

Uso do infravermelho próximo e do DSC para desenvolver modelos do grau de cura em papel kraft tratado com resina fenólica

The use of near-IR and differential scanning calorimetry to develop models that predict the extent of phenolic resin curing in saturating kraft paper

Autores/Authors*: Magalhães, Washington L. E.¹
Kelley, Stephen S.²
Lucia, Lucian A.²

Palavras-chave: NIR, papel impregnado, PLS, quimiometria, resol

Keywords: Chemometrics, impregnated paper, NIR, PLS, resol

RESUMO

O papel kraft saturado é muito usado na fabricação de laminados por meio de impregnação com resina fenólica e posterior cura térmica *in situ* dessa resina. A resistência mecânica do laminado e o seu desempenho em serviço dependem do grau de cura da resina. Os métodos atualmente usados para controlar a qualidade desses produtos são demorados, caros, destrutivos e, em muitos casos, fornecem dados apenas qualitativos. Usando temperaturas e tempos de tratamentos diferentes, o grau de cura da resina pode ser ajustado para qualquer valor entre 0 e 1. A técnica da calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi usada para avaliar o grau de cura de forma quantitativa e os resultados foram empregados para construir um modelo multivariado de previsão por meio de espectroscopia no infravermelho próximo (NIRS). A técnica do NIRS pode ser usada com sucesso para prever o grau de cura da resina fenólica em papel kraft de forma não destrutiva, rápida e barata.

ABSTRACT

Saturating kraft paper is commonly used for laminate production through phenolic resin impregnation followed by in situ thermal resin curing. The laminate mechanical resistance and also its service performance depend on extent of resin curing. Currently, conventional methods employed to quality control these products are time consuming, destructive, expensive, and typically supply only qualitative data. By using a number of temperature and time treatments, the extent of curing can be tuned to any values between 0 and 1. The differential scanning calorimetry (DSC) technique was employed to quantitatively evaluate the extent of resin curing; moreover, these values were used to construct a multivariate model of prediction using the near infrared spectroscopy (NIRS). The NIRS could be successfully used to predict the extent of phenolic resin curing into saturating kraft paper in a non-destructively, cheap, and fast way.

INTRODUÇÃO

A fabricação de folhas de papel kraft impregnadas é um valioso nicho de mercado que, durante muitos anos, tem se utilizado de modelação empírica para o melhoramento da qualidade e da satisfação dos clientes. Para a sua fabricação existem algumas tecnologias patenteadas, mas o modelo básico de produção consiste na formação de uma folha de celulose de madeira que é a seguir impregnada com uma

INTRODUCTION

Kraft impregnating sheet production is a valuable niche market that has relied on empirical modeling for many years to improve quality and customer satisfaction. There are a number of proprietary technologies for its production, but the basic manufacturing paradigm is to form a wood pulp-based sheet that is then impregnated with polymer-based resin and the

*Referências dos Autores / Authors' references:

1,2. Florestal Embrapa, Colombo-PR, Brasil. Telefone 55 41 3675 5712. E-mail: wmagalha@cnpf.embrapa.br
1,2. Embrapa Forestry, Colombo-PR, Brazil; Phone 55 41 3675 5712. wmagalha@cnpf.embrapa.br

2. Universidade do Estado da Carolina do Norte, Laboratório de Materiais Moles e Química Verde, Departamento de Ciência da Madeira e Papel, Raleigh-NC. EUA.
E-mail: lucian.lucia@NCSU.edu

2. North Carolina State University, Laboratory of Soft Materials & Green Chemistry, Department of Wood & Paper Science, Raleigh-NC. USA. lucian.lucia@NCSU.edu

resina à base de polímero, e todo o sistema é, então, curado. Tipicamente, tem havido bem poucos estudos sistemáticos feitos para analisar o processo, que é deixado só na tarefa de desenvolver o estado-da-arte nesse mercado. Contudo, são numerosos os dados e patentes para sua estruturação com pelo menos três camadas de papel, com o mínimo de uma delas impregnada com resina fenólica, para utilização em aplicações decorativas. Ainda assim, o foco de numerosos estudos anteriores diz respeito a brilho, pigmentação e textura da camada exterior. Uma metodologia fácil, econômica e segura para avaliação da extensão da cura seria de grande valia para a indústria de impregnação de folhas kraft poder estabelecer especificações do produto (resistência, alongação, etc.). Tal metodologia poderia, com isso, facilitar grandes progressos no estado-da-arte e em modificações para o melhoramento da qualidade total final do produto.

Uma promissora técnica de medição da cura para esses materiais ainda não utilizada é a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). A DSC é uma tecnologia de análise térmica que descreve a resposta de um material ao calor. No presente trabalho com resinas de cura térmica, ela se constitui em caminho ideal de análise porque é fácil, específica e robusta. Resinas fenólicas do tipo novolac e resol apresentam comportamento distinto em seus termogramas DSC, com a primeira exibindo duas fases de cura, uma delas sendo um pico exotérmico. A resina tipo resol mostra somente uma fase endotérmica para a cura (Chow e Steiner, 1979).

Muitos autores têm avaliado a conversão química de resinas fenólicas considerando a área proporcional sob calor no termograma de fluxo de calor (Myers *et al.*, 1991; Matuana *et al.*, 1993; Parka *et al.*, 1999). Dessip *et al.* (2003) desenvolveram quimiometrias de Infravermelho Próximo (NIR) para monitorar sínteses de resinas de uréia-formaldeído na linha e fora da linha de produção. Suas medições NIR foram feitas com equipamento FT-NIR (Fourier Transform Near Infrared) no modo de refletância para sólidos mediante a imersão de uma sonda diretamente num reator químico para líquidos. Esses autores têm sustentado que previsões corretas de conteúdos de uréia requerem um coeficiente superior a 0,98 (Dessip *et al.* 2003) e um baixo erro-padrão de previsão, embora não fossem mostradas nem discutidas análises quimiométricas. Antes disso, houve o desenvolvimento de um indicador empírico de progressão da reação baseado em banda de absorção de NH₂ e, também, de um índice empírico de uso após envelhecimento de papéis laminados comerciais.

Neste trabalho, estamos oferecendo exposição da primeira literatura básica para o desenvolvimento de uma poderosa, amplamente aplicável e confiável técnica analítica por espectroscopia NIR para a medição do conteúdo de resina, do teor de voláteis e do grau de pré-cura da resina durante a fabricação do produto *composto pré-impregnado (prepreg)* por processo da solução de impregnação. Foi utilizado um

whole system is then heat cured. Typically, there have been very few systematic studies done to examine the process, let alone improve the state of the art in this market. However, there are a lot of data and patents for its assembly with at least three plies of paper and at least one impregnated with phenolic resin for use in decorative applications; yet, the focus of a lot of past work concerns the gloss, pigmentation, and texture of the outmost ply. A facile, economic, and robust methodology that evaluates the extent of curing would be of great value to the kraft impregnation sheet industry to track product specifications (strength, stretch, etc.). Such a methodology may therefore allow greater advancements in the state of the art and modifications to enhance final overall product quality.

A promising measurement technique for curing which has been heretofore unexplored for these materials is Differential Scanning Calorimetry (DSC). DSC is a thermal analytical technology that describes the response of a material to heat. In the current work with thermally curable resins, it represents an ideal avenue for analysis because it is facile, specific, and robust. Novolac and resol types of phenolic resins present a distinct behavior for their DSC thermograms with the former showing two steps to curing with one of them being an exothermic peak. The resol resin type shows only one endothermic step for curing (Chow and Steiner, 1979).

*Many authors have evaluated the chemical conversion of phenol resins by taking the proportional area under the heat flux thermogram (Myers *et al.*, 1991; Matuana *et al.*, 1993; Parka *et al.*, 1999). Dessip *et al.* (2003) developed Near Infra-Red (NIR) chemometrics to monitor on- and off-line urea formaldehyde resins synthesis. Their NIR measurements were performed on FT-NIR (Fourier Transform Near Infrared) equipment in a reflectance mode for solids by immersing a probe directly in a chemical reactor for liquids. They have advocated that successful prediction of resin urea content requires a coefficient greater than 0.98 (Dessip *et al.* 2003) and a low standard error of prediction, although no chemometrics analyses were shown or discussed. Previously, an empirical reaction progress indicator based on NH₂ absorption band was developed and also an empirical usability index after aging of commercial laminating papers.*

In the present report, we provide the first primary literature account for the development of a powerful, widely applicable, and reliable NIR spectroscopy analytical technique to measure the resin content, the volatiles content, and the pre-curing degree of resin during the manufacture of pre-impregnate composite (prepreg) cloth by a solution impregnation process. A principal components regression (PCR) algorithm was used to

algoritmo de regressão de componentes principais (PCR) para modelar a relação entre o conteúdo de componentes e os espectros. A calibração dos resultados teve coeficientes de correlação de aproximadamente 0,94 para o teor de resina (erro quadrático médio da calibração, EQM = 0,49), de 0,94 para o teor de voláteis (EQM = 0,25) e de 0,94 para o grau de pré-cura (EQM = 0,19) respectivamente. O método foi aplicado na linha de produção para análise direta da qualidade do produto *prepreg*, e o processo de medição foi completado em menos de 2 min, sem destruição da amostra. Os resultados mostraram que os erros máximos de correlação (entre a medição e a massa gravimétrica) foram de 0,70%, 0,55% e 0,38% para o teor de resina, o teor de voláteis e o grau de pré-cura, respectivamente. Nosso estudo confirma, portanto, o método espectroscópico NIR como alternativa válida para análise da qualidade do produto *prepreg* (Li *et al.*, 2005).

Li *et al.* (2006) aplicaram PLS (projeção de estrutura latente) em vez de PCR (regressão de componentes principais) em uma análise multivariada melhorando os resultados e proporcionando a absorção de alguns grupos funcionais. Jiang e Huang (2007a-b, os mesmos co-autores de trabalhos anteriores) repetiram seus ensaios com outros tratamentos de espectros semelhantes usando principalmente as primeiras derivadas para correção da dispersão e mostrar como o NIR pode ser usado on-line durante o processo. Enfim, o objetivo mais amplo deste trabalho é de determinar a aplicabilidade do NIR e das técnicas quimiométricas, como projeção de estrutura latente (PLS), para prever o estado fenólico da cura da resina de modo rápido, econômico e não-invasivo.

MATERIAIS E MÉTODOS

Folhas de papel kraft para impregnação da MeadWestvaco Corporation, Charleston, SC (EUA) foram climatizadas durante três dias em laboratório com ambiente controlado para o condicionamento de papel. As folhas eram de qualidade padrão para uso industrial e o procedimento de produção ou a composição não foram revelados aos pesquisadores. Quatro folhas foram cortadas em quatro pedaços – 6”x4” – e duas tiras – ½”x6” – totalizando 20 pedaços de papel e 8 tiras. As tiras foram utilizadas para determinar o teor de umidade dos pedaços de papel kraft mediante secagem em estufa a 105°C. As umidades calculadas e parâmetros relevantes do estudo são mostrados na **Tabela 1**.

As 20 parcelas de papel kraft para impregnação foram imersas em resina fenólica (fabricada pela Georgia Pacific Chemicals, LLC, de composição ignorada devido a segredos comerciais) durante 10 minutos. Depois de drenado o excesso de resina, cada parcela de papel kraft foi prensada entre papéis absorventes.

A cura foi obtida mediante aquecimento das amostras impregnadas com resina em estufa, dispostas sobre folhas de alumínio, a três temperaturas e tempos diferentes, de modo a se obter graus de cura distintos.

*model the relationship between the components content and the spectra. The calibration results had correlation coefficients of approximately 0.94 for the resin content (root mean square error of calibration, RMSEC = 0.49), of 0.94 for the volatiles content (RMSEC = 0.25), and of 0.94 for the pre-curing degree (RMSEC = 0.19), respectively. The method was applied in the product line to analyze the quality of prepreg cloth directly, and the measurement process was accomplished in less than 2 min without sample destruction. The results showed that the maximum correlation errors (between the measurement and the gravimetric mass) were 0.70%, 0.55% and 0.38% for the resin content, the volatile content and the pre-curing degree, respectively. Our study therefore validates the NIR spectroscopic method as a viable alternative for the quality analysis of prepreg cloth (Li *et al.*, 2005).*

*Li *et al.* (2006) used PLS instead of PCR in a multivariate analysis improving the results and providing the absorption of some functional groups. Jiang and Huang (2007a and b, same co-authors from previous articles) repeated their work with other treatment of similar spectra, mainly using the first derivatives to correct scattering and show how NIR can be used on-line during the process. In sum, the overarching objective of this report is to determine the applicability of NIR and chemometric techniques such as projection to latent structure (PLS) to predict the phenolic state of resin curing in a rapid, economic, and non-invasive manner.*

MATERIALS AND METHODS

*Sheets of proprietary saturating kraft paper from MeadWestvaco Corporation, Charleston, SC (USA) were acclimatized over three days in an environment-controlled paper conditioning laboratory. The sheets are standard quality for the industry whose manner of manufacture or composition was not revealed to the researchers. Four sheets were cut into four pieces – 6”x4” - and two strips – ½”x6” - totalizing 20 pieces of kraft paper and 8 strips. The strips were used to infer the moisture content of the pieces of kraft paper by oven drying at 105oC. The calculated moistures and relevant parameters of study are shown in **Table 1**.*

The 20 pieces of saturating kraft paper were immersed into a proprietary phenolic resin (Georgia Pacific Chemicals, LLC, of unknown composition due to trade secrets) during 10 minutes. After draining off the excess resin, each piece of impregnated saturating kraft paper was pressed between blotter papers using a couch.

The curing was obtained by heating the resin impregnated samples in an oven over aluminum foil at different three temperatures and three times in order to obtain distinct degrees of curing.

Tabela 1. Lista de todas as amostras estudadas e condições pertinentes / **Table 1.** List of all samples studied and pertinent conditions

Amostras Samples	Teor umidade antes da impregnação (%) Moisture content before impregnation (%)	Temperatura de cura (°C) Curing temperature (°C)	Tempo de cura (min) Time of curing (min)	WPG (%) WPG (%)	Conversão química Chemical conversion
Não-tratada Untreated	-	-	-	-	0.00
1	6.14	140	3.00	97.2	0.28
2	5.78	140	3.00	90.0	0.05
3	6.21	138	5.00	90.1	0.26
4	5.31	138	5.00	77.4	0.25
5	6.21	140	7.00	75.4	0.32
6	5.50	140	7.00	72.0	0.38
7	5.50	160	3.00	70.1	0.47
8	5.48	160	3.00	77.3	0.42
9	5.27	160	5.00	72.9	0.62
10	5.52	160	5.00	67.5	0.56
11	6.78	160	7.00	68.3	0.66
12	5.48	160	7.00	69.4	0.71
13	6.14	180	3.00	74.2	0.72
14	5.78	180	3.00	74.8	0.82
15	5.52	180	5.00	73.4	0.88
16	5.61	180	5.00	74.6	0.89
17	5.27	180	7.00	75.6	0.88
18	5.61	180	7.00	74.7	0.91

Uma pequena parte de cada amostra foi analisada por meio de medições NIR utilizando um equipamento NIR FOSS SYSTEM 6500. Os espectros foram obtidos no modo de transmitância na faixa de comprimento de onda de 600-1900 nm com intervalos de 2 nm. Os espectros foram convertidos para o modo de absorvância e analisados mediante o software Unscrambler 2.0[®] (CAMU). Projeção para estrutura latente (PLS), regressão de componentes principais (PCR) e análise de componentes principais (PCA) foram as funções matemáticas usadas para a montagem de modelos e análise de dados dos espectros. Variação normal padrão (SNV), suavização da média móvel e primeira e segunda derivadas foram testadas como tratamento prévio do espectro para maximizar correlações e minimizar erros-padrão.

A conversão química (ou grau de reação) foi avaliada por meio de equipamento DSC (TA Instruments, EUA). As amostras foram secadas em estufa a 40°C sob vácuo durante 24 h e condicionadas em dessecador antes da análise DSC. A conversão química foi avaliada depois de dois testes de DSC a temperatura modulada com rampa de 10°C/min até 200°C e fluxo de N₂ a uma taxa de 50 mL/min, usando amostra com massa de aprox. 5 mg. O fluxo de calor durante o primeiro teste é devido a eventos reversíveis e irreversíveis da resina em processo de cura e o segundo teste é associado somente com eventos térmicos reversíveis da resina curada. Portanto, a conversão química pode ser avaliada com base

A small part of each sample was analyzed by NIR measurements using NIR FOSS SYSTEM 6500 equipment. The spectra were obtained in transmittance mode over the wavelength range of 600-1900 nm at 2 nm intervals. The spectra were converted to absorbance mode and analyzed using Unscrambler 2.0[®] software (CAMU). Projection to latent structure (PLS), principal component regression (PCR), and principal components analysis (PCA) were the mathematical tasks used to construct models and analyze spectrum data. Standard normal variate (SNV), moving average smoothing, first and second derivatives were tested as a previous spectral treatment to maximize correlations and minimize standard errors.

The chemical conversion (or reaction extent) was evaluated using DSC equipment (TA Instruments, USA). The samples were dried in an oven at 40°C under vacuum during 24 h and conditioned in a desiccator before DSC analysis. The chemical conversion was evaluated after two runs in the DSC at a modulated temperature ramp at 10°C/min until 200°C and N₂ flow rate of 50 mL/min using a sample mass around 5 mg. The heat flux during the first run is due to reversible and irreversible events from the resin curing and the second run is associated only with reversible thermal events of the cured resin. Therefore, the chemical conversion

na área entre os dois testes para cada amostra no segundo pico endotérmico.

A percepção básica para aplicação da DSC na termocura de polímeros é que o fluxo de calor medido (dH/dt) é proporcional à relação da reação ($d\alpha/dt$). O calor total detectado durante uma reação é igual ao calor desenvolvido pela reação da cura. Isso assume que não ocorre nenhum outro evento entálpico, tal como a evaporação do solvente ou de componentes voláteis, relaxação entálpica ou mudanças significativas em capacidade de calor com a conversão (Parka *et al.* 1999).

RESULTADOS

Os termogramas DSC mostrados na **Figura 1** são típicos da resina fenólica tipo resol, embora neste estudo sejam analisados papéis kraft para impregnação tratados com resina fenólica. O primeiro pico endotérmico foi obtido entre 50°C e 145°C. O limite superior da faixa de temperatura deste pico depende do grau da cura e pode ser atribuído à evaporação da água (Chow e Steiner, 1979) e do metanol. Com base nos espectros típicos associados a resinas fenólicas tipo resol e seu processo característico de cura, o segundo pico endotérmico é proporcional ao grau de conversão do polímero. Portanto, a área entre este segundo pico e sua base – ou linha de referência –, para cada papel tratado dividida pela mesma área do papel impregnado sem cura (quatro curvas superiores) foi considerada como a *conversão química*.

could be evaluated from the area between the two runs for each sample on the second endothermic peak.

The basic assumption for the application of DSC to the cure of thermoset polymers is that the measured heat flow (dH/dt) is proportional to the reaction rate ($d\alpha/dt$). The total heat detected during a reaction is equal to the heat evolved by the curing reaction. This assumes that no other enthalpic events occur, such as the evaporation of solvent or volatile components, enthalpy relaxation, or significant changes in heat capacity with conversion (Parka *et al.* 1999).

RESULTS

The DSC thermograms shown on **Figure 1** are typical from a resol type phenolic resin, although in this study we are analyzing saturating kraft paper treated with phenolic resin. The first endothermic peak was obtained between 50°C and 145°C. The upper temperature limit of this peak range depends on the degree of curing and may be attributed to water (Chow and Steiner, 1979) and methanol evaporation. Based on the typical spectra associated with resol type phenolic resins and its typical curing process, the second endothermic peak is proportional to the degree of polymer conversion. Therefore, the area between this second peak and its baseline for each treated paper divided by the same area for the impregnated paper without curing (top four curves) was evaluated as the chemical conversion.

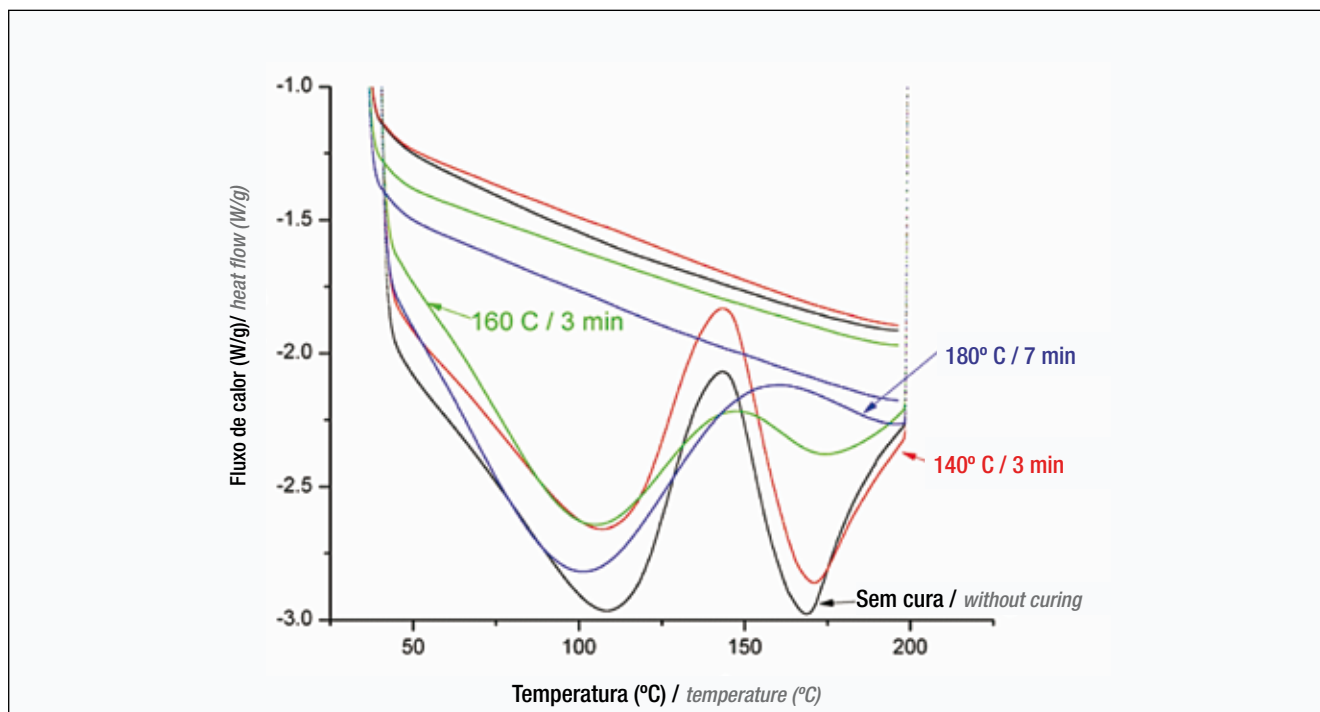


Figura 1. São exibidos acima os termogramas de algumas amostras de papel kraft para impregnação tratadas sem (quatro superiores - relativamente planos, inclinação descendente) e com (quatro inferiores - com duas mínimas cada) resina fenólica / **Figure 1.** Illustrated above are the DSC thermograms of several samples of saturating kraft paper treated without (top four - relatively flat, downward sloping) and with (bottom four - having two minima each) phenolic resin

A conversão química da resina incorporada pelo papel kraft para impregnação aumenta com a temperatura de cura. Não há diferença estatística ao nível de 5% entre os dois tempos de cura mais altos; contudo, a conversão química é menor para o menor tempo de cura.

As temperaturas para máximo resíduo de cura – onde o fluxo de calor foi mínimo – aumenta continuamente com a temperatura e o tempo de tratamento. Isso está em conformidade com a conversão química da resina, ou seja, essas temperaturas aumentam com a extensão da cura.

A **Figura 2** mostra espectros NIR originais de algumas amostras de papel kraft para impregnação utilizado neste estudo.

A **Tabela 2** mostra o número de amostras utilizadas e variáveis latentes, coeficientes de correlação, erros-padrão

The chemical conversion of the resin impregnated in the saturating kraft paper increases with the temperature of curing. There is no statistical difference at 5% level between the two higher times of curing; however, the chemical conversion is lower for the lower time of curing.

The temperatures for maximum residue of curing – where the heat flow was minimum – continuously increase with temperature and time of treatment. This is in accordance with chemical conversion of the resin, in other words, these temperatures increase with the extent of curing.

Figure 2 shows raw NIR spectra of several samples of saturating kraft paper used in this study.

Table 2 shows the number of samples used and latent variables, correlation coefficients, standard er-

Tabela 2. Resumo de vários tratamentos matemáticos usados para construir um modelo dos espectros de papel kraft para impregnação
Table 2. Summary of various mathematical treatments used to construct a model from the saturating kraft paper spectr

Propriedades Properties	Número de amostras Number of samples	Tratamento multivariado Multivariate treatment	Número de variável latente Number of latent variable	Coeficiente de correlação Correlation coefficient		SEC SEC	SECV SECV
				Calibração Calibration	Validação cruzada Cross validation		
Conversão química (grau de reação) Chemical conversion (extent of reaction)	21	PLS após suavização e 2ª derivada PLS after smoothing and 2 nd derivative	4	0.99	0.98	0.038	0.058
	21	PLS após suavização e 1ª derivada / PLS after smoothing and 1 st derivative	3	0.98	0.96	0.056	0.080
	21	PLS após SNV / PLS after SNV	1	0.97	0.96	0.070	0.081
	18	PLS após SNV e suavização PLS after SNV and smoothing	1	0.98	0.97	0.047	0.052
	19	PLS aplicado aos espectros originais / PLS applied on the raw spectra	3	0.99	0.98	0.032	0.042

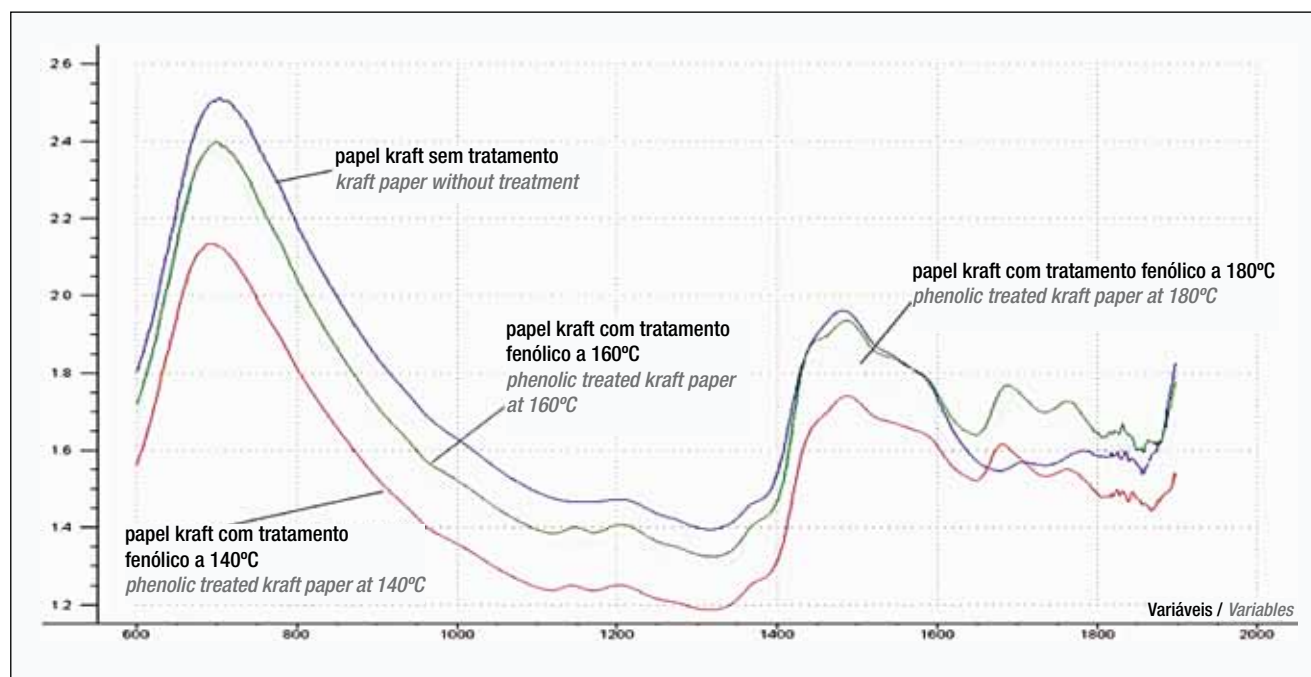


Figura 2. Espectros NIR originais de alguns papéis kraft para impregnação tratados e não-tratados com resina fenólica
Figure 2. NIR raw spectra of several saturating kraft paper treated and non-treated with phenolic resin

de calibração e previsão interna para diferentes modelos construídos com uso de PLS depois de vários tratamentos dos espectros.

As apresentações da regressão dos melhores modelos para conversão de resina são exibidas na **Figura 3**. A Figura 4 mostra a diferença dos espectros de papel kraft para impregnação tratado e não-tratado.

DISCUSSÃO

Na Figura 2 pode ser visto facilmente que a absorção nas áreas ao redor de 1150 e 1440 nm e na faixa de 1650-1800 nm demonstra grande diferença entre amostras de papel kraft com e sem tratamento fenólico. Conforme Li *et al.* (2006), estiramento de CH de grupos benzeno aparece em 1689 e 1145 nm, de grupos metil e metileno em 1363 nm, ligações H do álcool em 1573 nm e da água em 1448 nm. Também foi feito uso dos resultados de Rospenk *et al.* (2001) e de Ishiuchi *et al.* (2006) para absorções de fenol na faixa do NIR. Os coeficientes de

regressão de calibração, e internal prediction for diverse models constructed using PLS after several treatments of the spectra.

The regression overviews of the best model for resin conversion is depicted in the **Figure 3**. Figure 4 shows the difference spectra between treated and untreated saturating kraft paper.

DISCUSSION

It can be readily seen from Figure 2 that the absorption in the region around 1150 and 1440 nm and in the range 1650-1800 nm illustrates a huge difference between phenolic treated and non-treated kraft paper samples. According to Li *et al.* (2006), CH stretching from benzene groups appears at 1689 and 1145 nm, from methyl and methylene groups at 1363 and 1767 nm, H bonding from alcohol at 1573 nm and from water at 1448 nm. We also used the results of Rospenk *et al.* (2001) and Ishiuchi *et al.* (2006) for

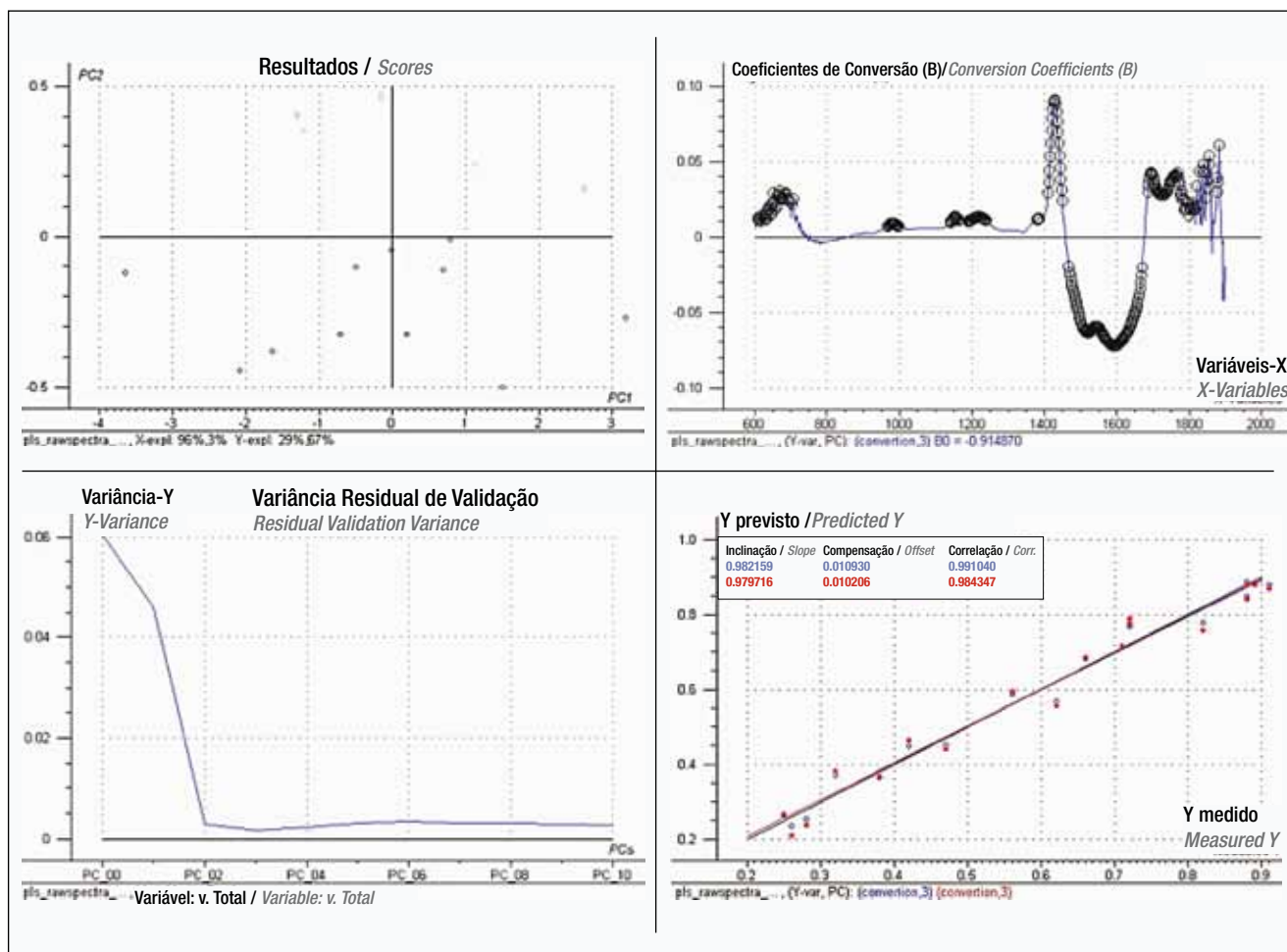


Figura 3. Apresentação da regressão PLS mostrando, da parte superior esquerda e em sentido horário, os resultados associados, coeficientes de regressão, conversão prevista (Y) e variância residual de validação para a conversão química da resina utilizando espectros originais dos papéis kraft para impregnação tratados com resina fenólica (ver Escabias *et al.* 2006 para aprofundamento da explicação dos métodos estatísticos do PLS) **Figure 3.** PLS regression overview showing, from top left and going clock-wise, the associated scores, regression coefficients, predicted conversion (Y), and residual validation variance for the resin chemical conversion using the raw spectra of the treated saturating kraft papers with phenolic resin (see Escabias *et al.* 2006 for in-depth explanation of PLS statistical methods)

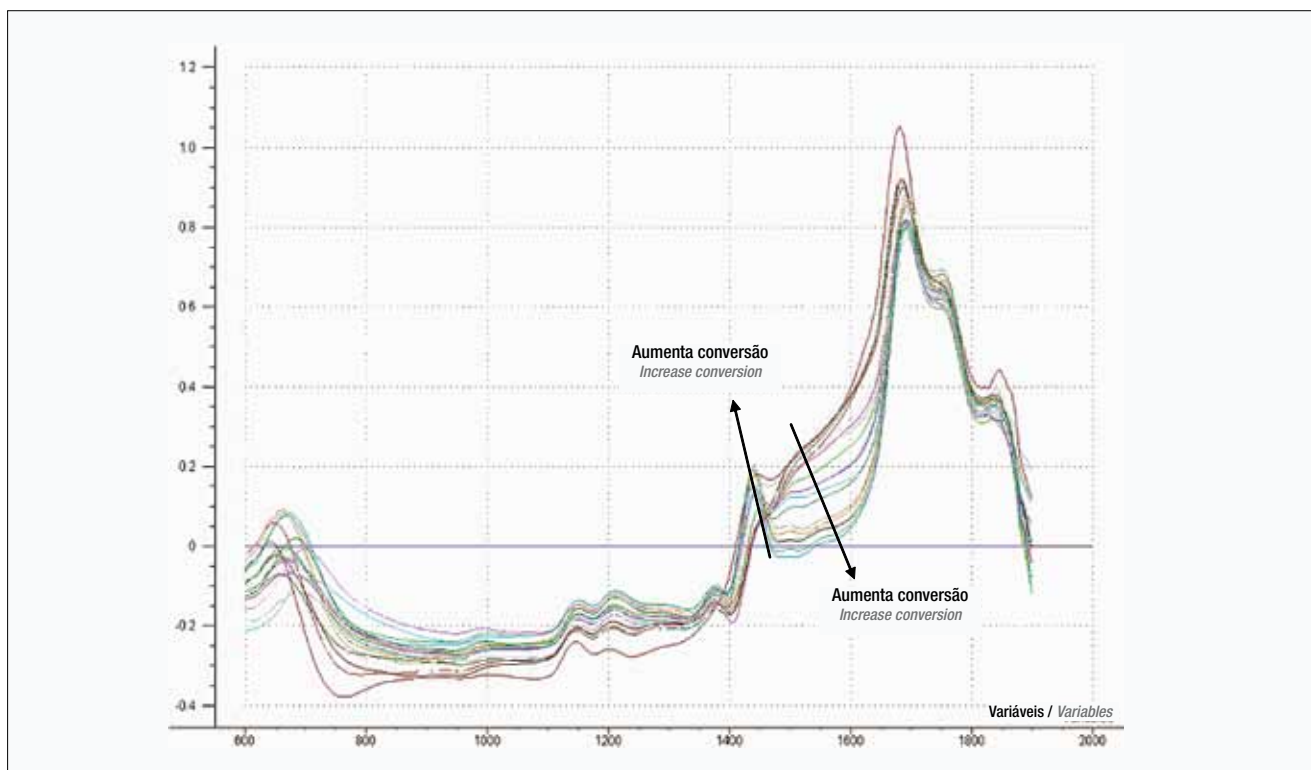


Figura 4. Diferença de espectros em relação a espectro de papel kraft para impregnação não-tratado após SNV e suavização utilizando 19 pontos / **Figure 4.** Difference spectra to untreated saturating kraft paper spectrum after SNV and smoothing using 19 points

regressão indicados na Figura 3 são consistentes com aqueles calculados usando a ferramenta *jack knife* (desgarre inclinado) do software Unscrambler®. As áreas dos espectros com comprimentos de onda apontados como de grande importância na calibração do modelo foram: 600-700, 960-1000, 1136-1250, 1380-1386, 1410-1450, 1468-1670, 1686-1800 nm. Em se julgando segundo os valores absolutos dos coeficientes de regressão, as quatro áreas mais importantes foram: 1410-1450, 1468-1670, 1686-1800 e 600-700 nm.

A região da banda de absorção de 1410-1450 nm deve-se, principalmente, a absorção da resina fenólica (primeiro sobretom (*overtone*) de OH e CH) e também a grupos livres OH em áreas amorfas da celulose. Nas outras três regiões – 1468-1670, 1686-1800 e 600-700 – as resinas fenólicas também apresentam bandas de absorção diferentes em comparação ao papel kraft. As bandas de absorção da resina de CH do benzeno (1689 nm), CH de metil e metileno (1767 nm), ligação H do álcool (1573 nm), OH da água (1448 nm), CH do fenol (1667, 1677, 1672 nm), OH do fenol (1418 nm) e os terceiros sobretoms (*overtones*) desses grupos (600-700 nm) foram todas consideradas no modelo matemático.

O grau de conversão da resina fenólica teve previsão muito boa, pois as bandas de absorção NIR da resina são muito diferentes das do papel kraft. Não obstante

phenol absorptions in the NIR range. The regression coefficients marked on Figure 3 correspond to the statistically significant ones calculated using the jack knife tool of the software Unscrambler®. The wavelengths spectra regions marked as having great importance for the calibration model were: 600-700, 960-1000, 1136-1250, 1380-1386, 1410-1450, 1468-1670, 1686-1800 nm. Judging by absolute regression coefficient values, the four more important regions were: 1410-1450, 1468-1670, 1686-1800, and 600-700 nm.

The absorption band region 1410-1450 nm is mainly due to phenolic resin absorption (OH and CH first overtone) and also to the free OH groups on amorphous region of cellulose. In the others three regions – 1468-1670, 1686-1800, and 600-700 – phenolic resins also present different absorption bands compared to kraft paper. The resin absorption bands of CH from benzene (1689 nm), CH from methyl and methylene (1767 nm), H bonding from alcohol (1573 nm), OH from water (1448 nm), CH from phenol (1667, 1677, 1672 nm), OH from phenol (1418 nm), and the third overtones of these groups (600-700 nm) were all considered by the mathematical model.

The degree of conversion of the phenolic resin was well predicted because the NIR absorption bands from the resin are very distinct from the kraft paper. Despite the potential for chemical reactions to have

ter ocorrido potencial de reações químicas entre celulose amorfa e resina, a calibração multivariada foi capaz de diferenciar efeitos muito rapidamente e sem ação destrutiva. As principais observações na Figura 4 são: a diminuição da absorção na área de 1460-1670 nm; uma absorção a 1438 nm que pode ser considerada constante; o surgimento de uma nova banda de absorção ao redor dos 1375 nm não presente na área da resina não curada, aumentando a absorção ao redor dos 1200 nm (com alguma troca de frequência); e alternância de picos na área de 600-750 nm com concomitante grau de cura, como também observado em 1670-1900 nm.

A absorção em 1438 nm corresponde ao OH fenólico e está presente em resina não curada durante todos os processos de cura, não obstante algumas leves trocas de frequência e alterações de saliências devido a inserção de grupos CH no anel aromático (polimerização por condensação e cura). A diminuição da absorção na área de 1460-1670 nm é devida a consumo de formaldeído, reação de condensação com perda de moléculas de água, evaporação de solvente (metanol) e redução da ligação H. O surgimento de uma banda em 1375 nm é devido ao primeiro sobretom (*overtone*) do CH em metileno, que aumenta após reações de condensação e ligações cruzadas durante a cura. A absorção ao redor dos 1200 nm na resina não curada pode ser atribuída a um CH₂ no anel aromático e ao CH do formaldeído que é substituído crescentemente com o aumento da absorção (pode ser visto quando comparado à absorção em 1100 nm devido ao ArCH) após a reação de polimerização e cura. Isto pode ser explicado pelo segundo sobretom do CH em ligação cruzada no metileno. Pode ser constatado que essas bandas de absorção correspondem exatamente às regiões usadas pelo software Unscrambler® para a construção do modelo de previsão. Portanto, as ferramentas matemáticas aplicadas neste estudo confirmam e podem correlacionar as reações químicas que estão ocorrendo, com isso fornecendo uma sólida metodologia para a previsão da cura em folhas de papel kraft para impregnação.

CONCLUSÕES

A Espectrometria NIR pode ser usada de modo rápido, econômico e não invasivo para prever quantitativa e qualitativamente mudanças químicas induzidas em papel kraft para impregnação tratado com resinas fenólicas. As cinéticas da cura de resinas fenólicas agregadas a papel kraft para impregnação podem ser também previstas mediante aplicação do NIR.

A área espectral mais importante para a previsão de mudanças na conversão química, extração de metanol e WPG é feita na faixa de 1400-1800 nm, e pode ser observada por meio dos coeficientes de regressão com os valores mais altos e o maior grau de significância estatística.

occurred between amorphous cellulose and resin, the multivariate calibration was able to distinguish effects very fast and non-destructively. The main observations in Figure 4 are: decreasing absorption in the region 1460-1670 nm; a 1438 nm absorption that may be considered constant; the appearance of a new absorption band around 1375 nm not present in the uncured resin region, increasing absorption around 1200 nm (with some frequency shift); and shifting peaks in the 600-750 nm region with concomitant degree of curing, as also observed in the 1670-1900 nm.

The absorption at 1438 nm corresponds to phenolic OH and is present in a non-cured resin during all curing processes, despite some slight shift in frequency and shoulder modifications due to grafting of CH groups on the aromatic ring (condensation polymerization and curing). The decreasing absorption in the region 1460-1670 nm is due to consumption of formaldehyde, condensation reaction with loss of water molecules, solvent (methanol) evaporation, and decreasing H bonding. The appearance of a band at 1375 nm is due to the first overtone of CH in methylene which increases after condensation reactions and cross-linking during curing. The absorption around 1200 nm in the uncured resin may be attributed to a CH₂ in the aromatic ring and the CH of formaldehyde that is shifted incrementally with increasing absorption (can be seen when compared with absorption at 1100 nm due to ArCH) after the polymerization reaction and curing. This can be explained by the second overtone of CH in methylene cross-linking. It can be seen that those absorption bands correspond exactly to the regions used by the Unscrambler® software for the prediction model constructed. Thus, the mathematical tools used in this study support and are able to correlate the chemical reactions that are occurring, thus providing a sound methodology for predicting curing in kraft impregnating sheets.

CONCLUSIONS

NIR spectroscopy can be used in a rapid, economic and non-invasive way to predict quantitatively and qualitatively chemical changes induced in saturating kraft paper treated by phenolic resins. The kinetics of curing of phenolic resin impregnated into saturating kraft paper can also be predicted using NIR.

The spectral region that is the most important for predicting changes in chemical conversion, methanol extraction, and WPG is realized in the range 1400-1800 nm and can be observed through the regression coefficients having the highest values and greatest degree of statistical significance. This region cor-

Essa região corresponde à absorção de benzeno, grupos metil e metileno e, também, a ligação H de álcool e água. Portanto, o modelo de previsão construído é confirmado pela evidência química existente.

AGRADECIMENTOS

Desejamos agradecer calorosamente ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – brasileiro pela provisão de bolsa de estudo em pesquisa para WLEM, que permitiu a realização do principal deste trabalho. Agradecemos, ainda, ao Fundo USDA nº 2006-38411-17035, que deu apoio a partes deste trabalho. ▲

responds to the absorptions of benzene, methyl and methylene groups, and also to H bonding from alcohol and water. Thus, the prediction model constructed is corroborated by the extant chemical evidence.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to gratefully acknowledge the Brazilian agency CNPq – National Council for the Scientific and Technological Development – for the generous provision of a research fellowship to WLEM that allowed the bulk of this work to be realized. We are also indebted to USDA Grant No. 2006-38411-17035 that also supported portions of this work. ▲

REFERÊNCIAS / REFERENCES

1. Chow, S.; Steiner, P. R. (1979): *Comparisons of the cure of phenol-formaldehyde novolac and resol systems by differential scanning calorimetry*. J. Appl. Poly. Sci. 23, 1973-1985.
2. Escabias, M.; Aguilera, A.M.; Valderrama, M.J. (2007): *Functional PLS logit regression model*. Comput. Stat. Data Anal. 51, 4891 – 4902
3. Parka, B-D.; Riedla, B.; Hsu, E. W. (1999): Shields, J. *Differential scanning calorimetry of phenol-formaldehyde resins cure-accelerated by carbonates*. Poly. 40, p.1689 – 1699.
4. Myers, G.E.; Christiansen, A. W.; Geimer, R.; Follensbee, R. A.; Koutsy, J. A. (1991): *Phenol-formaldehyde resin curing and bonding in steam-injection pressing*. I. resin synthesis, characterization, and cure behavior. J. Appl. Poly. Sci. 43, 237 – 250.
5. Rospenk, M.; Czarnik-Matusiewicz, B.; Zeegers-Huyskens, T. (2001): *Near infrared spectra (4000–10 500 cm⁻¹) of phenol-OH and phenol-OD in carbon tetrachloride*. Spectrochim. Act. A 57, 185 – 195.
6. Dessipri, E.; Minopoulou, E.; Chryssikos, G.D.; Gionis, V.; Paipetis, A.; Panayiotou, C. (2003): *Use of FT-NIR spectroscopy for on-line monitoring of formaldehyde-based resin synthesis*. Euro. Poly. J. 2003, 39, 1533–1540.
7. Ishiuchi, S-I.; Fujii, M.; Robinson, T. W.; Miller, B. J.; Kjaergaard, H. G. (2006): *Vibrational overtone spectroscopy of phenol and its deuterated isotopomers*. J. Phys. Chem. A, 110, 7345 – 7354.
8. Li, W.; Huang, Y. D.; Liu, L.; Chen, N. T. (2005): *Rapid and nondestructive analysis of quality of prepreg cloth by near-infrared spectroscopy*. Compos. Sci. Technol. 2005, 65, 1668 – 1674.
9. Li, W.; Huang, Y. D.; Liu, L.; Jiang, B. (2006): *The application of near infrared spectroscopy in the quality control analysis of glass/phenolic resin prepreg*. J. Mater. Sci. 41, 7183 – 7189.
10. Jiang, B.; Huang, Y. D. (2007a): *On-line monitoring of alkali-free cloth/phenolic resin prepreg by near-infrared spectroscopy*. J. Reinforc. Plast. Compos. 26, 1625 – 1636.
11. Jiang, B.; Huang, Y. D. (2007b): *Near infrared spectroscopy for on-line monitoring of alkali-free cloth /phenolic resin prepreg during manufacture*. Int. J. Mol. Sci. 8, 541 – 552.
12. Mitsui, K.; Inagaki, T.; Tsuchikawa, S. (2008): *Monitoring of hydroxyl groups in wood during heat treatment using NIR spectroscopy*. Biomac. 9, 286 – 288.
13. Watanabe, A.; Shigeaki Morita, S.Ozaki, Y. A. (2006): *Study on water adsorption onto microcrystalline cellulose by near-infrared spectroscopy with two-dimensional correlation spectroscopy and principal component analysis*. Appl. Spectr. 60, 1054 – 1061.
14. Tsuchikawa, S.; Siesler, H. W. (2003): *Near-Infrared spectroscopic monitoring of the diffusion process of deuterium-labeled molecules in wood*. part I: softwood. Appl. Spectr. 57, 667 – 674.
15. Tsuchikawa, S.; Siesler, H. W. (2003): *Near-Infrared spectroscopic monitoring of the diffusion process of deuterium-labeled molecules in wood*. part I: hardwood. Appl. Spectr., 57, 675 – 681.