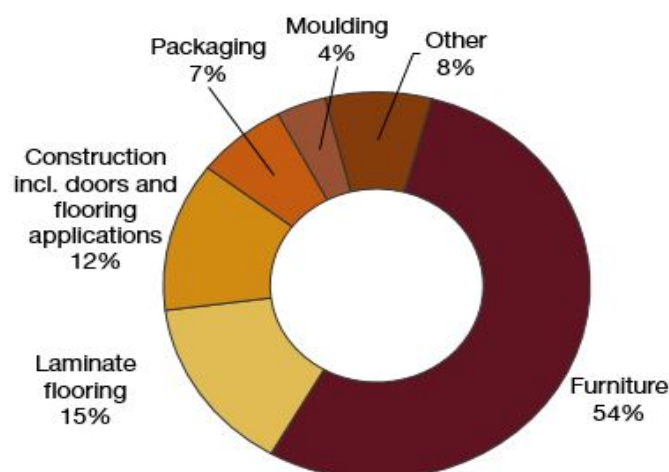


Figura 39 Aplicações de painéis MDF na Europa em 2020 [59].

Os diferentes tipos de painéis MDF produzidos na Europa, podem ser encontrados na tabela 3.

Tabela 3 Tipos de MDF produzidos na Europa de acordo standard EN 622-5 [60].

Type	Board Application	Standard
MDF	<i>General purpose boards for use in dry conditions</i>	EN 622-5
MDF.H	<i>General purpose boards for use in humid conditions</i>	EN 622-5
MDF.LA	<i>Load-bearing boards for use in dry conditions</i>	EN 622-5
MDF.HLS	<i>Load-bearing boards for use in humid conditions</i>	EN 622-5
L-MDF	<i>Light-MDF boards for use in dry conditions</i>	EN 622-5
L-MDF.H	<i>Light-MDF boards for use in humid conditions</i>	EN 622-5
UL1-MDF	<i>Ultra-light-MDF boards for use in dry conditions</i>	EN 622-5
UL2-MDF	<i>Ultra-light-MDF boards for use in dry conditions</i>	EN 622-5
MDF-RWH	<i>Boards for use in rigid underlays in roofs and walls</i>	EN 622-5

OSB

Paineis de partículas orientadas, também conhecido como OSB (*Oriented strandboard*), é um painel de uso estrutural, constituído por várias camadas de partículas de madeira do tipo “*strand*”, que geralmente possuem dimensões mais alongadas, largas e finas, unidos com um adesivo resistente à água sob condições de calor e pressão. Este material é amplamente utilizado para revestimento de telhados, paredes e pavimentos [54].

Os painéis OSB são normalmente constituídos, por três camadas de partículas de madeira, tendo as camadas externas, partículas mais longas alinhados e paralelos ao comprimento ou à largura do painel e uma camada interna com partículas mais pequenas, que podem ser alinhados perpendicularmente ou aleatoriamente às partículas das camadas externas. As partículas de madeira têm tipicamente uma razão (comprimento/largura) de pelo menos 3.

Esta configuração do painel (orientação e alinhamento das partículas), confere ao OSB, uma maior rigidez e resistência à flexão [23]. Na figura 40, encontra-se uma ilustração da orientação das partículas de madeira.

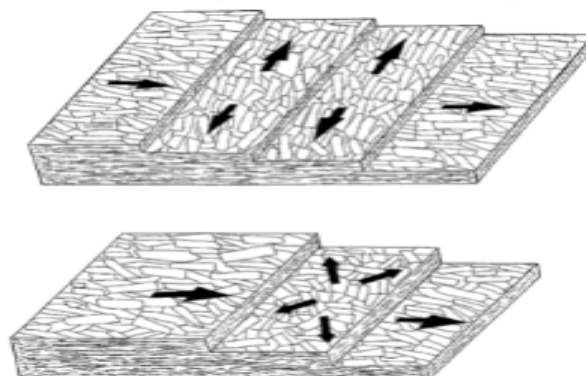


Figura 40 Orientação das partículas de madeira em cada camada no OSB [61].

O processo de produção do OSB é semelhante ao do aglomerado, normalmente, o OSB é produzido a partir de madeira dura e macia. As resinas de PF e pMDI, são os adesivos mais utilizados para a fabricação de OSB, mas também são utilizadas outras resinas como MUF, de modo a diminuir os custos de produção, uma vez que estes adesivos são mais baratos. A temperatura de prensagem varia entre 177- 204 °C[57].

Na Europa, as indústrias de OSB, usam pMDI como adesivo principal, enquanto as linhas de produção da América do Norte preferem os adesivos PF. As linhas à base de pMDI geralmente não requerem o uso de endurecedores no seu processo, mas outros aditivos, como emulsificantes (como a parafina), são essenciais para uma melhor distribuição do adesivo no painel [33].

Os painéis OSB, produzidos na Europa são classificados em 4 graus, segundo o desempenho mecânico e a humidade relativa, de acordo com a EN 300. Na tabela 4 encontra-se, os diferentes OSB produzidos na Europa.

Tabela 4 Graus de OSB fabricados na Europa de acordo com standard EN 300 [62]

Grade	Use
OSB/1	<i>General purpose boards and boards for interior fitments (including furniture) for use in dry conditions</i>
OSB/2	<i>Load-bearing boards for use in dry conditions</i>
OSB/3	<i>Load-bearing boards for use in humid conditions</i>
OSB/4	<i>Heavy-duty load-bearing boards for use in humid conditions</i>

O OSB/3, foi o mais produzido a nível Europeu em 2019, como mostra a figura 41.

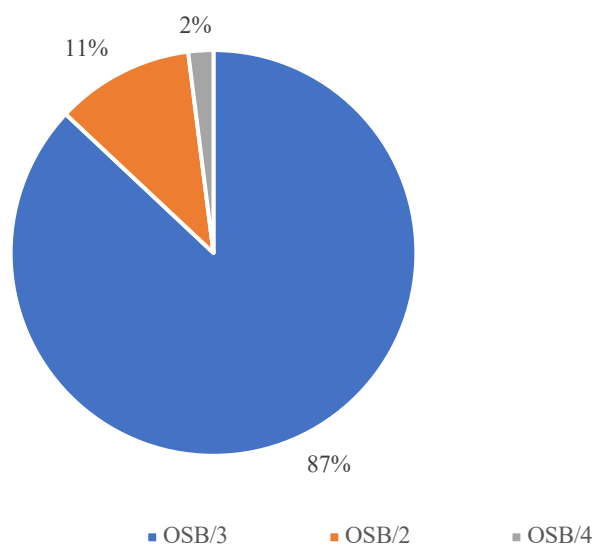


Figura 41 Produção dos diferentes graus de OSB na Europa em 2019 [63].

Em 2019, a nível europeu, os painéis OSB foram maioritariamente usados na construção civil, como se pode ver na figura 42.

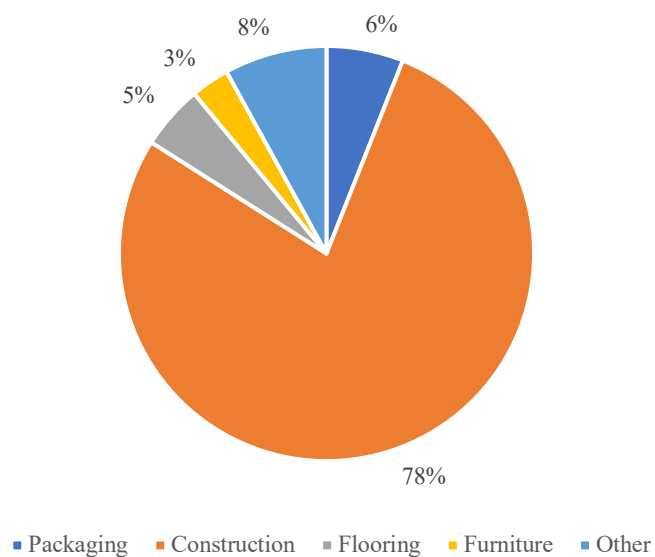


Figura 42 Aplicações de painéis OSB na Europa em 2019 [62].

2 Parte Experimental

Neste capítulo, descreve-se todo o trabalho desenvolvido, assim como as técnicas de produção e de caracterização utilizados.

O trabalho, foi executado através de duas etapas. Numa primeira fase obteve-se inicialmente três polióis, sendo dois produzidos a partir de ácido esteárico com di/pentaeritritol (poliól 2/ poliól 1) e o outro obtido a partir de glicerol com óleo alimentar (monoglicerídeo). Seguidamente, cada poliól obtido inicialmente (poliól 2, poliól 1 e monoglicerídeo), reagiu seguidamente com ácido dimérico de TOFA, dando assim origem aos polióis finais (tabela 5) utilizados na formulação do adesivo. A caracterização, destes últimos foi feita através da medição do valor de grupos hidroxilos (Valor OH) presentes na molécula, o valor ácido (VA), análise termogravimétrica (TGA) e análise FTIR.

Tabela 5 Designação dos polióis obtidos.

Reagentes	Designação do poliól
Ácido esteárico + Pentaeritritol	Poliól 1
Poliól 1 + Ácido dimérico	Poliól 1.1
Ácido esteárico + Dipentaeritritol	Poliól 2
Poliól 2 + Ácido dimérico	Poliól 2.2
Monoglicérideo + Ácido dimérico	Poliól 3

A segunda fase, consistiu na produção do adesivo de poliuretano, após a mistura do poliól e o isocianato numa reação de uma única etapa (figura 43). Posteriormente, este foi usado para produzir aglomerados de madeira. Por fim, procedeu-se a análise e caracterização das propriedades físicas dos painéis obtidos, através de testes de inchamento em água, avaliação da espessura média, avaliação da uniformidade, resistência aparente e a densidade.

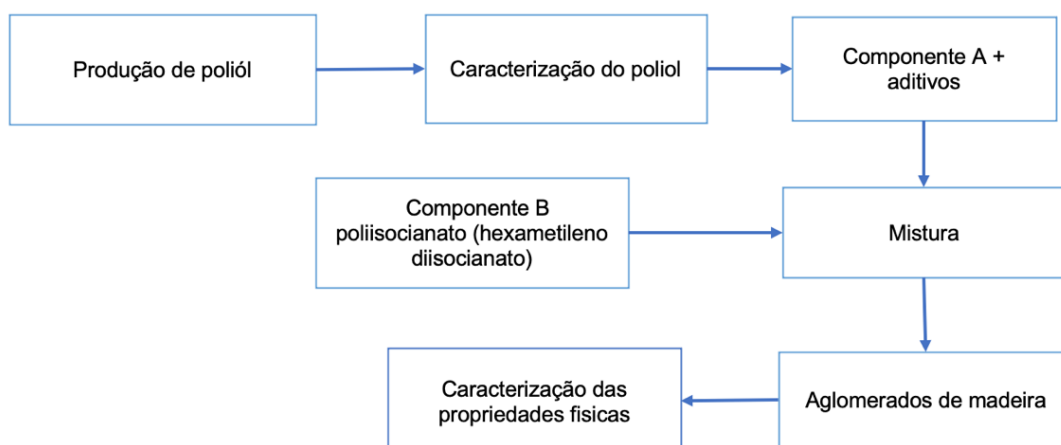


Figura 43 Diagrama ilustrativo do processo de produção de aglomerados de madeira.

2.1 Equipamentos e reagentes

Para a realização do trabalho experimental, utilizaram-se vários equipamentos e reagentes. Informações referentes aos reagentes, bem como dos fornecedores encontram-se na tabela 6.

Tabela 6 Tabela dos reagentes e fornecedores.

Reagentes	Fornecedores
Ácido esteárico	Dua kuda
Pentaeritritol	Ercros
Dipentaeritritol	Ercros
Unidyme 18 (Ácido dimerico TOFA)	Kraton
Óleo vegetal	-
Glicerina	Fischer chemical
Hidróxido de sódio (NaOH)	AppliChem GmbH
DMPA	Acros organics
Anidro acético	Fischer chemical
Trietanolamina	Greenseal research
Lignina Alkali	Tokyo chemical industry
Isocianato (Desmodur DA-L)	Bayer MaterialScience
Água	-

2.2 Procedimento experimental

Na tabela 5, encontram-se os polióis produzidos no presente trabalho. Apenas o poliól 1.1, poliól 2.2 e o poliól 3, foram utilizados para a síntese do adesivo de poliuretano.

2.2.1 Produção de polióis

Produção do monoglicerideo e do poliól 3

O monoglicerideo foi produzido, de acordo com o trabalho da tese de mestrado do aluno David Bastos [64]

Inicialmente, adicionou-se num reator de 2 dm³, 245 g de glicerol, 900 g de óleo alimentar e 0,9 g de hidróxido de sódio (0,1% m/m). A montagem, como mostra a figura 44, consistiu num balão de quatro tubuladuras, equipado de um agitador mecânico, um condensador de refluxo e uma entrada de azoto.

A mistura foi submetida a um pré-tratamento térmico, a 120 °C, por aproximadamente 1 hora, de forma a remover qualquer água existente, posteriormente elevou-se a temperatura para 240 °C com uma agitação de 250-300 rpm. A reação foi seguida ao longo do tempo, e concluída quando a mistura de uma amostra de produto com etanol (3/4 etanol e 1/4 amostra), resultou numa solução homogénea castanha-amarelada transparente.



Figura 44 Montagem para a produção do monoglicerideo [64].

Após a produção do monoglicerideo, produziu-se o poliól 3, para isso num balão de fundo redondo de 2 dm³ de quatro tubuladuras, equipado de um agitador e uma entrada de azoto, colocou se 609 g de monoglicerideo, 508 g de ácido dimérico de TOFA, e 4 g de ácido p-toluenossulfônico (PTSA) como catalisador (0,5% m/m). De seguida aqueceu-se a mistura a 210-230 °C com uma agitação entre 250-300 rpm. A reação concluiu-se quando se obteve um valor ácido abaixo de 20.

O poliól 3 foi produzido com o monoglicerídeo previamente disponível no laboratório.

Produção do poliól 1 e do poliól 1.1

Para a preparação do poliól 1 usou-se uma razão molar (2:1) de ácido esteárico para o pentaeritritol, e foi utilizado uma razão molar (3:2) de poliól 1 para ácido dimérico, para a síntese do poliól 1.1.

Começou-se por preparar o poliól 1, para isso num balão de fundo redondo de 2 dm³ de 4 tubuladuras, equipado de um agitador mecânico, e uma entrada de azoto, como mostra a figura 45, colocou-se 568 g de ácido esteárico, 135 g de pentaeritritol e 3,5 g de ácido p-toluenossulfônico (PTSA) como catalisador (0,5% m/m). De seguida, a mistura foi aquecida a 180 °C com uma agitação entre 150-400 rpm. A reação concluiu-se quando se obteve um valor ácido abaixo de 10.

Após a obtenção do poliól 1, preparou-se o poliól 1.1, para isso num balão de fundo redondo de 2 dm³ de 4 tubuladuras, equipado de um agitador mecânico, e uma entrada de azoto, colocou-se 501 g de poliól 1, 282 g de ácido dimérico de TOFA. A seguir, a mistura foi aquecida a 210 °C com uma agitação entre 150-400 rpm. A reação, concluiu-se quando se obteve um valor ácido abaixo de 10.



Figura 45 Montagem para a produção do poliól 1.

Produção do poliól 2 e do poliól 2.2

Foi utilizado uma razão molar (4:1) de ácido esteárico para dipentaeritritol, para a preparação do poliól 2, e utilizou-se uma razão molar (3:2) de poliól 2 para ácido dimérico, para a síntese do poliól 2.2.

O procedimento para a preparação do poliól 2 é igual ao descrito anteriormente (poliól 1), sendo a única diferença as quantidades utilizadas, 512 g de dipentaeritritol, 114 g de ácido esteárico e 3 g de ácido p-toluenossulfônico (PTSA).

O procedimento para a preparação do poliól 2.2 é igual ao descrito anteriormente (poliól 1), sendo a única diferença o nível das quantidades utilizadas, 499 g de poliól 2 e 142 g de ácido dimérico.

2.2.1.1 Métodos de caracterização de polióis

Valor ácido

Dissolveu-se 1-2 g de amostra de poliól em 40-50 ml de THF, depois titulou-se a solução resultante com uma solução de KOH 0,1 N (em etanol) usando timolftaleína como indicador (1% em THF).

O valor ácido, é definido como a quantidade mínima necessária de KOH para neutralizar a quantidade de ácido presente em 1 g de amostra. De acordo com a equação (1), C é a concentração do titulante (mol/dm^3), $PM_{\text{solução}}$ é o peso molecular da solução (g/mol), ΔV é a variação do volume de titulante (cm^3) e m_{amostra} a massa da amostra pesada (g).

$$\text{Valor ácido} = \frac{C * PM_{\text{solução}} * \Delta V}{m_{\text{amostra}}} = \frac{0,1 * 56,1 * \Delta V}{m_{\text{amostra}}} \quad (1)$$

Valor OH

Dissolveu-se 1 g de amostra em 40-50 cm^3 de THF. Posteriormente, adicionou-se 10 cm^3 da solução catalisadora (1% (4-N, N-dimetilaminopiridina (DMAP) em THF), 10 cm^3 de solução acetilante (12,5 % anidrido acético em THF) e agitou-se durante 10 minutos. De seguida, adicionou-se 2 cm^3 de água, e prosseguiu-se a agitação por mais 30 min. Por fim adicionou-se o indicador fenolftaleína (1% em THF) e titulou-se com solução KOH 0,5N (em etanol).

Após a titulação da amostra, titulou-se uma solução do branco, que é uma solução idêntica à anterior, mas sem a amostra. O valor OH foi calculado pelas equações (2) e (3) e é definido como o valor de KOH, expresso em mg, necessário para neutralizar o ácido acético. Onde C é a concentração do titulante (mol/dm^3), $PM_{\text{solução}}$ é o peso molecular da solução (g/mol), $\Delta V_{\text{amostra}}$ é a variação do volume da amostra, ΔV_{branco} é a variação do volume do branco (ml) e m_{amostra} é a massa de amostra pesada (g).

$$Valor\ OH = \frac{C * (\Delta V_{branco} - \Delta V_{amostra}) * PM_{solução}}{m_{amostra}} + Valor\ ácido \quad (2)$$

$$Valor\ OH = \frac{0,5 * 56,1 * (\Delta V_{branco} - \Delta V_{amostra})}{m_{amostra}} + Valor\ ácido \quad (3)$$

Determinação do peso molecular

O peso molecular foi calculado usando o valor ácido, o valor OH e a funcionalidade do poliól, como é descrito na equação (4), onde PM é o peso molecular da amostra (g/mol), valor ácido em (mg KOH/g) e o valor OH em (mg KOH/g).

$$Peso\ molecular\ (PM) = \frac{56100 * funcionalidade}{valor\ ácido + valor\ OH} \quad (4)$$

FTIR-ATR

O FTIR (*Fourier-transform infrared*) é uma técnica muito utilizada para obter o espectro infravermelho de amostras nos estados sólido, líquido ou gasoso. Este espectro permite obter informações em termos de grupos funcionais presentes na amostra.

O ATR, em português, reflexão total atenuada, é um acessório em forma de cristal, que garante a reflexão do feixe IR pelo menos uma vez na superfície da amostra que está em contacto com o cristal [65].

De forma a obter os espectros, colocou-se a amostra sobre o cristal, cobrindo toda a sua superfície, de seguida iniciou-se a aquisição do espectro de infravermelho com auxílio de um computador associado ao equipamento (figura 46). Os espectros foram obtidos entre 600- 4000 cm⁻¹ com uma resolução de 4 cm⁻¹.



Figura 46 FTIR-ATR PerkinElmer Spectrum Two.

Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica que permite estudar a estabilidade térmica de materiais. Esta análise é efetuada num equipamento (figura 47), que consiste numa balança de precisão e um prato onde as amostras são colocadas, ambos no interior de um forno. Este equipamento mede a variação da massa da amostra (expressa em %) em função da temperatura ao longo do tempo. A rampa de aquecimento pode ser predefinida, para aumentar a uma taxa constante.

De modo a estudar a estabilidade térmica dos polióis, utilizou-se uma atmosfera de azoto a um caudal de entrada de 200 ml/min, pequenas massas de amostra, como por exemplo 8,272 mg de poliól 2.2, em cadinhos de alumínio, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min.



Figura 47 TGA Hitachi STA7200.

2.2.2 Produção de aglomerados de madeira

Os três polióis finais obtidos (poliól 1,1, poliól 2,2, poliól 3) foram usados para produzir várias formulações de adesivos de poliuretano, e assim produzir aglomerados de madeira.

A primeira etapa consistiu em misturar o adesivo, nomeadamente, o poliól e o isocianato com a madeira. Os aglomerados produzidos são compostos por 3 camadas, sendo uma camada interna (partículas de madeira mais grossas) e 2 camadas externas (partículas de madeira mais finas). A camada interna possui 100g de partículas de madeira e cada camada externa possui 50g de partículas de madeira, com 3%(m/m); 7,5%(m/m); 12% (m/m) de adesivo.

Após a primeira etapa, preparou-se um molde de 15X15 cm (figura 48), que foi de seguida levado à prensa (figura 49), a uma pressão, temperatura e tempo pré-definidos.

Todos os painéis foram produzidos à mesma pressão de 10 kg/cm², mas a temperaturas e tempos variáveis ao longo do teste. Para cada condição, produziram-se 3 painéis, com 3%; 7,5%; 12% (m/m) de adesivo, respetivamente.

A tabela 7, apresenta as condições utilizadas para a produção dos aglomerados de madeira.

Tabela 7 Condições usadas para a produção dos aglomerados de madeira.

Condição	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Pressão (kg/cm ²)
1	132	8	10
2	132	10	
3	160	8	
4	160	10	
5	180	8	
6	180	10	



Figura 48 Molde para a produção dos aglomerados de madeira.



Figura 49 Prensa usada para a produção dos aglomerados de madeira.

2.2.2.1 Caraterização dos aglomerados de madeira

Teste de inchamento em água

Realizou-se testes de inchamento em espessura às placas de aglomerados, de modo a determinar a estabilidade dimensional (inchamento em espessura) destas, após imersão num banho de água (figura 51).

Inicialmente os provetes (2 de cada placa) foram cortados com a dimensão 5X5 cm, após a medição da espessura em 3 pontos diferentes(figura 50), estes são imersos em água com as faces verticais, a 30 °C e PH de 7 , a uma profundidade de 25 mm. Após 1 hora, os provetes são retirados da água, limpos e colocados a temperatura ambiente durante 2h, sobre uma superfície não absorvente.

A espessura é novamente medida nos três pontos inicialmente referidos e de seguida efetuou-se a média aritmética para cada provete.

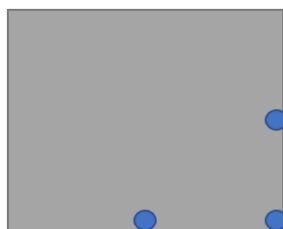


Figura 50 Ilustração dos pontos usados para medir a espessura.

O inchamento para cada provete é obtido através da equação seguinte:

$$I\% = \frac{Ef - Ei}{Ef} * 100 \quad (5)$$

Sendo Ef a espessura final e Ei a espessura inicial. O inchamento é dado pela média dos valores obtidos para os 2 provetes.



Figura 51 Banho usado para os testes de inchamento em espessura.

Avaliação da uniformidade e da espessura dos aglomerados de madeira

Realizou-se testes para avaliar a uniformidade dos aglomerados de madeira, através do cálculo do desvio padrão da espessura de cada aglomerado, medida em 3 pontos, como mostra a figura 50 com auxílio de um paquímetro.

Com as espessuras medidas inicialmente, também foi possível calcular a espessura média de cada aglomerado, de modo a avaliar o comportamento deste parâmetro, em função das condições de prensagem.

Densidade dos aglomerados de madeira

A densidade dos aglomerados foi calculada através da equação 6, onde $m_{\text{aglomerado}}$ é a massa do aglomerado, E_{media} é a espessura média do aglomerado e $A_{\text{aglomerado}}$ é a área do aglomerado.

$$densidade(kg/m^3) = \frac{m_{aglomerado}}{E_{media} \times A_{aglomerado}} \quad (6)$$

3 Resultados e Discussão

3.1 Caracterização de polióis

Na tabela 5, encontra-se a designação de cada poliól produzido. De salientar que apenas o poliól 1.1, poliól 2.2 e o poliól 3, foram usados na preparação do adesivo, uma vez que são os mais hidrofóbicos.

3.1.1 Valor ácido (VA)

Foram determinados, os valores ácidos tanto para os polióis iniciais como para os finais, usados na síntese do adesivo.

Na figura 52, apresenta-se a evolução do valor ácido do poliól 3, produzido a partir do monoglicerideo com ácido dimérico de TOFA. Inicialmente obteve-se um valor ácido de 62, o que é expectável uma vez que, a mistura reacional contém um excesso de ácido dimérico. Após 270 min de reação, obteve-se um valor ácido ainda muito elevado de 49, de modo a baixar este valor, adicionou-se inicialmente um excesso 20% de monoglicerideo, e depois de 180 min obteve-se um valor ácido de 35, que continua a ser um valor elevado. Para baixar ainda mais este valor e obter o valor ácido final de 13, depois de 450 min de reação, foi necessário adicionar mais 70% de excesso de monoglicerideo.

Portanto, foi necessário um excesso de 90% (m/m) de monoglicerideo e 900 min, para obter um Valor ácido final de 13.

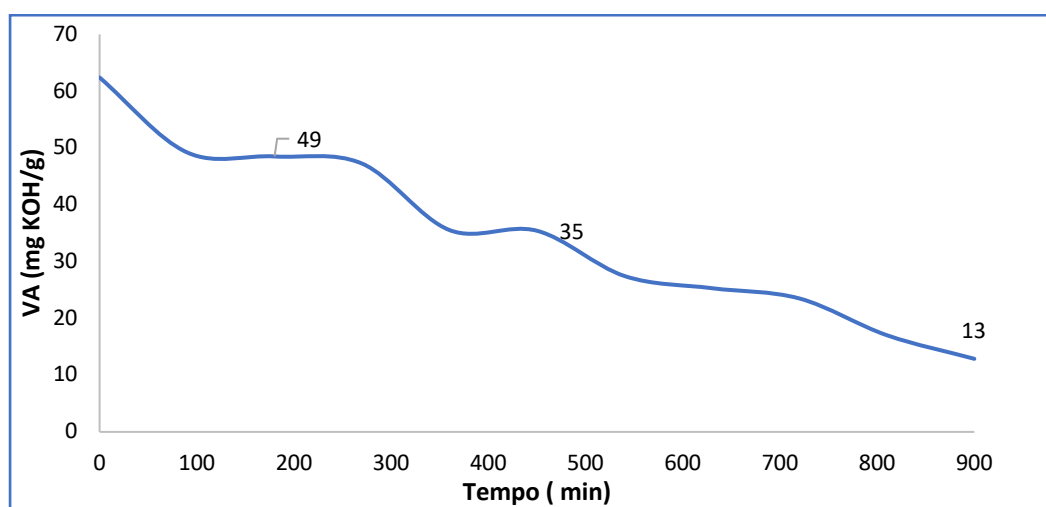


Figura 52 Evolução do valor ácido do poliól 3.

As figuras 53 e 54 apresentam a evolução dos valores ácidos do poliól 1 e poliól 1.1, após 60 min e 180 min, obtiveram-se valores ácidos finais de 5 e 6, respetivamente

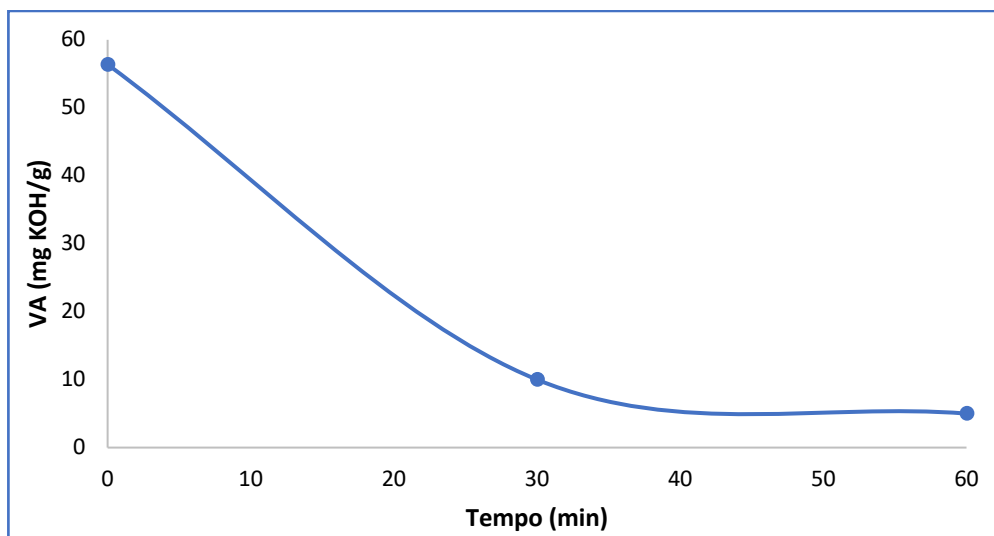


Figura 53 Evolução do valor ácido do poliól 1.1.

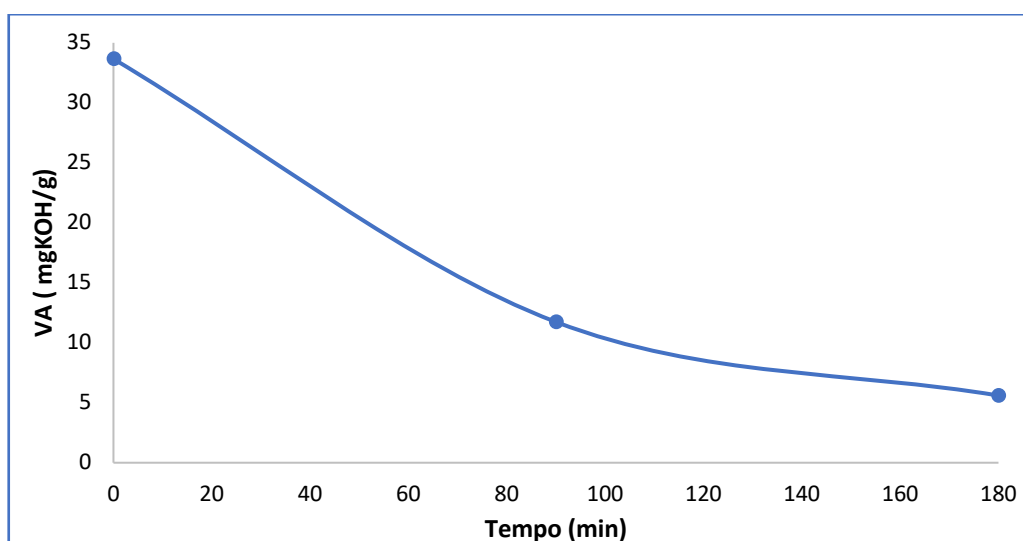


Figura 54 Evolução do valor ácido do poliól 1.1.

As figuras 55 e 56 apresentam a evolução dos valores ácidos do poliól 2 e poliól 2.2, após 90 min e 180 min de reação, foram obtidos valores ácidos finais de 5 e 6 respectivamente. A reação para a produção do poliól 2, levou 30 min a mais em relação ao do poliól 1, devendo-se provavelmente à estrutura do poliól 2 ser um pouco diferente e pelo facto de possuir um peso molecular maior.

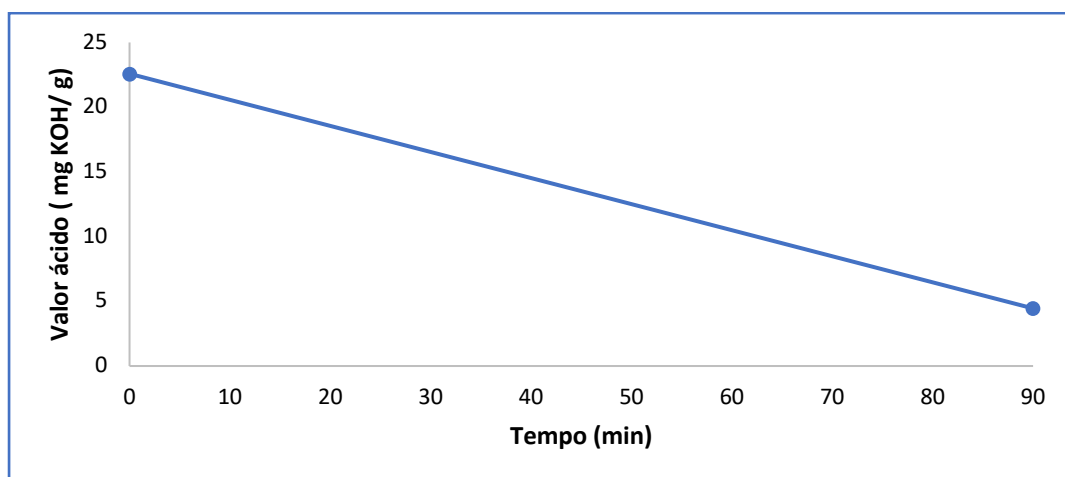


Figura 55 Evolução do valor ácido do poliól 2.

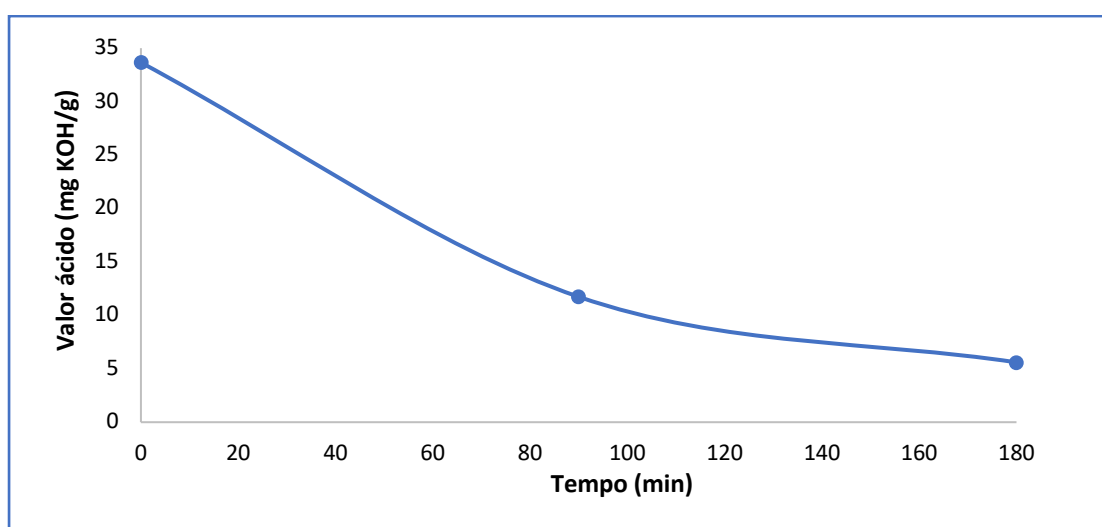


Figura 56 Evolução do valor ácido do poliól 2.2.

3.1.2 Peso molecular

Não foi possível determinar o peso molecular experimental dos polióis, devido ao atraso dos reagentes encomendados. Por este motivo, determinou-se o peso molecular teórico, tendo em conta a estequiometria da reação.

O peso molecular dos polióis foi estimado através da fórmula química do poliól, tendo em conta a estequiometria da reação e a estrutura molecular esperada para cada um dos polióis. A tabela 8, apresenta a fórmula química e o peso molecular dos polióis obtidos.

Tabela 8 Peso molecular dos polióis obtidos tendo em conta a fórmula química.

Poliól	Fórmula	Peso molecular(g/mol)
Poliól 1	$C_{41}H_{80}O_6$	668
Poliól1.1	$C_{195}H_{368}O_{22}$	3060
Poliól 2	$C_{82}H_{158}O_{11}$	1318
Poliól 2.2	$C_{318}H_{602}O_{37}$	5010
Poliól 3	$C_{57}H_{106}O_8$	918

3.1.3 FTIR-ATR

Foram traçados, espetros FTIR de todos os polióis obtidos. A figura 57, apresenta o espectro dos monoglicerídeos, sendo que o espectro azul representa o monoglicerídeo produzido neste trabalho e o outro (castanho) do monoglicerídeo disponível no laboratório.

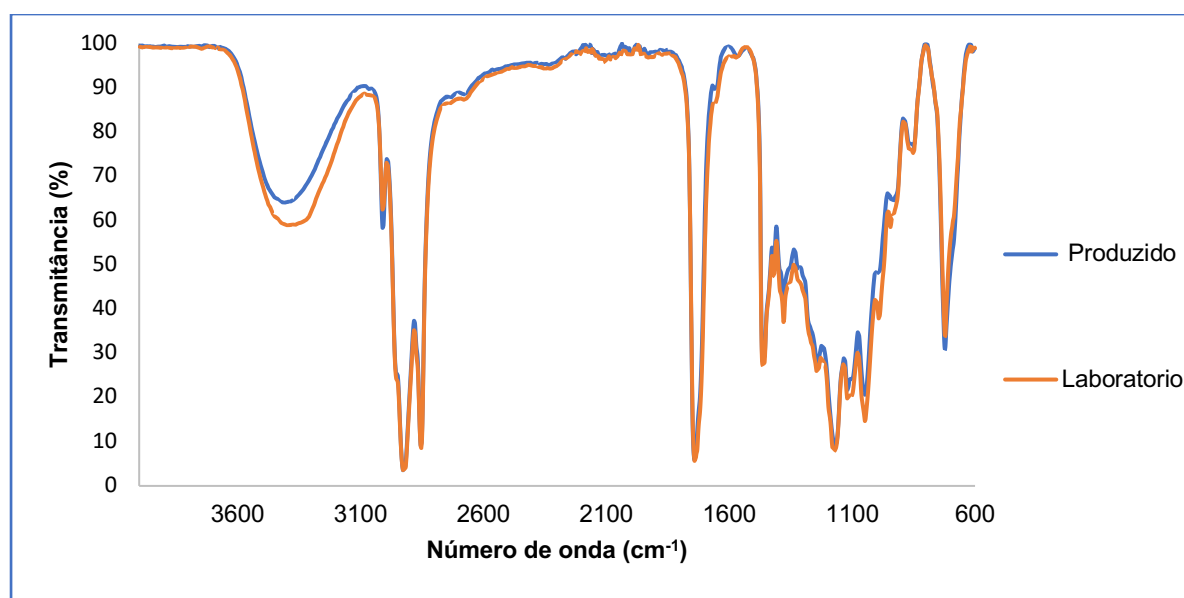


Figura 57 Comparação dos espectros FTIR-ATR do monoglicerídeo produzido neste trabalho e disponível no laboratório.

Ambos os espetros, apresentam apenas uma diferença notável na intensidade da banda, que corresponde ao estiramento do grupo (O-H) do álcool, em torno de $3520-3200\text{ cm}^{-1}$ [66], isto pode ser explicado pelo facto, de que a razão entre o grupo hidroxilo e outros grupos presentes na molécula (principalmente alcanos) é muito baixa no monoglicerídeo produzido neste trabalho. Além desta banda, nos dois espetros, observa-se entre $3000-2850\text{ cm}^{-1}$ duas bandas intensas relacionadas ao estiramento (C-H) dos alcanos, $1738-1740\text{ cm}^{-1}$ uma banda intensa relacionada ao estiramento do grupo (C=O) do éster, $1190-1163\text{ cm}^{-1}$ relacionada ao estiramento do grupo (C-O) do éster e a última banda entre $735-680\text{ cm}^{-1}$ que corresponde ao bending do grupo (C=C), do alceno di-substituído, provavelmente proveniente do óleo vegetal [66] [67].

A figura 58, apresenta os espectros do monoglicérideo e do poliól 3 (monoglicerideo + ácido dimérico de TOFA).

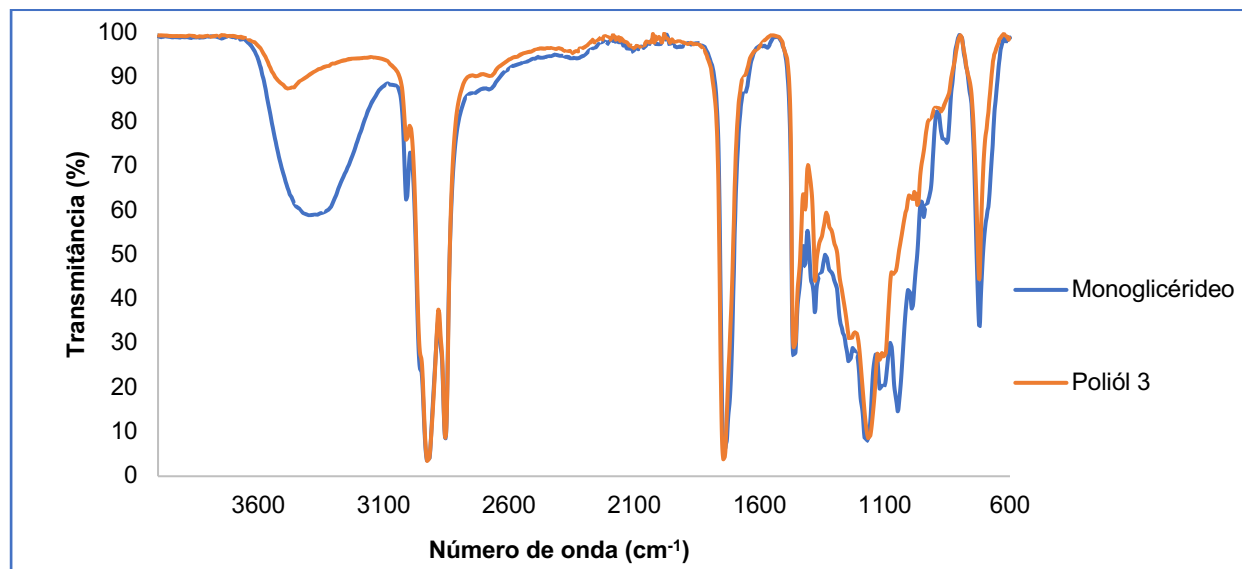


Figura 58 Comparação dos espectros FTIR-ATR do monoglicérideo e do poliól 3.

A única diferença notável entre os dois espectros é a diminuição da intensidade da banda entre 3520-3200 cm^{-1} do poliól 3, que corresponde ao estiramento do grupo (O-H) do álcool, e isto confirma que a reação de esterificação entre o monoglicérideo e o ácido dimérico, foi bem-sucedida. Além desta banda, as outras bandas são idênticas às descritas inicialmente para o monoglicerideo.

A figura 59, apresenta os espectros do poliól 3 e do ácido dimérico.

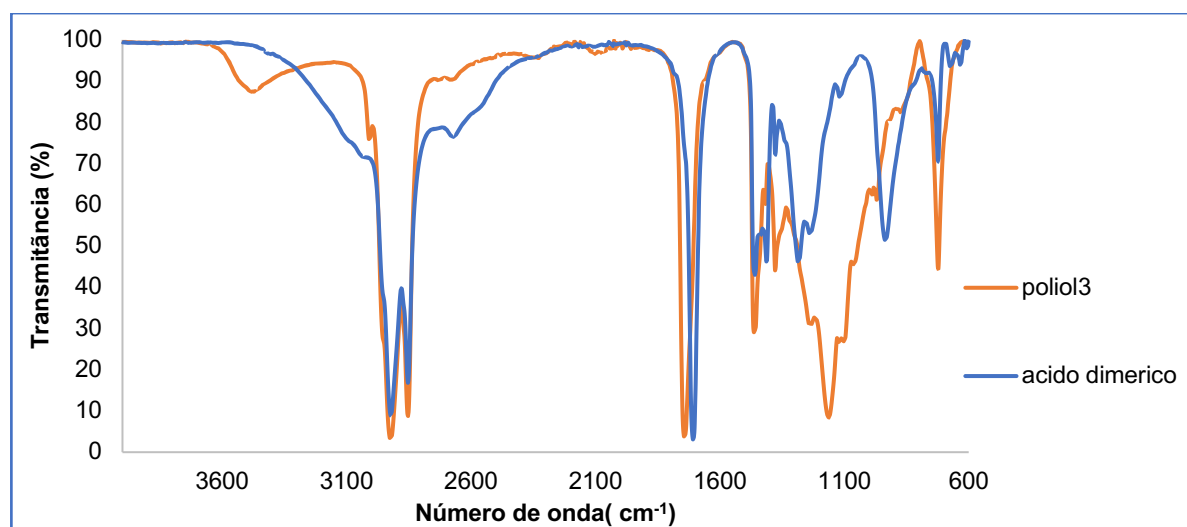


Figura 59 Comparação do espectro FTIR do poliól3 com ácido dimérico de TOFA.

Observando a figura 59, é possível verificar a diferença entre os comprimentos de onda do grupo carbonilo, sendo que no poliól 3, esta banda aparece em torno de 1742 cm^{-1} , característico de esteres, por outro lado a banda relacionada ao grupo (C=O) do ácido dimérico, aparece entre $1720\text{--}1706\text{ cm}^{-1}$, o que é característico de dímeros de ácidos carboxílicos [66]. Além disso, é possível observar a banda relacionada ao estiramento do grupo (OH) do álcool no poliól 3, entre $3520\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, e a banda larga relacionada ao estiramento do grupo (OH) do ácido dimerico, característico de ácidos carboxílicos, que aparece a um comprimento de onda menor, centrado em 3000 cm^{-1} [66]

Nas figuras 60 e 61, apresentam-se os espectros FTIR do poliól 1 (ácido esteárico + pentaeritritol) e uma sobreposição do mesmo com o poliól1.1 (poliól 1 + ácido dimérico de TOFA), respectivamente.

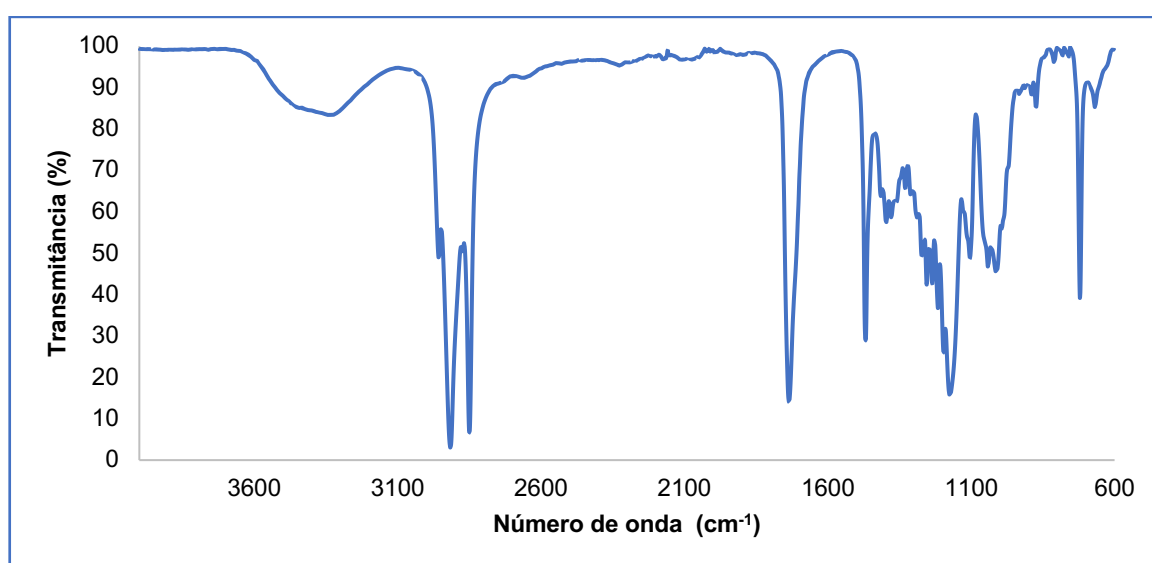


Figura 60 Espectro de FTIR-ATR do poliól 1.

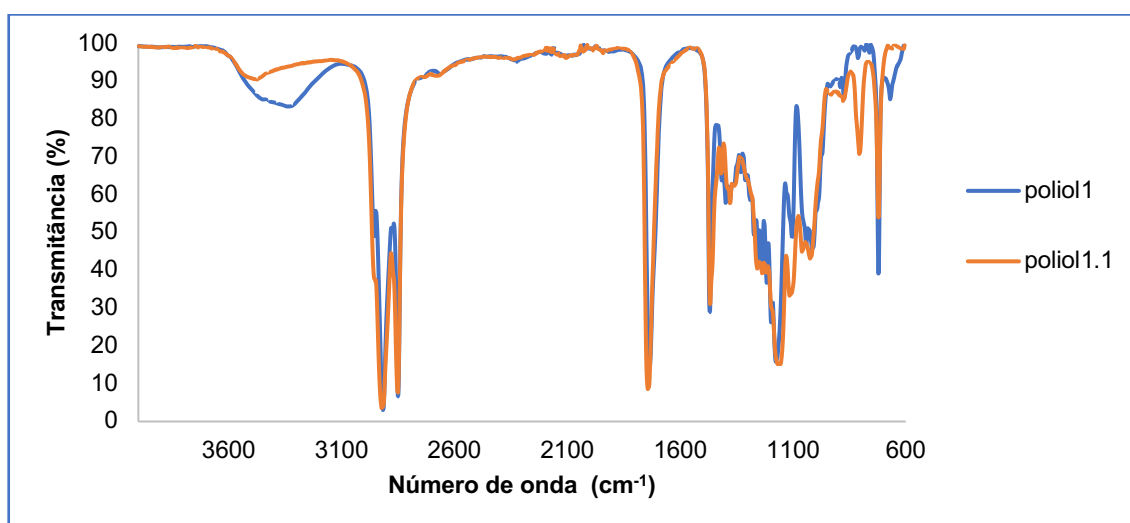


Figura 61 Comparação dos Espectros de FTIR-ATR do poliól 1 e do poliól 1.1.

Analisando a figura 60, observa-se uma banda larga em torno de $3670\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ que corresponde à banda de estiramento intermolecular do grupo (O-H) do álcool, duas bandas intensas entre $3000\text{-}2840\text{ cm}^{-1}$ relacionadas ao estiramento (C-H) dos alcanos, uma banda intensa em 1733 cm^{-1} relacionada ao estiramento (C=O) do éster, uma banda entre $1200\text{-}1163\text{ cm}^{-1}$ relacionada ao estiramento C-O do éster e por ultimo temos uma banda entre $740\text{-}670\text{ cm}^{-1}$ que corresponde ao rock do grupo (C-H) dos alcanos[66][70].

A figura 61, apresenta uma única diferença notável entre os dois espectros, devido à diminuição da banda entre $3520\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$, no poliól1.1, que corresponde ao estiramento (O-H) do álcool, e isto confirma que a reação de esterificação foi bem-sucedida. Além desta banda, as outras bandas são idênticas às descritas anteriormente para o poliól 1.

As figuras 62 e 63 apresentam os espectros FTIR do poliól 2 (ácido esteárico + dipentaeritritol) e uma sobreposição do mesmo com o poliól 2.2 (poliól 2 + ácido dimérico de TOFA), respetivamente.

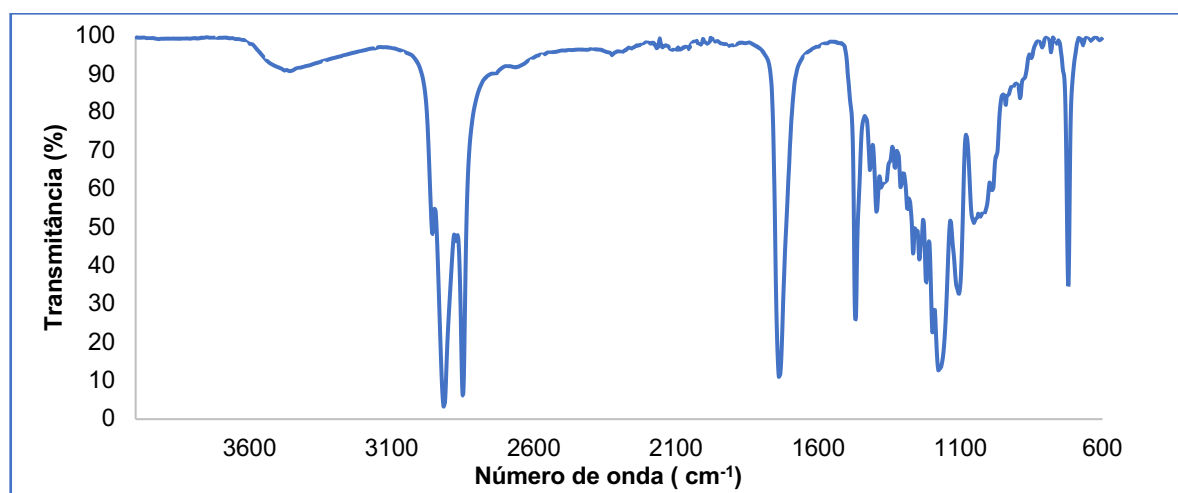


Figura 62 Espectro de FTIR-ATR do poliól 2

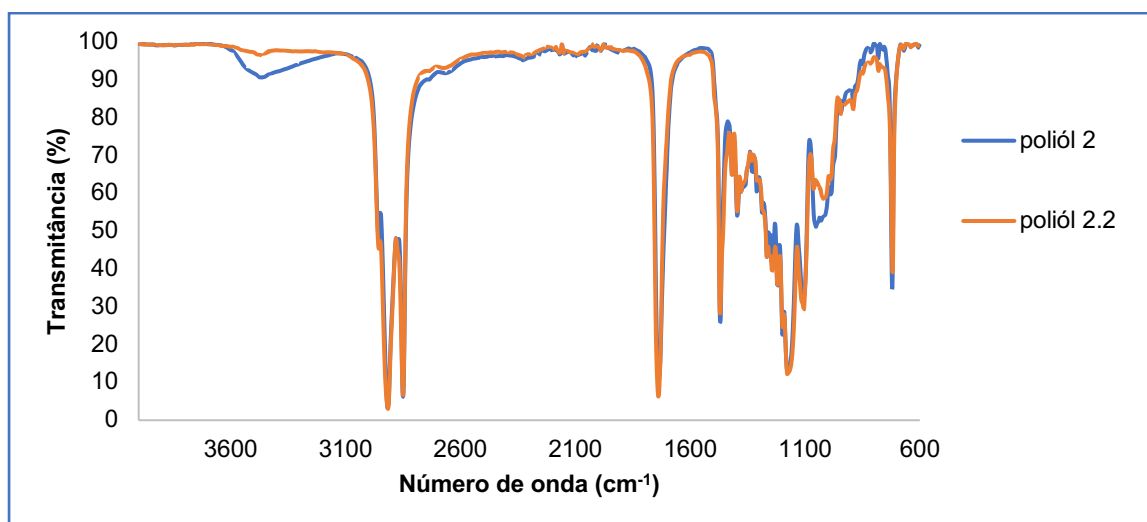


Figura 63 Comparação dos Espectros de FTIR-ATR do poliól 2 e do poliól 2.2.

Uma vez que as estruturas moleculares do poliól1 e poliól 2 são quase idênticas, apresentando uma ligeira diferença devido à existência de uma ponte de éter na estrutura molecular do poliól 2, e esta diferença traduz-se pela intensidade da banda em torno de 1104 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento do grupo (C-O) do éter, como mostra a figura 64. Além disso, outra diferença notável, é a baixa intensidade da banda de estiramento O-H do poliól 2, devendo-se pelo fato da razão entre o grupo hidroxilo e outros grupos presentes na molécula (principalmente alcanos) é muito baixa. Portanto, Além destas duas bandas, as outras bandas dos polióis 2 e 2.2 são idênticas às descritas anteriormente para o poliól1 e o poliól1.1 respetivamente.

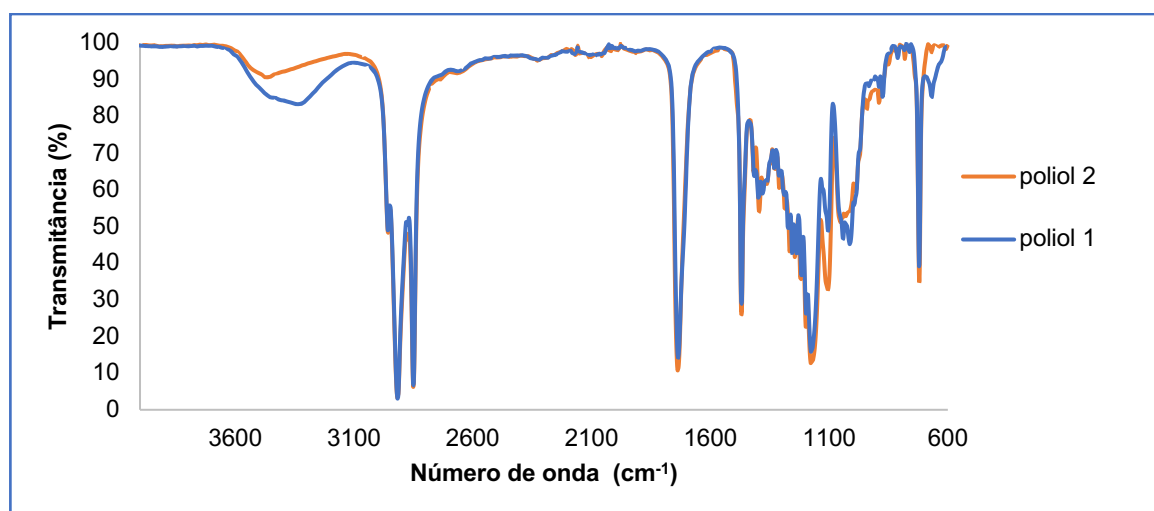


Figura 64 Comparação dos espectros de FTIR-ATR do poliól 1 e do poliól 2.

3.1.4 TGA

Foi estudado a estabilidade térmica dos três polióis principais, usados para a formulação dos adesivos, através da análise termogravimétrica, a uma gama de temperaturas entre 36- 600°C .

A figura 65, apresenta as curvas TG e DTG do poliól 3.

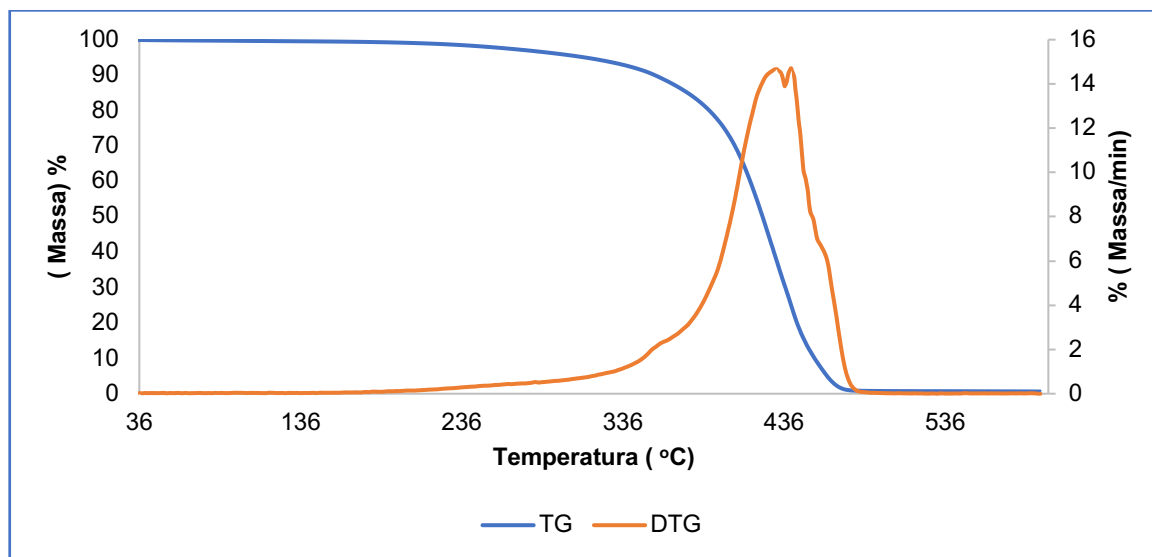


Figura 65 Curvas TG e DTG do poliól 3.

Analisando a figura 65, observa-se um início de perda de massa a uma temperatura por volta de 200 °C e termina aos 480 °C. O facto de não existir nenhuma perda de massa aos 100 °C, traduz a ausência da água na amostra, uma vez que este é o único subproduto produzido durante a reação para a obtenção deste poliól. Neste intervalo, perde-se aproximadamente 100 % do material.

Além disso, pela curva DTG podemos concluir que a degradação, ocorre em uma única etapa, possivelmente devido à quebra das ligações moleculares na amostra, que ocorre normalmente a temperaturas acima de 200 °C, que consequentemente resulta em produtos mais voláteis. A temperatura máxima, que corresponde à temperatura em que a velocidade de degradação é máxima, é de 439°C.

A figura 66, apresenta as curvas TG e DTG do poliól 1.1.

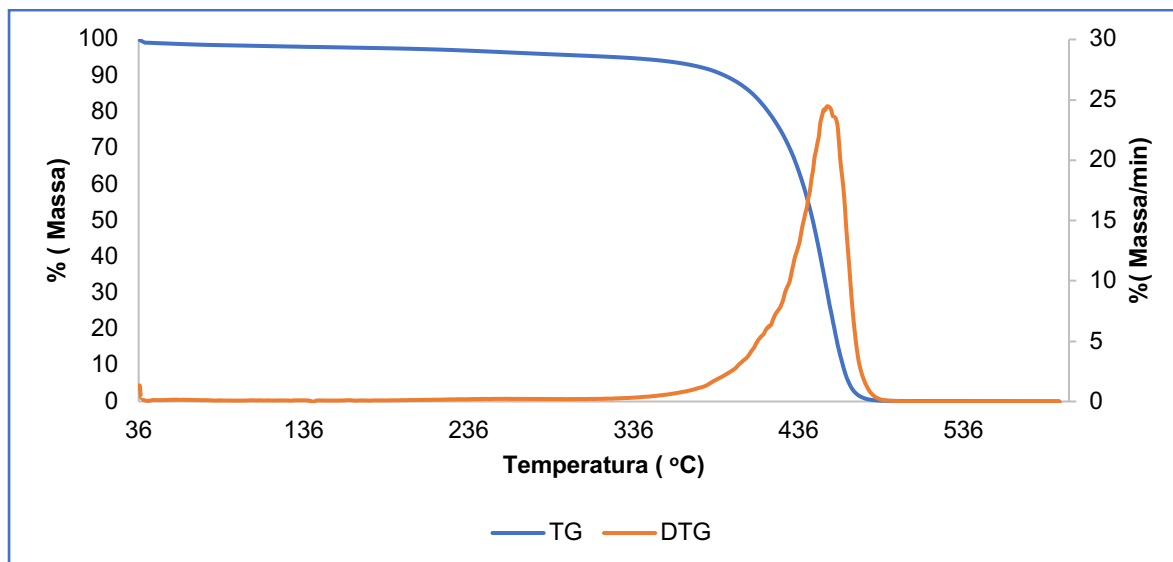


Figura 66 Curvas TG e DTG do poliól 1.1.

Como podemos ver na figura 66, a perda de massa começa a uma temperatura por volta de 200 °C e termina a 480 °C. Neste intervalo o material perde aproximadamente 98 % da sua massa inicial, devendo-se provavelmente à quebra das ligações moleculares na amostra. Pela DTG, a temperatura máxima é de 455 °C.

Por fim, a figura 67 apresenta as curvas TG e DTG do poliól 2.2

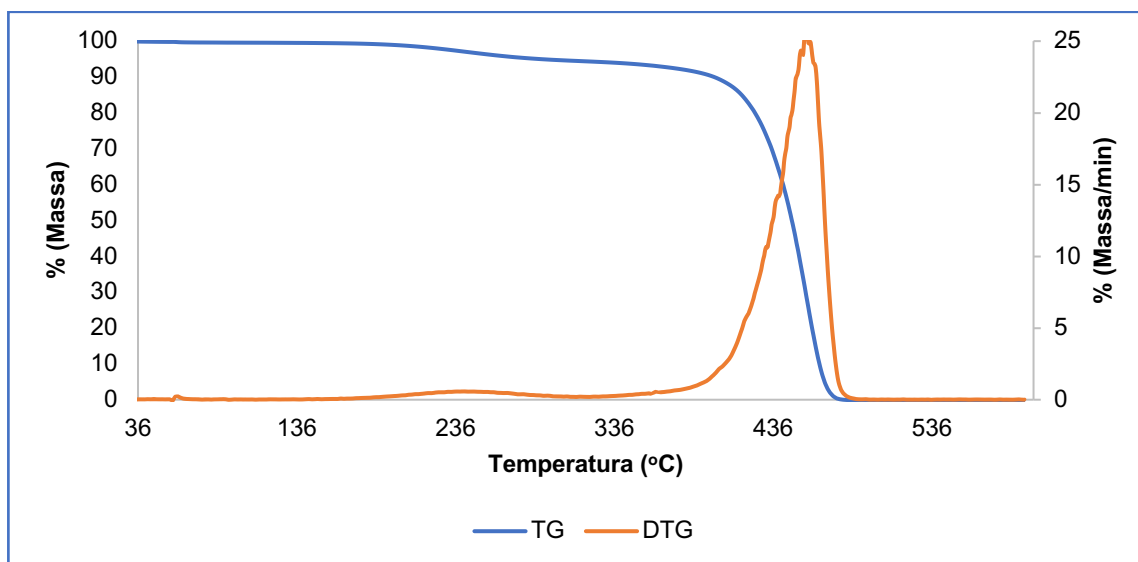


Figura 67 Curvas TG e DTG do poliól 2.2.

Observando a figura 67, a perda de massa começa por volta de 200 °C e termina a 480 °C. Neste intervalo o material perde aproximadamente 98% da sua massa inicial, devendo-se provavelmente à quebra das ligações moleculares na amostra. Pela DTG, a temperatura máxima é de 460 °C.

3.2 Caracterização de aglomerados de madeira

Inicialmente, mediu-se a humidade das partículas de madeira, obteve-se 5% e 6% para a camada interna e a camada externa, respetivamente.

3.2.1 Testes de inchamento em água

Foram desenvolvidas várias formulações de aglomerados de madeira, e estas originaram painéis rígidos (rigidez aparente) e pouco rígidos. Apenas alguns dos painéis, que apresentavam uma rigidez aparente suficiente, foram submetidos a testes de inchamento.

Como podemos ver na tabela 9, apenas os aglomerados # 52 e # 21 apresentam valores de inchamento de acordo com as especificações exigida (anexo 6.1) ou seja inferior a 8, portanto são os que absorvem menos água. Este resultado traduz a hidrofobicidade dos polióis 1.1 e 2.2.

Quanto aos outros aglomerados, principalmente os que foram produzidos apenas com o isocianato, apresentam valores de inchamento mais elevados, consequentemente são os que absorvem mais água, isso pode ser explicado pelo facto do isocianato ser alifático hidrofilico, em comparação ao pMDI geralmente usado, que é aromático, por tanto é mais reativo e também mais resistente à água [68].

Os aglomerados #57 e #49, também apresentam valores de inchamento relativamente elevados, o que pode ser explicado pelo facto do poliól 3 ser o menos hidrofóbico de todos, uma vez que possui apenas uma cadeia carbonada, proveniente do ácido dimerico de *TOFA*, e os outros polióis possuem mais de quatro cadeias carbonadas, portanto são mais hidrofóbicos.

As formulações dos outros aglomerados não submetidos a testes de inchamento, encontram-se no anexo 6.2. Dados utilizados para calcular o inchamento dos aglomerados, encontram-se no anexo 6.4.

Tabela 9 Resultados do teste de inchamento dos aglomerados de madeira.

Poliól	# Indicativo placa	Formulação	Condição	Inchamento (%)
	19	6% de poliól 1.1 + 6% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	2	11
	36	3,75% de poliól 1.1 + 3,75% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	2	15
	48	6% de poliól 1.1 + 6% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	3	22
	46	1,5% de poliól 1.1 + 1,5% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	3	37

Poliól 1.1	52	6% de poliól 1.1 + 6% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	4	6
	50	1,5% de poliól 1.1 + 1,5% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	4	43
	39	6% de poliól 1.1 + 6% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	5	19
	42	3,75% de poliól 1.1 + 3,75% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	5	29
	51	1,5% de poliól 1.1 + 1,5% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	6	42
Poliól 2.2	40	3,75% de poliól 2.2 + 3,75% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	1	21
	27	6% de poliól 2.2 + 6% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	2	24
	34	3,75% de poliól 2.2 + 3,75% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	2	25
	54	3,75% de poliól 2.2 + 3,75% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	3	28
	21	6% de poliól 2.2 + 6% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	4	7
	22	3,75% de poliól 2.2 + 3,75% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	4	32
Poliól 3	57	6% de poliól 3 + 6% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	1	19
	49	3,75% de poliól 3 + 3,75% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	3	33
Isocianato	38	1,5% Isocianato + 20 ml Água	4	45
	33	3,75% Isocianato + 20 ml Água	5	32
	58	1,5% Isocianato + 20 ml Água	5	51
	13	3,75% Isocianato + 20 ml Água	6	39

3.2.2 Resistência aparente dos aglomerados de madeira

A tabela 10 apresenta a resistência aparente dos aglomerados de madeira.

Tabela 10 Resistência aparente, média da espessura, desvio padrão e densidade dos aglomerados de madeira.

Placa	Resistência aparente	Média espessura (cm)	Desvio padrão espessura	Densidade (kg/m³)
19	++	1,2	0,006	741
36	++	1,17	0,012	760
48	++	1,1	0	808
46	+	1,1	0	808
52	++	0,98	0	907
50	++	0,83	0	1071
39	++	1,18	0,044	753
42	++	1,21	0	735
51	++	0,82	0,010	1084
55	+	X	X	X
75	+	1,3	0,058	684
76	+	1,21	0,032	735
23	+	1,11	0,072	801
29	++	1,2	0,069	741
4	++	0,9	0,035	988
68	+	1,2	0,11	741
25	++	0,97	0,11	916
74	++	0,86	0,042	1034
40	++	0,92	0,010	966
27	++	0,91	0,044	977
34	++	1,02	0,006	871
54	++	1,2	0,070	741
21	++	0,88	0	1010
22	++	0,82	0,012	1084
65	++	1,07	0,091	831

37	+	1,33	0,046	668
71	+	1,4	0,064	635
35	++	1,01	0,095	880
66	++	1,22	0,127	729
79	++	0,76	0,029	1170
12	++	1,06	0,074	839
11	+	1,12	0,053	794
15	++	1,12	0,070	794
26	++	0,97	0,042	916
70	++	0,89	0,038	999
1	+	0,94	0,015	946
57	++	1,16	0	766
49	++	1,07	0,067	831
78	++	1,4	0,150	635
77	+	1,56	0,035	570
6	++	1,09	0,152	815
10	++	1,01	0,010	880
9	+	1,02	0,047	871
7	++	1,2	0,000	741
49	++	1,07	0,067	831
43	++	1,3	0	684
5	++	0,9	0,006	988
69	++	0,9	0,012	988
8	+	0,99	0,015	898
30	++	1,02	0,066	871
2	++	1,01	0,071	880
64	++	1,1	0	808
73	++	0,8	0,064	1111
60	++	0,9	0,006	988

59	+	0,87	0,040	1022
38	+	0,9	0,026	988
33	++	0,98	0,046	907
58	+	0,99	0,000	898
13	++	0,92	0,032	966
41	+	X	x	X
44	+	1,1	0,052	808
63	-	X	x	X
56	++	1,1	0,14	808
45	+	X	X	X
14	+	1,23	0,17	723
24	++	0,93	0,10	956
67	+	X	X	X
20	+	1	0,21	956
18	++	0,98	0,044	907
16	++	1,02	0,072	871
17	++	0,81	0,055	1097
3	++	0,91	0,015	977
31	++	0,91	0,010	977
62	-	1,3	0	684
72	-	X	X	X
61	-	1	0,021	889
32	-	1,1	0,100	808
28	-	0,9	0,061	988
53	-	1,06	0,076	839

Analisando a tabela 10, é possível observar que o adesivo aumenta efetivamente a resistência aparente dos aglomerados, uma vez que, os aglomerados produzidos sem adesivo, apresentam uma resistência aparente muito baixa (-).

Os aglomerados produzidos apenas com isocianato a 132 °C, apresentam uma resistência aparente muito baixa, devendo-se ao menor nível de cura do isocianato a esta temperatura. Quanto aos aglomerados produzidos com poliuretano, adicionando o poliól ao isocianato, estes aparentam ser muito mais resistentes, mesmo para a temperatura mais baixa de 132 °C, portanto o poliuretano aumenta efetivamente a resistência aparente do aglomerado, em relação aos aglomerados produzidos apenas com isocianato.

Os aglomerados produzidos com o poliól 1.1, poliól 2.2 e poliól 3, a 132°C, apresentam uma boa resistência (++) para quantidades de adesivo superiores ou iguais a 3,75%. No entanto, os

aglomerados produzidos com o poliól 1.1, a 132 °C e 8 min, apresentam uma resistência baixa(+), devendo-se ao menor nível de cura do adesivo, mas para a mesma temperatura e 10 min, os aglomerados apresentam uma boa resistência aparente (++) , devido ao maior nível de cura do adesivo.

De uma forma geral, todos os aglomerados tornam-se mais resistentes, para temperaturas superiores ou iguais a 160 °C e quantidades de adesivo adicionadas superiores ou iguais a 3,75%.

3.2.3 Avaliação da uniformidade e da espessura dos aglomerados de madeira

A espessura dos aglomerados, foi avaliada através do cálculo da média da espessura de cada painel, como mostra a tabela 10. Observa-se, para a mesma temperatura de prensagem, pressão aplicada e formulação do adesivo, quanto maior o tempo de prensagem, menor é a espessura média do aglomerado, devendo-se ao maior nível de cura do adesivo, facilitado por tempos longos de reação entre grupos (NCO) do isocianato e (OH) do poliól, e consequentemente o aglomerado não expande.

Por outro lado, para as mesmas condições anteriormente referidas, quanto menor o tempo de prensagem, maior é a espessura média do aglomerado, devendo-se ao menor nível de cura do adesivo uma vez que o tempo de reação é mais curto(entre NCO e OH), e consequentemente o aglomerado expande.

Também, é possível observar na tabela 10, que para o mesmo tempo, pressão aplicada e formulação do adesivo, quanto maior a temperatura de prensagem, menor é a espessura média do painel, devendo-se a cura completa do adesivo, uma vez que o aumento da temperatura origina velocidades de cura mais elevadas, consequentemente o aglomerado não expande.

Os aglomerados produzidos com o poliól 2.2, apresentam um comportamento diferente, quando se aumenta a temperatura de 160 °C para 180 °C (para o mesmo tempo de prensagem, pressão e formulação), ou seja, a espessura do aglomerado aumenta em vez de diminuir, isto pode ser devido à degradação do polímero, que ocorre provavelmente a temperaturas superiores a 160 °C.

Calculou-se, o desvio padrão da espessura de todos os aglomerados de madeira, como podemos ver na tabela 10, todos os painéis apresentam valores muito próximos de zero, portanto os painéis produzidos, são uniformes.

Dados utilizados para o cálculo da espessura média dos aglomerados, assim como para o desvio padrão encontram-se no anexo 6.3.

A figura 68, apresenta um exemplo do aglomerado obtido, a partir do poliól 3.

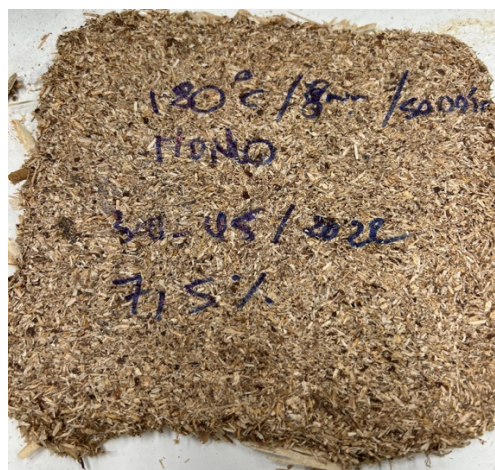


Figura 68 aglomerado produzido a partir do poliól 3.

3.2.4 Densidade dos aglomerados de madeira

Como podemos ver na tabela 10, todos os aglomerados apresentam valores um pouco superiores às especificações exigida (anexo 6.1) e um desvio aproximadamente de 11%. Isto pode ser devido a perda de partículas de madeira, que ocorre durante a preparação do molde e durante a prensagem, portanto a massa do aglomerado é inferior à massa total das partículas de madeira inicialmente pesadas.

4 Conclusões

Neste trabalho, sintetizaram-se várias formulações de adesivos de poliuretano, a partir de polióis sustentáveis. Numa primeira fase, produziram-se adesivos a partir da reação entre polióis com isocianato. A segunda fase, consistiu em produzir aglomerados de madeira, com o adesivo obtido, os quais foram posteriormente submetidos a testes de caracterização física de modo a avaliar propriedades tais como inchamento em água, espessura, uniformidade, densidade e resistência aparente.

A análise dos espectros FTIR-ATR dos polióis finais (poliól 1.1, poliól 2.2, poliól 3), obtidos a partir de reações de esterificação, permitiu concluir que as reações foram bem sucedidas, uma vez que os espectros revelam uma diminuição da intensidade dos grupos (OH). Além disso, as bandas correspondem às ligações moleculares, esperadas em cada poliól sintetizado.

A partir da análise TGA dos três polióis finais, foi possível concluir que os polióis finais, podem ser sujeitos a altas temperaturas, visto que estes, apresentam um início de perda de massa, a partir de 200 °C.

Os testes de inchamento em água, revelaram que as formulações das placas #52 e #21 (tabela 9), foram as que obtiveram melhores resultados, de acordo com as especificações exigidas (Anexo 6.1). Os aglomerados #57 e #49, obtidos a partir do poliól 3, apresentaram valores de inchamento relativamente elevados, devido a menor hidrofobicidade do poliól 3. Quanto aos outros aglomerados, principalmente os que foram produzidos apenas com o isocianato (hexametileno diisocianato polimérico), apresentam valores de inchamento mais elevados, sendo consequentemente os que absorvem maior quantidade de água. Por fim, os aglomerados produzidos sem adesivo, apresentaram-se com uma resistência muito inferior não tendo sido possível avaliar o seu ganho de massa de água através deste tipo de testes. Assim sendo, os polióis obtidos a partir de pentaeritritol (poliól 1.1) e dipentaeritritol (poliól 2.2), são os mais adequados para a produção de adesivos de poliuretano, para aglomerados de madeira, uma vez que dão origem a adesivos mais hidrofóbicos.

Da análise da resistência aparente dos aglomerados, permitiu concluir-se que a adição do adesivo aumenta consideravelmente a resistência dos aglomerados, dada a perda de resistência para os aglomerados produzidos sem o mesmo. No entanto, os aglomerados produzidos apenas com o isocianato (hexametileno diisocianato polimérico), apresentam um aumento da sua resistência com o aumento da temperatura de 132 °C para valores iguais ou superiores a 160 °C e para quantidades de adesivo iguais ou superiores a 3,75%. Quanto aos outros aglomerados, produzidos com poliuretano, adicionando o poliól ao isocianato, estes apresentam uma boa resistência, para temperaturas iguais ou superiores a 160 °C e quantidade de adesivo igual ou superior a 3,75 %. Para aglomerados, produzidos com o poliól 2.2 e poliól 3, a 132 °C, apresentam uma boa resistência para composições iguais ou superiores a 3,75 %. Os aglomerados obtidos com o poliól 1.1, a 132 °C, apresentam uma baixa resistência, para tempos de prensagem de 8 min, mas para 10' min e quantidades de adesivos superiores ou iguais a 3,75%, apresentam uma boa resistência.

A análise da espessura média dos aglomerados, permitiu concluir-se que para a mesma temperatura de prensagem, pressão aplicada e formulação do adesivo, quanto maior o tempo de prensagem, menor é a espessura média do aglomerado resultante, e quanto menor o tempo de prensagem, maior é a espessura média do painel. Também foi observado, que para o mesmo tempo, pressão aplicada e formulação do adesivo, quanto maior a temperatura de prensagem, menor é a espessura média do painel. Os aglomerados produzidos com o poliól 2.2, apresentam um comportamento diferente, quando a temperatura passa de 160 °C para 180 °C (para o mesmo tempo de prensagem, pressão e formulação), ou seja, a espessura do aglomerado, aumenta em vez de diminuir. Este facto poderá estar associado à degradação do polímero, que provavelmente, ocorre a temperaturas superiores a 160 °C.

A partir do desvio padrão da espessura dos aglomerados de madeira, foi possível concluir que todos os aglomerados produzidos, são uniformes.

A partir da densidade dos aglomerados, permitiu concluir-se que os aglomerados produzidos possuem densidades de acordo com as especificações exigida (anexo 6.1).

Em suma, adesivos obtidos a partir do poliól 1.1 e poliól 2.2 com derivados de óleo vegetal (ácido esteárico e ácido dimerico de TOFA), apresentam um grande potencial para a produção de aglomerados de madeira.

4.1 Limitações e trabalho futuro

Este trabalho teve algumas limitações, visto que não foi possível realizar os ensaios práticos, para analisar, o valor OH dos polióis (a fim de determinar o peso molecular experimental), bem como o valor dos grupos isocianatos livres e a viscosidade do adesivo. Quanto aos aglomerados, não foi possível realizar os testes de inchamento para todos os aglomerados, assim como os testes mecânicos e de flameabilidade. Estas limitações foram, devido, ao atraso na chegada dos reagentes e pelo pouco tempo disponível para a realização deste trabalho.

No que diz respeito ao trabalho futuro, propõe-se a determinação dos pesos moleculares de polióis, através da determinação do valor OH e GPC. Deveria também, ser realizado uma análise TGA aos adesivos curados, de modo a estimar a temperatura de início da degradação, e assim determinar a temperatura limite de prensagem. Quanto aos aglomerados, a realização de ensaios mecânicos (por exemplo Tração, Impacto), dos testes de inchamento aos restantes aglomerados, e por último, de modo aumentar a resistência à água dos aglomerados, uma opção seria adicionar outros aditivos à formulação do adesivo, como por exemplo a cera.

5 Referências

- [1] M. Dunky, “Adhesives in the Wood Industry,” *Handbook of Adhesive Technology, Revised and Expanded*, Aug. 2003, doi: 10.1201/9780203912225.CH47.
- [2] “Global Wood Based Panel Market: Industry Analysis (2020-2027).” <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-wood-based-panel-market/70323/> (accessed Oct. 13, 2021).
- [3] V. Hemmilä, S. Adamopoulos, O. Karlsson, and A. Kumar, “Development of sustainable bio-adhesives for engineered wood panels – A Review,” *RSC Adv*, vol. 7, no. 61, pp. 38604–38630, Aug. 2017, doi: 10.1039/C7RA06598A.
- [4] W. Jiang, R. Hosseinpourpia, V. Biziks, S. A. Ahmed, H. Militz, and S. Adamopoulos, “Preparation of Polyurethane Adhesives from Crude and Purified Liquefied Wood Sawdust,” *Polymers 2021, Vol. 13, Page 3267*, vol. 13, no. 19, p. 3267, Sep. 2021, doi: 10.3390/POLYM13193267.
- [5] “Adhesives Global Market Report 2021: COVID-19 Impact and Recovery to 2030.” https://www.researchandmarkets.com/reports/5240334/adhesives-global-market-report-2021-covid-19?utm_source=CI&utm_medium=PressRelease&utm_code=9srd96&utm_campaign=1575669+-+Global+Adhesives+Markets+Report+2021-2030%3a+Acrylic%2c+PVA%2c+Polyurethanes%2c+Styrenic+Block%2c+Epoxy%2c+EVA+-+Hot+Melts%2c+Reactive+Acrylics+and+UV+Systems+Gaining+Momentum&utm_exec=chdo54prd (accessed Sep. 02, 2021).
- [6] I. Skeist, *Handbook of adhesives*. 1977. doi: 10.1016/0016-0032(62)90851-7.
- [7] “Adhesives Technology Handbook - Sina Ebnesajjad, Arthur H. Landrock - Google Livres.” https://books.google.pt/books?hl=fr&lr=&id=V_5PBAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=adhesives&ots=tZHktzB2PV&sig=2MnzpcG6mfCsTaHuXV1xP6r0PC4&redir_esc=y#v=onepage&q=adhesives&f=false (accessed Sep. 03, 2021).
- [8] H.-U. Meier-Westhues., *Polyurethanes “Coatings, Adhesives and Sealants ” 2nd Revised Edition*. 2019.
- [9] “Adhesives, Sealants, and Their Raw Materials | IHS Markit.” <https://ihsmarkit.com/products/adhesives-sealants-chemical-economics-handbook.html> (accessed Sep. 04, 2021).
- [10] M. F. Sonnenschein, “Polyurethanes. Science, Technology, Markets and Trends,” 2014. <https://pt1lib.org/book/2377842/613654?dsouce=recommend> (accessed May 20, 2021).
- [11] E. M. Petrie, *E. M. Petrie, Handbook of Adhesive and Sealants, McGraw-Hill, 1999*. 1999.

- [12] <https://www.ceresana.com/en/market-studies/industry/adhesives-world/>.
- [13] A. Pizzi, A. N. Papadopoulos, and F. Policardi, “Wood Composites and Their Polymer Binders,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 5, p. 1115, May 2020, doi: 10.3390/polym12051115.
- [14] G. I. Mantanis, E. T. Athanassiadou, M. C. Barbu e K. Wijnendaele, “Adhesive systems used in the European particleboard, MDF and OSB industries,” *Wood Material Science & Engineering*, vol. 13, n° 2, pp. 104-116, 2018.
- [15] “Formaldehyde - Chemical Economics Handbook (CEH) | IHS Markit.” <https://ihsmarkit.com/products/formaldehyde-chemical-economics-handbook.html> (accessed Sep. 15, 2021).
- [16] A. Pizzi and K. Mittal, *Handbook of Adhesive Technology, Third Edition*. 2018.
- [17] “(<https://www.cancer.org/cancer/cancer-causes/formaldehyde.html>) - Recherche Google.” [https://www.google.com/search?q=\(+https%3A%2F%2Fwww.cancer.org%2Fcancer%2Fcancer-causes%2Fformaldehyde.html\)&oq=\(+https%3A%2F%2Fwww.cancer.org%2Fcancer%2Fcancer-causes%2Fformaldehyde.html\)&aqs=chrome.0.69i59.580j0j7&sourceid=chrome&ie=UTF-8](https://www.google.com/search?q=(+https%3A%2F%2Fwww.cancer.org%2Fcancer%2Fcancer-causes%2Fformaldehyde.html)&oq=(+https%3A%2F%2Fwww.cancer.org%2Fcancer%2Fcancer-causes%2Fformaldehyde.html)&aqs=chrome.0.69i59.580j0j7&sourceid=chrome&ie=UTF-8) (accessed Sep. 16, 2021).
- [18] “Formaldehyde - Chemical Economics Handbook (CEH) | IHS Markit.” <https://ihsmarkit.com/products/formaldehyde-chemical-economics-handbook.html> (accessed Sep. 16, 2021).
- [19] V. Hemmila, S. Adamopoulos, O. Karlsson e A. Kumar, “Development of Sustainable bio-adhesives for engineered wood panels - A Review,” *RSC Advances*, vol. 7, n° 61, pp. 38604-68630, 2017.
- [20] “LE FORMALDEHYDE, UN POISON DOMESTIQUE? Sources intérieures Exemples de normes et labels environnementaux,” 2007.
- [21] V. Hemmilä, S. Adamopoulos, O. Karlsson, and A. Kumar, “Development of sustainable bio-adhesives for engineered wood panels-A Review,” *RSC Advances*, vol. 7, no. 61. Royal Society of Chemistry, pp. 38604–38630, 2017. doi: 10.1039/c7ra06598a.
- [22] “Phenolic Resins Market Size | Revenue Estimation Industry Report, 2028.” <https://www.polarismarketresearch.com/industry-analysis/phenolic-resin-market> (accessed Sep. 16, 2021).
- [23] J. Youngquist, “Wood-based Composites and Panel Products,” em *Materials Science*, 1999.
- [24] L. H. Carvalho, F. D. Magalhães e J. M. Ferra, “Formaldehyde Emissions from Wood-based Panels - Testing Methods and Industrial Perspectives,” 2012.

- [25] “Urea Formaldehyde Resins Market | 2021 - 26 | Industry Share, Size, Growth - Mordor Intelligence.” <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/urea-formaldehyde-market> (accessed Sep. 17, 2021).
- [26] “Urea Formaldehyde Resins Market | 2021 - 26 | Industry Share, Size, Growth - Mordor Intelligence.” <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/urea-formaldehyde-market> (accessed Sep. 16, 2021).
- [27] “Melamine Formaldehyde Market | 2021 - 26 | Industry Share, Size, Growth - Mordor Intelligence.” <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/melamine-formaldehyde-market> (accessed Sep. 21, 2021).
- [28] “Melamine Formaldehyde Market to Reach \$655 Million, Globally, by 2022.” <https://www.alliedmarketresearch.com/press-release/melamine-formaldehyde-market.html> (accessed Sep. 21, 2021).
- [29] G. I. Mantanis, E. T. Athanassiadou, M. C. Barbu e K. Wijnendaele, “Adhesive systems used in the European particleboard, MDF and OSB industries,” *Wood Material Science & Engineering*, vol. 13, n° 2, pp. 104-116, 2018.
- [30] R. O. L. M. Etcalf, “General Info of Isocyanates and their handling,” *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, pp. 264–322, 2012, doi: 10.1002/14356007.a14.
- [31] “Progress in Adhesion and Adhesives - Google Livres.” https://books.google.pt/books?hl=fr&lr=&id=8kdECgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=isocyanate++adhesives+&ots=pZLIWn4tXr&sig=0jTtAqyBA1hwzb4ejHUq73O1728&redir_esc=y#v=onepage&q=isocyanate%20%20adhesives&f=false (accessed Oct. 27, 2021).
- [32] C. Frazier and C. E. Frazier, “Influence of phenolic additives on the durability of PVAc latex adhesives View project Biobased polymers View project,” 2003, doi: 10.1201/9780203912225.ch33.
- [33] G. I. Mantanis, E. T. Athanassiadou, M. C. Barbu e K. Wijnendaele, “Adhesive systems used in the European particleboard, MDF and OSB industries,” *Wood Material Science & Engineering*, vol. 13, n° 2, pp. 104-116, 2018.
- [34] “DESMODUR DA-L - Covestro.” <https://adhesives.specialchem.com/product/p-covestro-desmodur-da-l> (accessed Aug. 03, 2022).
- [35] F. W. Weaver and N. L. Owen, “Isocyanate-Wood Adhesive Bond,” *Applied Spectroscopy*, Vol. 49, Issue 2, pp. 171-176, vol. 49, no. 2, pp. 171–176, Feb. 1995, Accessed: Oct. 26, 2021. [Online]. Available: <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?uri=as-49-2-171>
- [36] “A. Pizzi and K. Mittal, Handbook of Adhesive Technology, Third Edition. 2018”.
- [37] “M. F. Sonnenschein, ‘Polyurethanes. Science, Technology, Markets and Trends,’ 2014. <https://pt1lib.org/book/2377842/613654?dsource=recommend> (accessed May 20, 2021).”.

- [38] “‘Europe Polyurethane (PU) Adhesives Market | Growth, Trends, and Forecast (2020 - 2025).’ <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/europe-polyurethane-pu-adhesives-market> (accessed Jul. 07, 2021).”.
- [39] A. N. D.M. Segura, *Handbook of Adhesives and Sealants*, vol. 2. 2005.
- [40] D. M. Segura, A. D. Nurse, A. McCourt, R. Phelps, and A. Segura, “Chapter 3 Chemistry of polyurethane adhesives and sealants,” *Handbook of Adhesives and Sealants*, vol. 1, pp. 101–162, Jan. 2005, doi: 10.1016/S1874-5695(02)80004-5.
- [41] D. M. Segura, A. D. Nurse, A. McCourt, R. Phelps, and A. Segura, “Chapter 3 Chemistry of polyurethane adhesives and sealants,” *Handbook of Adhesives and Sealants*, vol. 1, pp. 101–162, Jan. 2005, doi: 10.1016/S1874-5695(02)80004-5.
- [42] F. O. Nitbani, P. J. P. Tjitda, B. A. Nurohmah, and H. E. Wogo, “Preparation of Fatty Acid and Monoglyceride from Vegetable Oil,” *J Oleo Sci*, vol. 69, no. 4, pp. 277–295, 2020, doi: 10.5650/JOS.ESS19168.
- [43] N. Ramesh Rarokar, S. Menghani, D. Kerzare, and P. Bhujangrao Khedekar, “Progress in Synthesis of Monoglycerides for Use in Food and Pharmaceuticals”, doi: 10.4172/2472-0542.1000128.
- [44] L. H. Wee *et al.*, “Synthesis of monoglycerides by esterification of oleic acid with glycerol in heterogeneous catalytic process using tin-organic framework catalyst,” *Catal Letters*, vol. 143, no. 4, pp. 356–363, Apr. 2013, doi: 10.1007/S10562-013-0970-1.
- [45] F. O. Nitbani, P. J. P. Tjitda, B. A. Nurohmah, and H. E. Wogo, “Preparation of Fatty Acid and Monoglyceride from Vegetable Oil,” *J Oleo Sci*, vol. 69, no. 4, pp. 277–295, 2020, doi: 10.5650/JOS.ESS19168.
- [46] S. F. Marrian, “The Chemical Reactions of Pentaerythritol and its Derivatives,” *Chem Rev*, vol. 43, no. 1, pp. 149–202, Aug. 1948, doi: 10.1021/CR60134A004/ASSET/CR60134A004.FP.PNG_V03.
- [47] wwwniirorg, “Stearic Acid Manufacturing Business. Production of Octadecanoic Acid”, Accessed: Jul. 23, 2022. [Online]. Available: www.entrepreneurindia.com
- [48] <https://patents.google.com/patent/EP1911781A1/en>.
- [49] L. Poussard, J. Lazko, J. Mariage, J. M. Raquez, and P. Dubois, “Biobased waterborne polyurethanes for coating applications: How fully biobased polyols may improve the coating properties,” *Prog Org Coat*, vol. 97, pp. 175–183, Aug. 2016, doi: 10.1016/J.PORGCOAT.2016.04.003.
- [50] Sushland and G.E. Woodson, *Fiberboard Manufacturing Practices in the United States*. 1987.
- [51] G. I. Mantanis, E. T. Athanassiadou, M. C. Barbu, and K. Wijnendaele, “Adhesive systems used in the European particleboard, MDF and OSB industries*,” *Wood*

- Material Science and Engineering*, vol. 13, no. 2. Taylor and Francis Ltd., pp. 104–116, Mar. 15, 2018. doi: 10.1080/17480272.2017.1396622.
- [52] G. I. Mantanis, E. Th. Athanassiadou, M. C. Barbu, and K. Wijnendaele, “Adhesive systems used in the European particleboard, MDF and OSB industries*,” <https://doi.org/10.1080/17480272.2017.1396622>, vol. 13, no. 2, pp. 104–116, Mar. 2017, doi: 10.1080/17480272.2017.1396622.
 - [53] “Food and Agriculture Organization of the United Nations, ‘Forest Products Annual Market Review 2018-2019,’ UNITED NATIONS PUBLICATION, 2019”.
 - [54] *L. H. Carvalho, F. D. Magalhães e J. M. Ferra, “Formaldehyde Emissions from Wood-based Panels - Testing Methods and Industrial Perspectives,” 2012.*
 - [55] “L. H. Carvalho, F. D. Magalhães e J. M. Ferra, ‘Formaldehyde Emissions from Wood-based Panels - Testing Methods and Industrial Perspectives,’ 2012.”.
 - [56] “DIN EN 312 - European Standards.” https://www.en-standard.eu/din-en-312-particleboards-specifications/?wtemp_vat=1&wtemp_vatCountry=48 (accessed Oct. 21, 2021).
 - [57] N. M. Stark, “Wood Handbook, Chapter 11: Wood-Based Composite Materials-Panel Products- Glued-Laminated Timber, Structural Composite Lumber, and Wood–Nonwood Composite Materials,” 2010.
 - [58] “food and Agriculture Organization of the United Nations, ‘Forest Products Annual Market Review 2018-2019,’ UNITED NATIONS PUBLICATION, 2019”.
 - [59] “Medium density fibreboard – European Panel Federation.” <https://europanel.org/the-wood-based-panel-industry/types-of-wood-based-panels-economic-impact/medium-density-fibreboard/> (accessed Oct. 16, 2021).
 - [60] “European Panel Federation, ‘Oriented strand board,’ European Panel Federation, [Online]. Available: <https://europanel.org/the-wood-based-panel-industry/types-of-wood-based-panels-economic-impact/oriented-strand-board/>. [accessed oct. 10, 2020]”.
 - [61] “Oriented Strand Board as a Building Material | Oklahoma State University.” <https://extension.okstate.edu/fact-sheets/oriented-strand-board-as-a-building-material.html> (accessed Oct. 16, 2021).
 - [62] “European Panel Federation, ‘Oriented strand board,’ European Panel Federation, [Online]. Available: <https://europanel.org/the-wood-based-panel-industry/types-of-wood-based-panels-economic-impact/oriented-strand-board> (accessed oct 25, 2020)”.
 - [63] “Forest Products Annual Market Review 2018-2019 | UNECE.” <https://unece.org/forests/publications/forest-products-annual-market-review-2018-2019> (accessed Oct. 17, 2022).
 - [64] “D. E. Bastos Nunes, ‘Crude Glycerol Valorization,’ 2019”.

- [65] “ATR FT/IR principle. | Download Scientific Diagram.”
https://www.researchgate.net/figure/ATR-FT-IR-principle_fig1_286155695 (accessed May 16, 2022).
- [66] “<https://www.sigmaaldrich.com/PT/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ir-spectrum-table>”.
- [67] “Table of Characteristic IR Absorptions.”
<https://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:H8ANBcPZV0wJ:https://uanlch.vscht.cz/files/uzel/0052236/0003~8wxSiDcyMDAHAA.pdf&cd=15&hl=fr&ct=clnk&gl=pt> (accessed Aug. 17, 2022).
- [68] “DESMODUR® DA-L de Covestro - Peintures & Laques.”
<https://www.ulprospector.com/fr/eu/Coatings/Detail/107/206632/DESMODUR-DA-L> (accessed Jul. 28, 2022).

6 Anexos

6.1 Tabela de especificações para aglomerado de madeira

			ESPECIFICAÇÕES PARA AGLOMERADO DE MADEIRA												
Propriedades físico/mecânicas		Teste ref ^a	Periodicidade	Espessura (nominal, mm)											
				8	10	12	15	16	18	19	22	25	28	30	
Comprimento	(mm)	EN324-1	T	± 5											
Largura	(mm)	EN324-1	T	± 5											
Espessura	(mm)	EN324-1	T	± 0,3											
Esquadria	(mm/m)	EN324-1		± 2											
Densidade	(Kg/m ³)	EN 323	T	710 ± 5 %	710 ± 5 %	700 ± 5 %	650 ± 5 %		620 ± 5 %			615 ± 5 %			
Humidade	(%)	EN322	T	8 ± 3											
Tracção	(N/mm ²)	EN319	T	≥ 0,40				≥ 0,35				≥ 0,30		≥ 0,25	
Tensão / Flexão		(N/mm ²)	EN310	≥ 13				≥ 13				≥ 11,5		≥ 10	
Parafuso	Face	(N)	6	≥ 470											
	Topo	(N)		≥ 420											
Resistência da superfície		(N)	EN311	≥ 1380											
Inchamento em água		(%)	EN322	≤ 8											
Conteúdo de formaldeído	E1	(mg/100gr)	EN120	≤ 8											
	E2	(mg/100gr)		> 8 e ≤ 30 mg/ 100 g de painel seco											

Cumprir com os requisitos de classe E1 (analisado segundo a EN 120) definidos na Norma Europeia EN 312:2010

Legenda :

T - Ensaio efectuado em todos os turnos

D - Ensaio efectuado diariamente

R - Ensaio efectuado regularmente

Estes valores físico- mecânicos cumprem a classificação P2 definida pela norma europeia EN 312:2010. Painéis de aglomerado de partículas para aplicações de interior

(incluindo mobiliário) para utilização em ambiente seco (tipo P2)

Figura 69 Tabela de especificações para aglomerado de madeira

6.2 Formulação dos aglomerados de madeira não submetidos a teste de inchamento

Tabela 11 Formulação dos aglomerados não submetidos a testes de inchamento.

Poliól	Aglomerado	Formulação	Condição
Poliól 1.1	55	6% de poliól 1.1 + 6% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	2
	75	3,75% de poliól 1.1 + 3,75% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	2
	76	1,5% de poliól 1.1 + 1,5% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	2
	23	1,5% de poliól 1.1 + 1,5% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	3
	29	3,75% de poliól 1.1 + 3,75% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	5
	4	3,75% de poliól 1.1 + 3,75% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	6

	68	1,5% de poliól 1.1 + 1,5% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	8
	25	6% de poliól 1.1 + 6% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	9
	74	3,75% de poliól 1.1 + 3,75% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	9
Poliól 2.2	65	6% de poliól 2.2 + 6% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	2
	37	1,5% de poliól 2.2 + 1,5% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	2
	71	1,5% de poliól 2.2 + 1,5% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	3
	35	6% de poliól 2.2 + 6% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	5
	66	1,5% de poliól 2.2 + 1,5% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	5
	79	1,5% de poliól 2.2 + 1,5% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	6
	12	6% de poliól 2.2 + 6% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	8
	11	3,75% de poliól 2.2 + 3,75% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	8
	15	1,5% de poliól 2.2 + 1,5% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	8
	26	6% de poliól 2.2 + 6% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	9
	70	3,75% de poliól 2.2 + 3,75% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	9
	1	1,5% de poliól 2.2 + 1,5% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	9
	78	3,75% de poliól 3 + 3,75% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	2
Poliól 3	77	1,5% de poliól 3+ 1,5% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	2
	6	6% de poliól 3+ 6% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	3
	10	3,75% de poliól 3+ 3,75% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	3
	9	1,5% de poliól 3+ 1,5% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	3
	7	6% de poliól 3+ 6% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	5
	49	3,75% de poliól 3+ 3,75% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	5

	43	1,5% de poliól 3+ 1,5% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	5
	5	6% de poliól 3+ 6% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	6
	69	3,75% de poliól 3 + 3,75% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	6
	8	1,5% de poliól 3+ 1,5% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	6
	30	6% de poliól 3+ 6% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	8
	2	3,75% de poliól 3 + 3,75% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	8
	64	1,5% de poliól 3+ 1,5% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	8
	73	6% de poliól 3+ 6% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	9
	60	3,75% de poliól 3+ 3,75% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	9
	59	1,5% de poliól 3+ 1,5% Isocianato + 6ml Acetona + 20 ml Água	9
Isocianato	41	6% Isocianato + 20 ml Água	2
	44	3,75% Isocianato + 20 ml Água	2
	63	1,5% Isocianato + 20 ml Água	2
	56	6% Isocianato + 20 ml Água	3
	45	3,75% Isocianato + 20 ml Água	3
	14	1,5% Isocianato + 20 ml Água	3
	24	6% Isocianato + 20 ml Água	5
	67	3,75% Isocianato + 20 ml Água	5
	20	1,5% Isocianato + 20 ml Água	5
	18	6% Isocianato + 20 ml Água	6
	16	3,75% Isocianato + 20 ml Água	6
	17	6% Isocianato + 20 ml Água	8
	3	6% Isocianato + 20 ml Água	9
	31	1,5% Isocianato + 20 ml Água	9
Sem adesivo	62	0% (só madeira)	2
	72	0% (só madeira)	3
	61	0% (só madeira)	5
	32	0% (só madeira)	6
	28	0% (só madeira)	8
	53	0% (só madeira)	9

6.3 Desvio padrão e media da espessura inicial dos aglomerados de madeira

Tabela 12 Desvio padrão e media da espessura inicial dos aglomerados de madeira

Placa	Espessura A (cm)	Espessura B (cm)	Espessura C (cm)	Desvio padrão	média (cm)
1	0,94	0,96	0,93	0,015	0,94
2	1,01	0,96	1,10	0,070	1,01
3	0,90	0,91	0,93	0,015	0,91
4	0,96	0,90	0,90	0,034	0,90
5	0,90	0,90	0,91	0,0058	0,90
6	1,09	1,20	0,90	0,15	1,09
7	1,20	1,20	1,20	0	1,20
8	0,99	0,97	1,00	0,015	0,99
9	1,00	1,09	1,02	0,047	1,02
10	1,00	1,02	1,01	0,010	1,01
11	1,20	1,10	1,12	0,052	1,12
12	1,06	1,09	0,95	0,074	1,06
13	0,92	0,97	0,91	0,032	0,92
14	1,23	1,36	1,02	0,17	1,23
15	1,12	1,06	1,20	0,070	1,12
16	1,03	0,90	1,02	0,072	1,02
17	0,80	0,90	0,81	0,055	0,81
18	0,98	0,99	0,91	0,043	0,98
19	1,20	1,21	1,20	0,0058	1,20
20	1,30	0,93	0,93	0,21	0,93
21	0,88	0,88	0,88	0	0,88
22	0,82	0,80	0,82	0,012	0,82
23	1,11	1,23	1,10	0,072	1,11
24	0,90	0,93	1,09	0,10	0,93
25	0,91	0,97	0,99	0,041	0,97
26	0,89	0,87	0,84	0,025	0,87
27	0,91	0,98	0,90	0,043	0,91
28	1,00	0,89	0,90	0,060	0,90
29	1,20	1,20	1,32	0,069	1,20
30	0,97	1,02	1,10	0,065	1,02
31	0,90	0,92	0,91	0,010	0,91
32	1,10	1,20	1,00	0,10	1,10
33	0,90	0,98	0,98	0,046	0,98
34	1,02	1,01	1,02	0,0058	1,02
35	0,90	1,09	1,01	0,095	1,01
36	1,17	1,17	1,15	0,011	1,17
37	1,30	1,33	1,39	0,045	1,33

38	0,86	0,90	0,91	0,026	0,90
39	1,11	1,18	1,19	0,043	1,18
40	0,91	0,92	0,93	0,010	0,92
42	1,21	1,21	1,21	0	1,21
43	1,30	1,30	1,30	0	1,30
44	1,10	1,10	1,19	0,052	1,10
46	1,10	1,10	1,10	0	1,10
48	1,10	1,10	1,10	0	1,10
49	1,06	1,07	1,18	0,067	1,07
50	0,83	0,83	0,83	0	0,83
51	0,83	0,81	0,82	0	0,82
52	0,98	0,98	0,98	0	0,98
53	1,16	1,01	1,06	0,076	1,06
54	1,28	1,14	1,20	0,070	1,20
56	1,29	1,01	1,10	0,14	1,10
57	1,16	1,16	1,16	0	1,16
58	0,99	0,99	0,99	0	0,99
59	0,87	0,87	0,80	0,040	0,87
60	0,90	0,90	0,91	0,0058	0,90
61	0,97	1,00	1,01	0,021	1,00
62	1,30	1,30	1,30	0	1,30
64	1,10	1,10	1,10	0	1,10
65	1,21	1,07	1,04	0,091	1,07
66	1,31	1,06	1,22	0,13	1,22
68	1,20	1,20	1,01	0,11	1,20
69	0,88	0,90	0,90	0,012	0,90
70	0,90	0,83	0,89	0,038	0,89
71	1,30	1,40	1,42	0,064	1,40
73	0,70	0,80	0,82	0,064	0,80
74	0,86	0,80	0,90	0,050	0,86
75	1,30	1,40	1,30	0,058	1,30
76	1,20	1,21	1,26	0,032	1,21
77	1,59	1,56	1,52	0,035	1,56
78	1,53	1,40	1,23	0,15	1,40
79	0,76	0,81	0,76	0,030	0,76

6.4 Dados para o cálculo de inchamento dos aglomerados de madeira

Tabela 13 Espessura inicial das amostras de aglomerados de madeira antes do teste de inchamento em água.

Placa	Amostra	Valores iniciais				
		Espessura 1 (cm)	Espessura 2 (cm)	Espessura 3 (cm)	Media (cm)	Desvio padrão
13	A	0,91	0,9	0,91	0,91	0,0058
	B	0,98	0,98	0,98	0,98	0
19	A	1,21	1,21	1,21	1,21	0
	B	1,22	1,2	1,21	1,21	0,01
21	A	0,83	0,88	0,8	0,83	0,040
	B	0,87	0,82	0,8	0,82	0,036
22	A	0,94	0,96	0,92	0,94	0,020
	B	0,91	0,9	0,91	0,91	0,0058
27	A	0,82	0,82	0,82	0,82	0
	B	0,9	0,9	0,9	0,9	0
33	A	0,96	0,99	0,95	0,96	0,021
	B	1,02	1,02	1,02	1,02	0
34	A	1	1	1	1	0
	B	1	1,07	1,03	1,03	0,035
36	A	1,17	1,1	1,1	1,1	0,040
	B	1,21	1,2	1,14	1,2	0,038
38	A	0,97	0,91	0,97	0,97	0,035
	B	0,91	0,91	0,91	0,91	0
39	A	1,11	1,11	1,13	1,11	0,012
	B	1,06	1,06	1,06	1,06	0
40	A	0,91	0,92	0,9	0,91	0,01
	B	1	0,99	1	1	0,0058
42	A	1,02	1,02	1,02	1,02	0
	B	1,1	1,1	1,1	1,1	0
46	A	1,1	1,06	1,1	1,1	0,023
	B	1,1	1,15	1,11	1,11	0,026
48	A	1,1	1,1	1,1	1,1	0
	B	1,03	1,02	1,02	1,02	0,0058
49	A	1,13	1,11	1,13	1,13	0,011
	B	1,03	1,02	1,02	1,02	0,0058
50	A	0,86	0,86	0,86	0,86	0
	B	0,9	0,9	0,9	0,9	0
51	A	0,8	0,8	0,8	0,8	0
	B	0,88	0,9	0,85	0,88	0,025

52	A	0,93	0,93	0,93	0,93	0
	B	0,96	0,97	0,96	0,96	0,0058
54	A	1,16	1,19	1,14	1,16	0,026
	B	1,11	1,2	1,13	1,13	0,047
57	A	1,1	1,13	1,13	1,13	0,017
	B	1,2	1,2	1,19	1,2	0,0058
58	A	0,9	0,9	0,9	0,9	0
	B	0,93	0,93	0,92	0,93	0,0058

Tabela 14 Espessura final das amostras de aglomerados de madeira depois do teste de inchamento em água.

		Valores finais				
Placa	Amostra	Espessura 1(cm)	Espessura 2 (cm)	Espessura 3 (cm)	Media (cm)	Desvio padrão
13	A	1,51	1,4	1,5	1,47	0,061
	B	1,6	1,6	1,6	1,6	0
19	A	1,3	1,3	1,34	1,31	0,023
	B	1,4	1,4	1,4	1,4	0
21	A	0,86	0,85	0,9	0,87	0,026
	B	0,9	0,9	0,9	0,9	0
22	A	1,5	1,5	1,5	1,5	0
	B	1,23	1,3	1,23	1,25	0,040
27	A	1,14	1,2	1,2	1,18	0,035
	B	1,1	1,1	1,1	1,1	0
33	A	1,4	1,4	1,4	1,4	0
	B	1,5	1,5	1,5	1,5	0
34	A	1,4	1,4	1,4	1,4	0
	B	1,3	1,3	1,3	1,3	0
36	A	1,3	1,3	1,3	1,3	0
	B	1,4	1,4	1,4	1,4	0
38	A	1,7	1,66	1,7	1,7	0,023
	B	1,7	1,81	1,75	1,8	0,055
39	A	1,5	1,5	1,5	1,5	0
	B	1,2	1,2	1,2	1,2	0
40	A	1,22	1,2	1,2	1,2	0,012
	B	1,24	1,21	1,21	1,22	0,017
42	A	1,4	1,46	1,4	1,42	0,035
	B	1,57	1,57	1,57	1,57	0

46	A	1,7	1,7	1,67	1,69	0,017
	B	1,8	1,8	1,84	1,81	0,023
48	A	1,39	1,44	1,35	1,39	0,045
	B	1,31	1,37	1,33	1,34	0,030
49	A	1,6	1,6	1,6	1,6	0
	B	1,6	1,6	1,6	1,6	0
50	A	1,6	1,6	1,6	1,6	0
	B	1,5	1,5	1,5	1,5	0
51	A	1,41	1,31	1,4	1,37	0,055
	B	1,51	1,61	1,5	1,54	0,061
52	A	1,03	1,01	0,98	1,00	0,025
	B	1,02	1	1,01	1,01	0,010
54	A	1,6	1,7	1,63	1,64	0,051
	B	1,5	1,56	1,5	1,52	0,035
57	A	1,34	1,35	1,35	1,35	0,0058
	B	1,5	1,58	1,5	1,53	0,046
58	A	1,64	1,6	1,6	1,61	0,023
	B	2	2	2,7	2,2	0,40