

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Aumento da reatividade de resinas de fenol-formaldeído para aplicação em abrasivos

Dissertação de Mestrado

de

José Luís da Fonseca Camelo Ribeiro

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Euroresinas - Indústrias Químicas S.A.



Orientador na FEUP: Prof.^a Luísa Carvalho

Coordenador na EuroResinas - Indústrias Químicas S.A.: Dra. Nádia Paiva



Departamento de Engenharia Química

julho 2019

Agradecimentos

O presente trabalho foi concretizado com a contribuição de várias pessoas que prestaram apoio essencial para o término do presente tema de dissertação. Por essa razão deixo os meus sinceros agradecimentos a todos que de uma forma ou de outra me ajudaram nesta fase da minha vida.

Primeiramente agradeço às entidades FEUP e EuroResinas-Indústrias Químicas S.A., pela oportunidade de realização da dissertação em ambiente empresarial.

Agradeço aos meus orientadores, Doutora Nádia Paiva (coordenadora da EuroResinas-Indústrias Químicas S.A.) e à Professora Luísa Carvalho (orientadora da FEUP), pela disponibilidade demonstrada na partilha de conhecimentos, discussão de ideias, resolução de impasses e esclarecimento de dúvidas que se apresentaram durante a realização do projecto.

Não posso deixar de agradecer ao Doutor João Ferra e aos Professores Fernão Magalhães e Jorge Martins pela transmissão de conhecimentos, dedicação e empenho demonstrados.

Aos colegas de trabalho da Sonae Arauco - UPTec, agradeço tanto pelo companheirismo e entreaajuda demonstrados como pelos bons tempos passados.

À Associação Rede de Competência de Polímeros (ARCP) agradeço pela cedência de equipamentos, material e pela boa disposição demonstrada pelos seus elementos e associados.

Por fim, mas não menos importante, quero agradecer à minha família e amigos pelo apoio incondicional nesta fase da minha vida, sei que poderemos contar sempre uns com os outros.

Este trabalho foi financiado por: Unidade de Investigação UID/EQU/00511/2019 - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia - LEPABE - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC);

A Prof.^a Luísa H. Carvalho, orientadora desta dissertação, é membro integrado do LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: Unidade de Investigação UID/EQU/00511/2019 - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia - LEPABE - financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC);

Resumo

As resinas fenol-formaldeído apresentam propriedades físico-químicas distintas das demais resinas à base de formaldeído. As mais relevantes sendo a resistência à água e temperatura, fazem destas resinas termoendurecíveis, indicadas para aplicação em lixas abrasivas usadas na indústria automóvel para tratamento de superfícies. Com a necessidade crescente de otimização do processo de produção de lixas abrasivas, o presente trabalho visa a criação de uma resina de fenol-formaldeído mais reativa com diminuição do tempo de cura, possibilitando um aumento da velocidade de produção de lixas abrasivas.

De modo a aumentar a reatividade, numa primeira fase sintetizaram-se e caracterizaram-se resinas fenol-formaldeído com razões molares formaldeído/fenol (1-3), posteriormente sintetizaram-se as mesmas resinas com grau de condensação superior e por fim para além do grau de condensação superior, aumentou-se o pH final das resinas.

A fase inicial de pesquisa bibliográfica permitiu verificar que a reatividade de uma resina fenol-formaldeído é influenciada por factores de síntese como razões molares formaldeído/fenol, catalisador usado e fração do mesmo, grau de condensação tal como o uso de alguns aditivos pós síntese, como aceleradores de cura e os variados factores que influenciam os mecanismos da reação de polimerização. Foi possível verificar que a síntese destas resinas envolve desafios consequência da exotermicidade da reação e dificuldade no controlo do ponto de paragem da síntese por viscosidade devido à subida rápida da mesma.

Com a estratégia seguida, foi possível aumentar a compreensão dos factores que influenciam a síntese das resinas fenol-formaldeído e verificar que forma as alterações efectuadas afectam os tempos de gel e propriedades finais da resina.

A variação da razão molar formaldeído/fenol não deu origem a conclusões efetivas, resultado dos diferentes conteúdos em água, que determinou ser preponderante sobre o método aplicado para paragem da síntese e tempos de gel. Com o aumento do grau de condensação, verificou-se um aumento da reatividade de todas as razões molares testadas, com uma consequente diminuição da tolerância à água e aumento da viscosidade, como diminuição da estabilidade. O aumento do conteúdo final de base destas resinas causou um aumento da tolerância à água, viscosidade e estabilidade das resinas, sem se ter verificado um efeito significativo sobre tempos de gel.

Palavras Chave (Tema):

Reatividade, Resina fenol-formaldeído, Lixas Abrasivas, Tempo de gel.

Abstract

Phenol-formaldehyde resins exhibit chemical-physical properties distinct from other formaldehyde based resins. The most relevant being the resistance to water and temperature, make these thermoset resins suitable for application in abrasive grit used in the automotive industry for surface treatment. With the increasing need for optimization of the abrasive grit production process, the present work aims to create a more reactive phenol-formaldehyde resin, reducing the curing time allowing an increase in the speed of abrasive grit production.

In order to increase the reactivity, with the decrease of the gel time, phenol-formaldehyde resins with formaldehyde/phenol molar ratios (1-3) were synthesized and characterized. In a second phase the same resins were synthesized with increased degree of condensation and, in addition to the higher degree of condensation, the final pH of the resins was raised.

The initial phase of bibliographic research allowed to verify that the reactivity of a phenol-formaldehyde resin is influenced by synthesis factors such as formaldehyde/phenol molar ratios, catalyst and fraction used, degree of condensation as the use of some post synthesis additives such as accelerators and how the various factors influence the mechanisms of the polymerization reaction. It was possible to verify that the synthesis of these resins involves challenges due to the exothermicity of the reaction and difficulty in controlling the stopping point of the synthesis by viscosity due to the rapid rise of it.

With the strategy taken, it was possible to increase the understanding of the factors influencing the synthesis of the phenol/formaldehyde resins and to verify that the changes made affect the gel times and resin final properties.

The variation of the molar formaldehyde/phenol ratios did not give rise to effective conclusions, resulting from the different water contents, which determined to be preponderant on the method applied for the stop of the synthesis and gel times. As the degree of condensation increased, there was an increase in the reactivity of all the molar ratios tested, with a consequent decrease in water tolerance and increase in viscosity as a decrease in stability. The increase in the final content in NaOH of these resins caused an increase in the tolerance, viscosity and stability of the resins, without an effect on gel times.

Keywords (Theme):

Reactivity, phenol-formaldehyde resin, abrasive grit, gel time.

Declaração

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



Handwritten signature: José Luis de Fonseca Gomes Ribeiro

Porto, 1 julho 2019

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	2
1.3	Contributos do Trabalho.....	2
1.4	Organização da Tese	3
2	Contexto e Estado da Arte	5
2.1	Resinas Fenol-formaldeído	5
2.1.1	Mecanismo reação em meio básico	6
2.1.2	Cura	8
2.2	Fatores que influenciam a reatividade	8
2.2.1	Razões molares F/P e catalisador/fenol	9
2.2.2	Catalisador	10
2.2.3	pH.....	10
2.2.4	Viscosidade e peso molecular (M_w)	10
2.2.5	Temperatura	11
2.2.6	Aditivos	11
2.3	Aumento da reatividade	12
2.3.1	Aceleração da cura por adição de ésteres.....	13
2.3.2	Iões metálicos	14
2.4	Abrasivos	17
3	Materiais e Métodos	19
3.1	Materiais	19
3.1.1	Formaldeído.....	19
3.1.2	Fenol	19
3.2	Métodos	19
3.2.1	Síntese resina	19
3.2.2	Medição do pH	20

3.2.3	Tolerância à água (TA)	20
3.2.4	Viscosidade	21
3.2.5	Massa volúmica	21
3.2.6	Teor de sólidos	21
3.2.7	Tempo de gel	21
3.2.8	Determinação formaldeído livre.....	22
3.2.9	Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	22
4	Resultados e Discussão.....	23
4.1	Variação da razão molar F/P	23
4.1.1	Tempo de gel	24
4.1.2	GPC	26
4.1.3	Estabilidade	27
4.2	Aumento do grau de condensação	28
4.2.1	Tempo de gel	29
4.2.2	GPC	31
4.2.3	Estabilidade	32
4.3	Aumento do grau de condensação e conteúdo final de base	33
4.3.1	Tempo de gel	34
4.3.2	GPC	36
4.3.3	Estabilidade	37
5	Conclusões	39
6	Avaliação do trabalho realizado.....	41
6.1	Objetivos Realizados	41
6.2	Apreciação Final	41
7	Referências	43
8	Apêndice A - Ajuste equação Arrhenius.....	46
8.1	Variação RM F/P	46
8.2	Aumento grau de condensação.....	46
8.3	Aumento do grau de condensação e conteúdo de base final	47

Índice de figuras

<i>Figura 1 - Mecanismo formação ião fenóxido [1].</i>	<i>6</i>
<i>Figura 2 - Formação de metanodiol [2].</i>	<i>6</i>
<i>Figura 3 - Possíveis conformações metilol fenóis [2].</i>	<i>6</i>
<i>Figura 4 - Possíveis conformações de crescimento de cadeia polimérica [2].</i>	<i>7</i>
<i>Figura 5 - Mecanismos reacção adição [15].</i>	<i>7</i>
<i>Figura 6 - Mecanismos condensação [16].</i>	<i>8</i>
<i>Figura 7 - Evolução do tempo de gel em função da percentagem em massa de aditivo [20].</i>	<i>13</i>
<i>Figura 8 - Variação da energia de activação com a percentagem de aditivo [20].</i>	<i>14</i>
<i>Figura 9- Desaparecimento de formaldeído vs tempo para diferentes catalisadores [15].</i>	<i>15</i>
<i>Figura 10 - Abrasivos revestidos [6].</i>	<i>17</i>
<i>Figura 11 - Pipeta volumétrica (medição TA)</i>	<i>20</i>
<i>Figura 12 -a) Viscosímetro Ford Cup; b) Viscosímetro Brookfield;</i>	<i>21</i>
<i>Figura 13 - Banho de óleo.</i>	<i>22</i>
<i>Figura 14 - Tempo gel vs Temperatura banho óleo.</i>	<i>24</i>
<i>Figura 15 - Ajuste a equação de Arrhenius.</i>	<i>25</i>
<i>Figura 16 - Evolução tempo gel ao longo tempo (armazenamento 25 °C).</i>	<i>25</i>
<i>Figura 17 - Resultados GPC, variação razões molares F/P.</i>	<i>27</i>
<i>Figura 18 - Evolução da viscosidade para armazenamento a diferentes temperaturas.</i>	<i>28</i>
<i>Figura 19 - Evolução da TA para armazenamento a diferentes temperaturas.</i>	<i>28</i>
<i>Figura 20 - Tempo gel vs Temperatura banho óleo, aumento do grau de condensação.</i>	<i>30</i>
<i>Figura 21 - Evolução tempo gel ao longo tempo (armazenamento 20 °C).</i>	<i>30</i>
<i>Figura 22 - Resultados GPC, aumento do grau de condensação.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 23 - Evolução da viscosidade para armazenamento a diferentes temperaturas.</i>	<i>33</i>
<i>Figura 24 - Tempo gel vs Temperatura banho óleo, aumento grau condensação e pH final.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 25 - Evolução tempo gel ao longo tempo (armazenamento 20 °C).</i>	<i>35</i>
<i>Figura 26 - Resultados GPC, aumento do grau de condensação e pH final.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 27 - Evolução da viscosidade para armazenamento a diferentes temperaturas.</i>	<i>37</i>
<i>Figura 28 - Evolução da tolerância à água para armazenamento a diferentes temperaturas.</i>	<i>37</i>

Figura 29 - Ajuste equação arrhenius, variação RM F/P.	46
Figura 30 - Ajuste equação arrhenius, aumento grau de condensação.	46
Figura 31 - Ajuste equação arrhenius, aumento grau de condensação e pH final.	47

Índice de tabelas

Tabela 1- Constantes cinéticas, raios e valência de cátions testados [15].	15
Tabela 2 - Características de resinas PF com aditivos [7].	16
Tabela 3 - Propriedades resinas, variação razões molares.	23
Tabela 4 - Distribuição de pesos moleculares, variação razões molares.	26
Tabela 5 - Propriedades resinas, aumento grau de condensação.	29
Tabela 6 - Distribuição de pesos moleculares, aumento grau de condensação	31
Tabela 7 - Propriedades resinas, aumento grau de condensação e pH final.	34
Tabela 8 - Distribuição de pesos moleculares, aumento grau condensação e conteúdo final em base..	36

Notação e Glossário

Lista de Siglas

MUF	Melamina-Ureia-Formaldeído
MF	Melamina-Formaldeído
UF	Ureia-Formaldeído
PF	Fenol-Formaldeído
MUPF	Melamina-Ureia-Fenol-Formaldeído
UPTEC	Parque de ciência e tecnologia da Universidade do Porto
EPA	United States Environmental Protection Agency
ppm	Partes por milhão
PB	Painel de aglomerado
OSB	Painéis de fibras orientadas
TA	Tolerância á água
IB	Internal bonding
DMA	Dynamic mechanical analyses
DSC	Differential scanning calorimeter
M_w	Peso molecular
HPLC	Cromatografia líquida de alta performance
^{13}C -RMN	Ressonância magnética nuclear
TS	Teor sólidos
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
rpm	Rotações por minuto
cP	Centipoise
GPC	Gel Permeation Chromatography
SEC	Size exclusion Chromatography

1 Introdução

Neste capítulo serão abordados os factores preponderantes referentes a resinas de fenol-formaldeído (PF) como procedimentos, variáveis e propriedades destas durante a fase de síntese e cura. Serão ainda abordadas as exigências e propriedades influentes na aplicação de resinas fenólicas, com maior foco na Indústria da produção de lixas abrasivas para aplicação em áreas da indústria automóvel.

As resinas PF são polímeros termoendurecíveis que após reticulação completa apresentam propriedades mecânicas superiores a outras resinas à base de formaldeído, tal como resistência ao calor e ataque químico, apresentando algumas desvantagens, sendo as mais significativas o tempo de cura elevado e custos superiores em relação a outras resinas [1][2][3].

Ao longo do tempo, têm-se vindo a estudar o efeito de variados aditivos na síntese das resinas PF, incluindo aceleradores de cura, plastificantes, captadores, agentes de aumento de pegajosidade (*tack*), agentes espumantes e aditivos de revestimento. Estes aditivos permitem alterar propriedades da resina como tempo de gel, viscosidade, teor de formaldeído livre, melhorar propriedades adesivas, redução de preço de fabrico e melhoria do acabamento [2][4].

Face aos desafios mencionados e problemas relativos ao uso de resinas de PF, serão abordadas possíveis soluções para aumentar a reatividade com a redução do tempo de gel de uma resina PF, procurando manter a suas propriedades, para aplicação em lixas abrasivas.

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

As resinas PF são usadas na sua maioria como agente aglutinador na indústria de derivados de madeira, para aplicação em painéis de aglomerados de partículas (PB) e aglomerados de partículas de madeira longas e orientadas (OSB) para aplicação em exteriores, sendo também usada em produtos isolantes (térmicos e sonoros), materiais compósitos, abrasivos entre outros [1][5].

São as suas propriedades mecânicas, térmicas e químicas que ditam a sua viabilidade para aplicação em lixas abrasivas [6]. Dito isto uma das grandes desvantagens no uso de resinas PF deve-se aos tempos de cura elevados em relação a outras resinas usadas em derivados de madeira [1][7].

De modo a resolver uma necessidade atual, no tema proposto de dissertação de mestrado pretende-se estudar o efeito de vários factores e aditivos na influência sobre a reatividade e

encontrar a formulação de uma resina PF com uma reatividade superior às opções existentes no mercado e que preencha os requisitos para aplicação em lixas abrasivas destinadas à indústria automóvel.

1.2 Apresentação da Empresa

A Sonae Indústria, fundada em 1959, é uma empresa multinacional de painéis derivados de madeira para produção de uma gama variada de produtos com aplicação em indústrias como construção, decoração entre outras. A matéria-prima usada provém de recursos naturais, logo a Sonae Indústria aplica desde o início uma política de sustentabilidade e redução do impacto ambiental nas suas atividades [8].

Em 1994 surgem no Pólo Industrial da Maia três novas empresas, Sonae Indústria de Revestimentos S.A., Poliface e a EuroResinas-Indústrias Químicas S.A.. A unidade fabril atual da EuroResinas situa-se na Área Industrial de Sines tendo dado início à sua produção em Maio de 2001 [9].

Presentemente, a EuroResinas S.A. pertence à Sonae Arauco nascida em 2016 da parceria entre Sonae Indústria e a Arauco, ambas empresas de renome no mundo dos produtos derivados de madeira, estando a EuroResinas S.A., dedicada à produção de resinas sintéticas, formaldeído e papel impregnado. As resinas produzidas, incluem resinas derivadas de formaldeído, melamina, ureia e fenol (Melamina-Ureia-Formaldeído (MUF), Melamina-Formaldeído (MF), Ureia-Formaldeído (UF) e Fenol-Formaldeído (PF)), colmatando as necessidades do grupo, na sua maioria, para produção de painéis de aglomerados de partículas (PB), de painéis de aglomerados de fibras de madeira obtido por via seca (MDF), aglomerados de partículas de madeira longas e orientadas (OSB) e laminados [10][10][10][10][10][8][10].

A Sonae Arauco é composta por quase três mil colaboradores, vinte e uma unidades industriais localizadas em nove países diferentes, com um volume de negócios de mais de oitocentos milhões de euros e capacidade de produção superior a quatro mil milhões de metros cúbicos [8].

O tema proposto foi realizado no departamento de Investigação e Desenvolvimento da EuroResinas, situado na UPTEC-Parque de Ciência e Tecnologia da Universidade do Porto.

1.3 Contributos do Trabalho

O trabalho em questão tem como objetivo o desenvolvimento de uma resina PF com reatividade aumentada, reduzindo o tempo de cura em relação a resinas existentes no mercado e aplicadas na produção de lixas abrasivas, procurando manter as propriedades físico-químicas das resinas padrão.

Foram estudados ao longo dos seis meses três parâmetros de síntese da resina PF. Avaliou-se o efeito da variação da razão molar formaldeído/fenol (F/P), aumento do grau de condensação e aumento do grau de condensação em conjunto com aumento do pH final. De modo a avaliar os efeitos das alterações realizadas, todas as resinas sintetizadas foram estudadas a nível da sua estabilidade ao longo de aproximadamente trinta dias através da caracterização de alguns parâmetros como viscosidade, pH, tolerância à água e tempos de gel a diferentes temperaturas de armazenamento. Na síntese foram avaliados outros parâmetros como teor de sólidos, formaldeído livre, tempo de gel, massa volúmica entre outros.

Ao longo da realização do presente tema de dissertação foi possível implementar procedimentos de síntese e caracterização que possibilitem a replicabilidade do processo e permitiu também a compreensão dos efeitos que variados parâmetros têm sobre as propriedades finais das resinas fenólicas sintetizadas laboratorialmente, contribuindo de apoio e complemento a outros estudos presentes na literatura.

1.4 Organização da Tese

A presente tese é composta por seis capítulos: introdução, estado de arte, materiais e métodos, discussão de resultados, conclusão e por fim avaliação do trabalho realizado.

Na introdução, menciona-se o contexto das resinas de PF e o enquadramento que estas têm no mercado das resinas sintéticas. Aborda-se o objetivo do tema em questão e alguns métodos atualmente implementados que dão origem a resinas que cumpram restrições e parâmetros pretendidos.

No estado de arte é abordado o mecanismo reacional associado à síntese da resina PF, campos de aplicação, fatores que influenciam as propriedades da resina e os efeitos de alguns aditivos encontrados na literatura, pertinentes para o tema em questão têm sobre o produto final.

No quarto capítulo, encontram-se os resultados obtidos e discussão dos mesmos. Neste capítulo estão presentes os dados avaliados e são discutidos os efeitos das alterações efectuadas sobre as propriedades das resinas sintetizadas e se realiza um estudo comparativo entre as resinas com diferentes modificações.

No quinto capítulo encontram-se as conclusões retiradas do trabalho realizado e por fim, encontram-se no sexto capítulo os objetivos concretizados, seguido por um subcapítulo com a apreciação final do trabalho efectuado.

2 Contexto e Estado da Arte

Com o intuito de aumentar a eficiência na produção e aplicação de resina PF, realizaram-se variados estudos ao longo dos anos para desenvolver novas formulações de resinas PF acompanhado pelo desenvolvimento de novas técnicas que permitiram a compreensão dos mecanismos, cinética de reação e estruturas moleculares envolvidas na formulação de resinas PF modificadas de acordo com as diferentes aplicações [11][12].

Neste capítulo serão tratados os variados fatores abordados na literatura, preponderantes na síntese de resinas PF e seus efeitos sobre as propriedades da mesma. De modo a referenciar uma desvantagem das resinas PF referente aos tempos de longos de cura [7], o estudo será centrado nos fatores que afetam a reatividade de resinas fenólicas, avaliada pelo tempo de cura e síntese.

2.1 Resinas Fenol-formaldeído

As resinas PF, descobertas por Baekeland em 1907, foram as primeiras resinas verdadeiramente sintéticas a serem sintetizadas comercialmente [2]. A reação entre o fenol e o formaldeído pode ocorrer nas posições *orto* e *para* do anel aromático do fenol em relação ao grupo hidroxilo, permitindo a formação de isômeros até tri-substituídos. A reação de policondensação entre fenol e formaldeído apresenta uma elevada complexidade e com a evolução do tempo, acompanhado pela evolução tecnológica, que permitiu uma melhor compreensão dos mecanismos, estruturas moleculares, da cinética da reação e dos fatores relevantes, envolvidos na síntese de resinas fenólicas, levou ao desenvolvimento de novas formulações, com aplicações diversas [10].

As resinas PF podem ser sintetizadas em meio ácido ou básico. Novolac é o termo que corresponde a resinas PF catalisadas por ácido, com déficit de formaldeído, necessita de agentes endurecedores para finalizar a condensação da resina e da adição de formaldeído para impulsionar a formação de ligações cruzadas. O termo resol refere-se a resinas de fenol-formaldeído catalisadas por uma base com excesso de formaldeído, não sendo neste caso necessário a adição de catalisador devido à formação de grupos reativos metilol, bastando a aplicação de calor para catalisar reação, sendo estas as mais usadas para aplicações na indústria dos derivados de madeira [2] e as mais indicadas para aplicação em lixas abrasivas.

As diferenças entre catálise ácida ou básica na síntese de resinas de PF encontram-se na taxa de ataque do aldeído ao fenol, subsequente condensação e natureza da mesma. Na catálise ácida o passo limitante é a formação de metilol fenóis, enquanto na catálise básica o passo limitante é a reação de condensação [1].

2.1.1 Mecanismo reação em meio básico

Como já foi mencionado, as resinas resol resultam da reação entre o fenol com formaldeído em excesso, catalisadas por uma base. O fenol condensa inicialmente com formaldeído na presença do catalisador (base) formando metilol fenóis. Numa segunda fase, a reação entre grupos metilol e fenol ou metilol fenol, origina a formação de um polímero linear, e após cura total, um polímero com uma estrutura altamente ramificada [1].

Em condições alcalinas, o fenol converte-se em iões fenóxido, com três pontos reativos, dois na posição *orto* e um na posição *para* (Figura 1) [2].

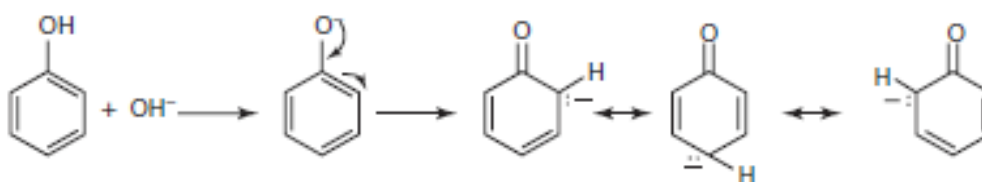


Figura 1 - Mecanismo formação ião fenóxido [1].

Em meio básico o formaldeído em solução aquosa existe maioritariamente na forma de metanodiol (Figura 2) [2].

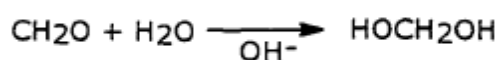


Figura 2 - Formação de metanodiol [2].

Numa primeira fase, denominada metilolação, a reação exotérmica de substituição entre iões fenóxido e o formaldeído/metanodióis origina metilol fenóis com um, dois ou três grupos reativos metilol (Figura 3) [1].

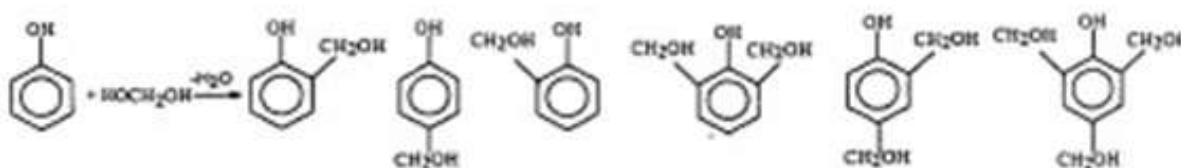


Figura 3 - Possíveis conformações metilol fenóis [2].

O segundo passo exotérmico consiste na condensação dos metilol fenóis formando ligações metileno entre anéis insaturados com libertação de água (Figura 4) [2].

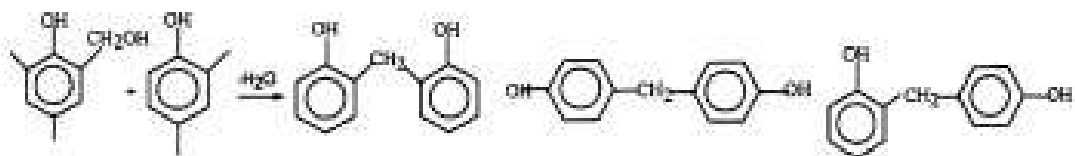


Figura 4 - Possíveis conformações de crescimento de cadeia polimérica [2].

Seguindo a evolução da reação por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e ressonância magnética nuclear (^{13}C RMN), foram comparados em estudos prévios as diferenças entre o uso dos catalisadores hidróxido de bário ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) e hidróxido de sódio (NaOH) na cinética da reação, mecanismo e estruturas obtidas. Para $\text{Ba}(\text{OH})_2$ o desaparecimento de fenol e formaldeído nos primeiros 20 minutos de reação é mais acentuado, verificando-se um decréscimo da velocidade de desaparecimento até às 2 horas de reação, seguido de uma redução ainda maior da velocidade nas restantes 2 hora e 25 min de síntese, atingindo o ponto de paragem 1/1 diluição resina/água ao fim de 4 horas e 25 min [13].

Comparando com o uso de NaOH , o catalisador $\text{Ba}(\text{OH})_2$ permite a formação de uma quantidade maior de monómeros substituídos na posição *orto*, tendo sido verificada a adição de grupos metilol no segundo local ativo *orto* após doze minutos de reação e um máximo ao fim de 1 hora e 10 minutos. Por outro lado a formação de monómeros di substituídos na posição *orto*, *para* e monómeros tri substituídos atingiu a sua concentração máxima ao fim de 1 hora e 40 minutos. Por ^{13}C RMN verificou-se que o crescimento da cadeia do polímero pela formação de ligações metileno, ocorre preferencialmente nos locais *para-para*, em menos frequência *orto-para* (Figura 5) e nenhuma em *orto-orto* [13][5]. Usando catalisador acetato de zinco ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$) verificou-se uma redução da velocidade de reação, sendo a reação de metilolação quase exclusivamente na posição *orto* do anel aromático [14].

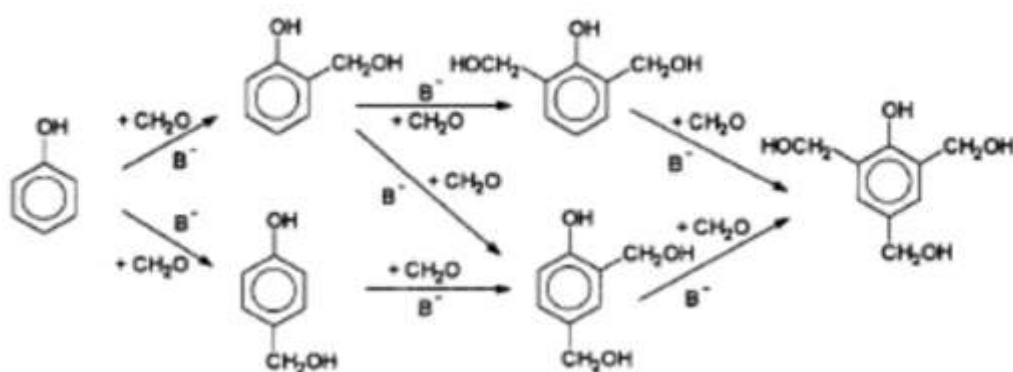


Figura 5 - Mecanismos reacção adição [15].

Na condensação, a reação entre os di- e tri-metilol fenóis pode seguir dois caminhos distintos A e B (Figura 6). Na reação A, dois grupos metilol reagem entre si e formam uma ligação metileno, ocorrendo libertação de água e formaldeído. Na reação B, um grupo reativo metilol reage com hidrogénio em sítios ativos não substituídos *orto* ou *para*, formando uma ligação metileno com libertação de uma molécula de água (Figura 6) [16]. Quanto maior o grau de condensação, maiores serão as cadeias de polímero e maior será a viscosidade da resina no fim da síntese [17]. Para se interromper a condensação, reduz-se a temperatura do meio reacional, permitindo obter uma resina possível de manipular.

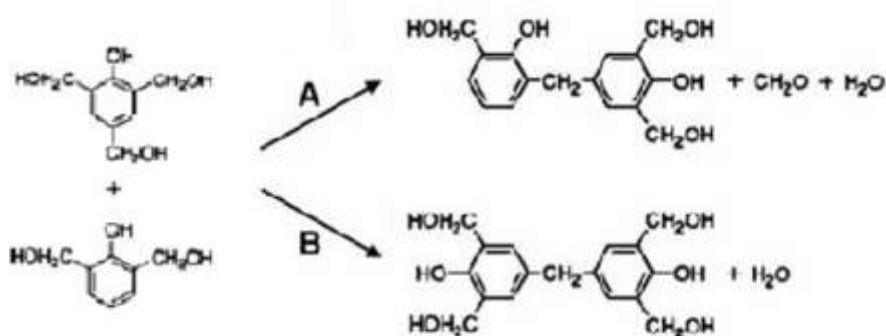


Figura 6 - Mecanismos condensação [16].

2.1.2 Cura

Para que a reação de cura numa resina resol ocorra, é apenas necessário aumentar a temperatura para que os oligómeros metilol fenóis, grupos metilol e formaldeído livre possam reagir por condensação, originando cadeias poliméricas mais ou menos longas com maior ou menor grau de reticulação dependendo das condições de síntese [18][17].

Após reticulação completa, as resinas PF permitem obter uma rede polimérica altamente ramificada que confere as propriedades conhecidas destas resinas [16].

O tempo de gel é um parâmetro importante na avaliação do desempenho de resinas PF. Como se verifica para as estruturas moleculares em questão, o tempo de gel de resina fenólicas depende de variados fatores que serão abordados posteriormente [18].

2.2 Fatores que influenciam a reatividade

Devido à sua polifuncionalidade, o fenol ao reagir com o formaldeído, dá origem a resinas com diferentes distribuições de peso molecular, conformações, graus de substituição de grupos metilol e graus de reticulação, consoante as condições de reação [2].

Na formulação da resina, os parâmetros de síntese determinam as suas propriedades. Parâmetros como razões molares formaldeído/fenol (F/P) e base/fenol, tipo de catalisador, tempo de reação, viscosidade, temperatura, pH, e uso de aditivos estão interligados com a distribuição de pesos moleculares e grau de reticulação tal como influenciam propriedades mecânicas, térmicas e reológicas da resina [1][14]. Para aplicação em painéis derivados de madeira, os rácios dos seus ingredientes e parâmetros da sua síntese influenciam a reatividade, resistência à água propriedades mecânicas entre outras [12].

Em estudos anteriores verificou-se que, por exemplo para resinas preparadas com uma razão molar F/P de 1,5 com baixo conteúdo em base, a resina final apresenta conteúdo elevado em formaldeído e tempo de cura lento. Outro estudo subsequente mostrou que aumentando o pH da resina e teor de sólidos entre 55-58 %, seria possível aumentar a produtividade, ou seja redução do tempo de prensa para o caso da produção de painéis de aglomerado (PB), apesar de se continuar a verificar um teor elevado de formaldeído livre [2].

Encontra-se na literatura vários estudos sobre o uso de aditivos para aumentar a reatividade de resinas PF. Serão abordados alguns aditivos que demonstram ter maior potencial para aplicação no tema em estudo.

2.2.1 Razões molares F/P e catalisador/fenol

Hse (1972) estudou o efeito das razões molares de F/P e NaOH/P, sobre a molhabilidade da resina sobre um substrato de madeira e verificou que o ângulo de contacto diminui com o aumento da razão molar NaOH/P e diminuição da razão molar de F/P [2].

No mesmo estudo verificou-se que a resistência interna (IB) dos painéis de aglomerados de madeira é inversamente proporcional á contração (redução de volume) causada pela cura da resina que aumenta para razões molares de NaOH/P superiores. Em 1994, Haupt e Sellers verificaram que a tensão superficial de resinas resol aumenta com o aumento de ambas as razões molares referidas e em 1975, Chow et al. verificou em testes mecânicos, razões de F/P superiores a 1,4 não são adequadas para aplicação em painéis de aglomerados de madeira [2].

Em estudos de cura de resinas PF realizados, observou-se que resinas com razões molares F/P e base/fenol superiores curam mais rápido [19]. No caso do aumento da razão molar NaOH/P, observou-se um aumento da reatividade, pela redução do tempo de cura, velocidade superior no envelhecimento, redução do pico da temperatura observado por calorimetria de varrimento diferencial (DSC) e aumento da estabilidade. Com o aumento da razão F/P de 0,75 a 2,4, Chow et al. (1975) verificou a presença de dois picos no processo de síntese de resinas de PF, ocorrendo um aumento do segundo pico com o aumento da razão molar F/P [2].

Sebenik et al. identificaram por calorimetria diferencial de varrimento (DSC), duas reacções dominantes na síntese de resinas fenólicas resol, reação substituição e condensação. As

energias de activação obtidas formam 99,2-80,8 e 95,8-79,9 kJ·mol⁻¹ respectivamente, sendo a reacção de substituição de ordem 2 e condensação 1. Tendo sido observado a diminuição da energia de activação com o aumento da razão molar de NaOH/fenol [20].

2.2.2 Catalisador

Em resinas PF, alguns catalisadores possibilitam aumentar a reacção de substituição do formaldeído ou grupos metilol na posição orto (menos reativa) do anel aromático, aumentando ou diminuindo a razão de substituição orto/para, determinando as propriedades físico-químicas da resina resultante [7].

A velocidade das reacções de metilolação e condensação dependem das características do catalisador básico usado, tamanho de catião e sua valência, existindo evidências desde 1957 sobre o efeito de iões como Zn²⁺, Ba²⁺ e outros sobre o efeito de aceleração ou retardamento em resinas PF [21]. Grenier-Loustalot et al. (1996) reportou que quanto maior o raio do catião, maior é a velocidade de desaparecimento de formaldeído e que iões trivalentes como crómio retardam a reacção [2]. No caso do catalisador NaOH foi determinado que na cura da resina, os iões Na⁺ bloqueiam grupos metilol ou reduzem mobilidade das cadeias poliméricas, provocando uma diminuição da velocidade de formação de ligações metileno entre monómeros, afetando a velocidade reticulação, tendo sido dado como possível explicação a formação de quinonas de metilol que formam preferencialmente ligações éter a ligações metileno [21].

2.2.3 pH

A duração das etapas de metilolação e condensação dependem do pH, tendo sido demonstrado que com o aumento do pH se verifica uma redução no tempo da reacção de polimerização. Para valores de pH de 4, a velocidade de reacção atinge o valor mais baixo e para pH entre 8 e 10 um máximo, correspondente a reatividade superior [2][22][4].

Verificou-se que após a síntese, o aumento da basicidade da resina com a adição de uma base até 8,5 % aumenta a estabilidade da resina. Níveis elevados de pH promovem a metilolação e a policondensação é promovida a pH reduzidos [19]. Para teores em base de 5 a 10 % Pizzi e Stephanou verificaram que para pH acima de 10 o tempo de gel aumenta [4].

Com o aumento do teor de base em solução, verificam-se alterações nas substituições que ocorrem no anel aromático do fenol devido á ionização do fenol e o tipo de grupos substituídos [7][21].

2.2.4 Viscosidade e peso molecular (M_w)

A viscosidade e peso molecular estão interligados. A viscosidade de resinas PF aumenta com o tempo de reacção e razões molares elevadas de F/P dando origem a resinas com viscosidades

superiores. Baker and Honeyford (1984) descobriram para além disso que a temperaturas elevadas a distribuição de pesos moleculares da resina apresenta uma distribuição com uniformidade reduzida [2]. Na bibliografia é possível encontrar evidências de que o aumento da viscosidade corresponde a um grau superior de condensação, peso molecular e ligações metileno, originando resinas com tempos de cura e prensa mais curtos. Contudo alguns autores afirmam que com o aumento do grau de condensação a reatividade da resina diminui [19][4][17]. Quando a viscosidade da resina é reduzida, verifica-se uma maior penetração e molhabilidade da resina no substrato, sendo possível aumentar a viscosidade através de aditivos minerais ou orgânicos [19].

Outros estudos demonstraram que com o aumento da razão F/P e NaOH/P, as resinas com viscosidade superior apresentam uma estrutura mais rígida, facto comprovado por Wilson et al. (1979) em ensaios de tração perpendicular ao plano (IB) onde se concluiu que para pesos moleculares inferiores, a penetração da resina no substrato reduz as propriedades mecânicas em painéis de aglomerados de partículas de madeira longas e orientadas (OSB) [2].

2.2.5 Temperatura

As resinas PF não curam a temperaturas inferiores a 55 °C sendo a temperatura tipicamente aplicada para cura resina de aproximadamente 95 °C [3]. O efeito da temperatura é mais preponderante na fase de metilolação, tendo sido verificado melhores resultados para temperaturas entre 38 e 71 °C e acima dos 79 °C a condensação é favorecida. Na fase de condensação, a temperatura não influencia a composição final, mas sim a velocidade da reação de condensação [23]. Estudos de cura de resinas resol por DSC, demonstraram a presença de dois picos exotérmicos: primeiro entre 65 a 80 °C e o segundo de 150 a 170 °C [18], podendo verificar-se alterações dependendo do uso de catalisador ou aditivos [24].

Para soluções diluídas a razão de substituição *orto/para* do anel aromático é independente da temperatura para um intervalo entre 30 e 90 °C, mas para soluções concentradas o aumento da temperatura origina um aumento da razão da substituição *orto/para* [23].

Existem evidências na bibliografia que o uso de alguns aditivos aceleradores com carbonato de sódio (Na_2CO_3) e hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), promovem a cura a temperaturas inferiores [25].

2.2.6 Aditivos

Como foi mencionado anteriormente é possível encontrar várias evidências do efeito que alguns aditivos têm sobre as propriedades de resinas PF, sendo assim exequível a síntese de resinas de acordo com as especificações da aplicação em causa [2][1]. Na pesquisa bibliográfica encontram-se vários estudos sobre reatividade de resinas PF, desde estudos sobre catalisadores usados e como estes afetam a reação substituição e condensação e os

mecanismos envolvidos, podendo estes envolver a alteração da funcionalidade do anel aromático, efeitos catalíticos e uso de nucleófilos mais reativos [15][26]. Foram realizados previamente estudos de aditivos como resorcinol, ésteres, carbonato de propileno entre outros, que demonstram aumentos da reatividade da resina fenólica e redução do tempo de gel da mesma [27][26]. Serão abordados posteriormente com maior pormenor aditivos que apresentam ser opção para adição após síntese da resina e diminuição do tempo de gel.

2.3 Aumento da reatividade

Como já foi mencionado, uma desvantagem significativa das resinas PF, encontra-se nos tempos elevados de cura, temperaturas de cura e tempos de prensa a quente na produção de derivados de madeira em comparação com resinas amino.

Os métodos provados como sendo eficazes no aumento da reatividade de resinas PF podem consistir no aumento do peso molecular, teor de sólidos superior, mudança do catalisador, uso de aditivos ou otimização dos parâmetros mencionados anteriormente [2].

A cura de resina PF pode ser acelerada usando catalisadores como amónia, aminas e amidas (Pizzi, 1994, b) ou iões metálicos devido à disponibilidade da posição reativa livre *para* do anel aromático durante a cura, dependendo da quantidade e do ião em causa [2][3].

Outra opção encontrada envolve a substituição de fenol por um composto mais reativo como o resorcinol que apresenta a desvantagem relacionada com o preço, que limita a sua utilização apesar de se ter verificado ser opção para aumentar a reatividade de resinas PF [2][27][3].

Na literatura é possível encontrar evidências desde o ano de 1970 sobre o efeito que a adição de alguns esteres como carbonato de propileno, triacetato de glicerol, entre outros, tem sobre as propriedades das resinas de fenol-formaldeído [27][1].

Para aplicação em painéis de derivados de madeira, a adição de ureia e melamina entre 5 a 15 % de sólidos da resina fenólica, aumentam a pegajosidade (*tack*), reduzem tempo de prensa e aumentam a funcionalidade da resina. Outros aditivos como sais de boro, crómio, zinco, entre outros provaram ser compostos eficazes na redução de tempos de prensagem, apesar de aumentarem o peso molecular da resina [1]. Aditivos como carbonato de sódio atuam sobre o tempo de cura enquanto carbonato de propileno acelera tanto a velocidade de reação com aumento da sua funcionalidade, como os tempos de cura [7].

O uso de alguns aditivos que aceleram a cura das resinas PF diminuem a estabilidade da resina, podendo provocar a gelificação da resina aquando do seu transporte e armazenamento, mesmo a temperaturas abaixo dos 40 °C. Com a redução da estabilidade, uma solução poderá passar pela adição no acelerador previamente à sua aplicação ou armazenamento a temperaturas abaixo de zero [3][13].

2.3.1 Aceleração da cura por adição de ésteres

A adição de ésteres como carbonato de propileno (PC), metanoato de metilo, triacetato de glicerol (Triacetin) e carbonato de etileno (EC) são aditivos comprovados como aceleradores da cura de resinas PF. O mecanismo proposto pressupõe um ataque do anel aromático carregado negativamente na policondensação por parte do éster aumentando a funcionalidade do anel para além dos grupos metilol, resultando numa redução do tempo de gelificação da resina [20][1][1][1][1][1][27].

Para aplicação em painéis de aglomerado (PB), Pizzi e Stephanou reportaram a redução de tempo de prensagem em dois minutos e meio com a adição de ésteres, verificando-se um melhoramento de propriedades como IB e tempo de armazenamento, concluindo que a melhor opção seria o uso de triacetato de glicerol [20]. Para aplicação em painéis de fibras de aglomerado de fibras de madeira obtidos por via seca (MDF), o aumento de reatividade alcançado com o uso de esteres reduz a resistência interna [27].

Comparando o efeito de adição de carbonato de propileno, carbonato de sódio e carbonato de potássio sobre o tempo de gel (Sunshine gel time) a 120 °C com 1 g de resina, fazendo variar a percentagem de aditivo em relação aos sólidos da resina, verificou-se que o tempo de gel é reduzido e que esta redução é dependente da percentagem do aditivo (Figura 7), verificando-se uma redução de tempo de gel mais significativa para carbonato de propileno [20].

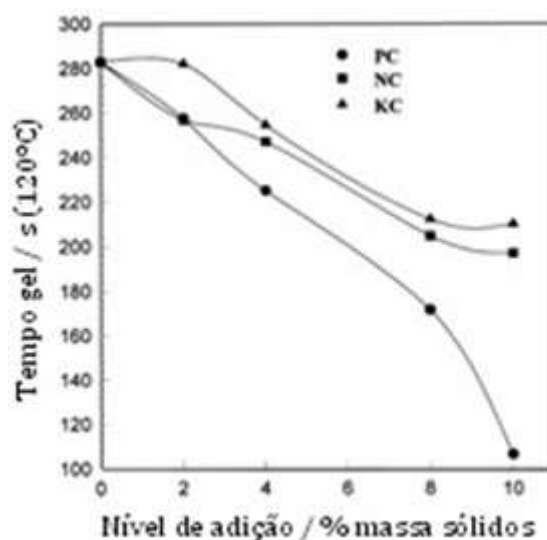


Figura 7 - Evolução do tempo de gel em função da percentagem em massa de aditivo [20].

Por DSC observa-se uma dependência da energia de ativação com a quantidade de aditivo através do método multi-aquecimento. Para o carbonato de propileno, a energia de ativação sobe até, 8 % em massa de aditivo e desce para 10 %, valores equivalentes a 2 % (Figura 8) e para os restantes aditivos a variação não é tão significativa como no caso do carbonato de propileno [20].

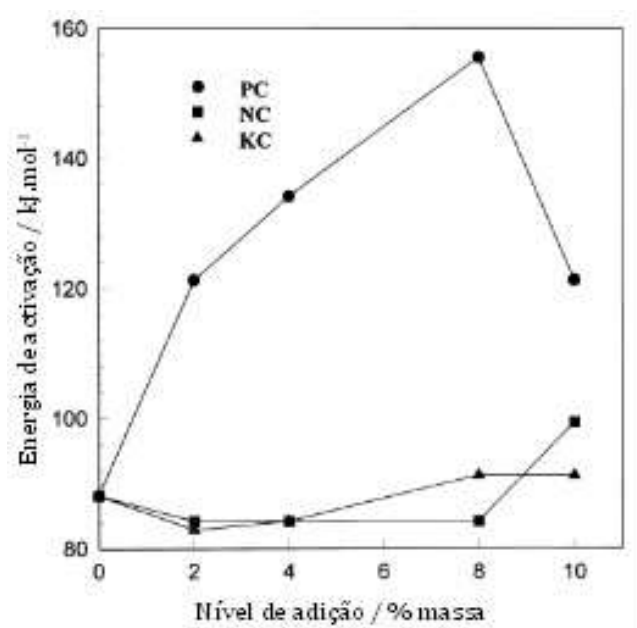


Figura 8 - Variação da energia de ativação com a percentagem de aditivo [20].

Park *et al.* relataram que o tempo de gel e a energia de ativação diminuem com o aumento do peso molecular e resinas com peso molecular elevado curam mais rapidamente. A elevação da energia de ativação verificada na adição de PC (Figura 8) atribuiu-se a efeitos difusionais, ou seja para teores superiores em aditivo a reação deixa de ser controlada quimicamente. Outra razão possível será uma cura localizada aquando da adição do acelerador [20].

Para a mesma quantidade de aditivo, verificou-se por DSC que o carbonato de propileno necessita de uma temperatura inferior para curar (80 e 110 °C) em relação ao carbonato de sódio e carbonato de potássio (120 e 130 °C) [20].

Em suma, o carbonato de propileno é um melhor acelerador, mas pode resultar numa resina com estabilidade reduzida. O aditivo definido como sendo melhor opção é o carbonato de sódio, que possibilita um efeito acelerador consistente e controlável [20][13].

2.3.2 Iões metálicos

Na síntese de resinas fenólicas, adiciona-se um catalisador com anião hidróxido e um catião metálico na sua estrutura, onde a concentração deste, determina o pH da mistura reaccional.

Num estudo realizado, analisaram o efeito da utilização de diferentes catalisadores metálicos como KOH, NaOH, LiOH, Ba(OH)₂ e Mg(OH)₂ sobre o mecanismo e cinética na síntese de resinas PF [15]. Os resultados obtidos demonstram que o desaparecimento de formaldeído varia com a valência do catião e raio iónico do mesmo, observando-se uma velocidade de desaparecimento superior para hidróxido de magnésio (Figura 9) e aumento da constante cinética com o aumento da valência e raio iónico (Tabela 1) [15][7][13].

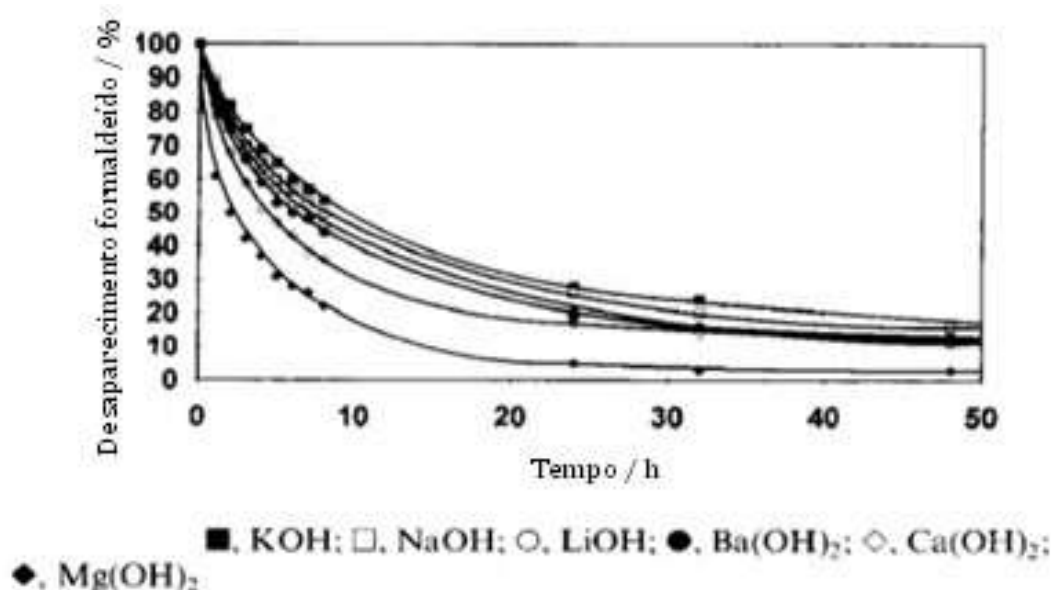


Figura 9- Desaparecimento de formaldeído vs tempo para diferentes catalisadores [15].

Por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) verificou-se que numa fase inicial, o desaparecimento do fenol é seguido pelo aparecimento *orto* e *para*-metilol fenol e após dez horas de reação a sua presença diminui com a formação de fenóis di substituídos (*orto* e *para*) seguido da formação de fenóis tri substituídos com grupos metilol (Figura 5) [15].

Por ressonância magnética nuclear (¹³C-RMN) não se encontraram evidências de caminhos preferenciais (Figura 5) no uso dos diferentes catalisadores. As diferenças residem na formação de ligações metileno, onde a formação das mesmas é mais rápida para os demais catalisadores quando comparada com o uso de NaOH e KOH [15].

Tabela 1- Constantes cinéticas, raios e valência de catiões testados [15].

Catião	K ⁺	Na ⁺	Li ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
$k / L \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$	0,106	0,119	0,153	0,164	0,226	0,413
Valência	1	1	1	2	2	2
r / m	3 ⁻¹⁰	4 ⁻¹⁰	6 ⁻¹⁰	5 ⁻¹⁰	6 ⁻¹⁰	8 ⁻¹⁰

No estudo mencionado, formularam-se as hipóteses de que existe um raio ótimo de catião e que o equilíbrio entre a dissociação ou não da base é sensível à solvatação do catião. A solvatação do catião aumenta com o decréscimo do raio do catião logo o equilíbrio de solvatação tende para a dissociação do catalisador, aumentando a disponibilidade para reação. Verificou-se também que a formação de compostos quelatos, acelera o desaparecimento do fenol e os monómeros obtidos são preferencialmente via *orto*-substituídos [15].

Provou-se que o catalisador usado na síntese de resinas PF afeta a cinética, mecanismo de substituição e condensação. Os compostos NaOH e KOH apresentam resultados similares, para LiOH, ao fim de 10h, a concentração de monómeros mono substituídos decresce, podendo ser

resultado de substituições adicionais ou reação de condensação. O uso de Ba(OH)_2 influencia o mecanismo da reação, verificado pela formação de compostos di e tri, *orto* e *para* substituídos e na condensação favorece o desaparecimento do monómero tri-substituído, com LiOH posteriormente ao desaparecimento de monómeros di e mono substituídos, origina a formação de um polímero com uma estrutura altamente reticulada e a um meio reacional sem monómeros livres [15].

Outros estudos verificaram através da experimentação de vários catalisadores como carbonato de sódio (Na_2CO_3), hidróxido de lítio (LiOH), acetato de zinco ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$) e hidróxido de bário (Ba(OH)_2) ($\text{Na}_2\text{CO}_3 > (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} > \text{Ba(OH)}_2 > \text{LiOH}$). A aceleração da reação, verificou-se pelo aumento da velocidade de reação substituição na posição *orto* e *para* com $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ e (Na_2CO_3), apesar de se verificarem evidências em análises termográficas de que o mecanismos da reação são diferentes para os dois casos [7].

Nas mesmas condições de reação, o Na_2CO_3 tem um efeito notável na aceleração do tempo de gel da resina PF (Tabela 2).

Tabela 2 - Características de resinas PF com aditivos [7].

Resultados			
Catalisador	Teor sólidos / %	Viscosidade / mPa.s	Tempo gel / min
Controlo	43	26	21
Ba(OH)_2	46	74	16
Na_2CO_3	44	153	12
LiOH	46	58	16
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$	44	81	14

Por ^{13}C RMN observaram-se a presença de posições ativas *orto* e *para* não substituídas para a resina controlo e acelerada por Ba(OH)_2 , ou seja os restantes catalisadores testados apresentam um efeito sobre a reatividade dos sítios ativos do fenol *orto* e *para*, proporcionando um maior grau de substituição [7]. Os autores deste estudo verificaram também que para os casos $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ e Na_2CO_3 , os monómeros polimerizam com um maior grau em posições *orto-para* em relação aos outros catalisadores testados, dados apoiados por maiores viscosidades e rede reticulada mais densa [7].

Os resultados verificados em estudos prévios demonstram que Mg(OH)_2 , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ e Na_2CO_3 são opções viáveis para aumentar a reatividade de resinas PF, com redução de tempos de gel e promovem a cura a temperaturas inferiores, mantendo ou melhorando as propriedades da resina obtida [7][15].

2.4 Abrasivos

Os abrasivos são materiais usados para tratamento de superfícies, com aplicação em variadas indústrias, podendo estes ser unidos (pressão) ou revestidos. Abrasivos unidos são sistemas tridimensionais, inflexíveis, multicamadas de dois componentes, usados para tarefas mecanicamente exigentes. Por outro lado os abrasivos revestidos, são sistemas bidimensionais, flexíveis, com uma camada singular de grãos abrasivos e três componentes, material suporte, adesivo e abrasivo [6]. Dependendo da aplicação, os abrasivos revestidos variam na sua composição do material suporte, adesivo e abrasivo (Figura 10).

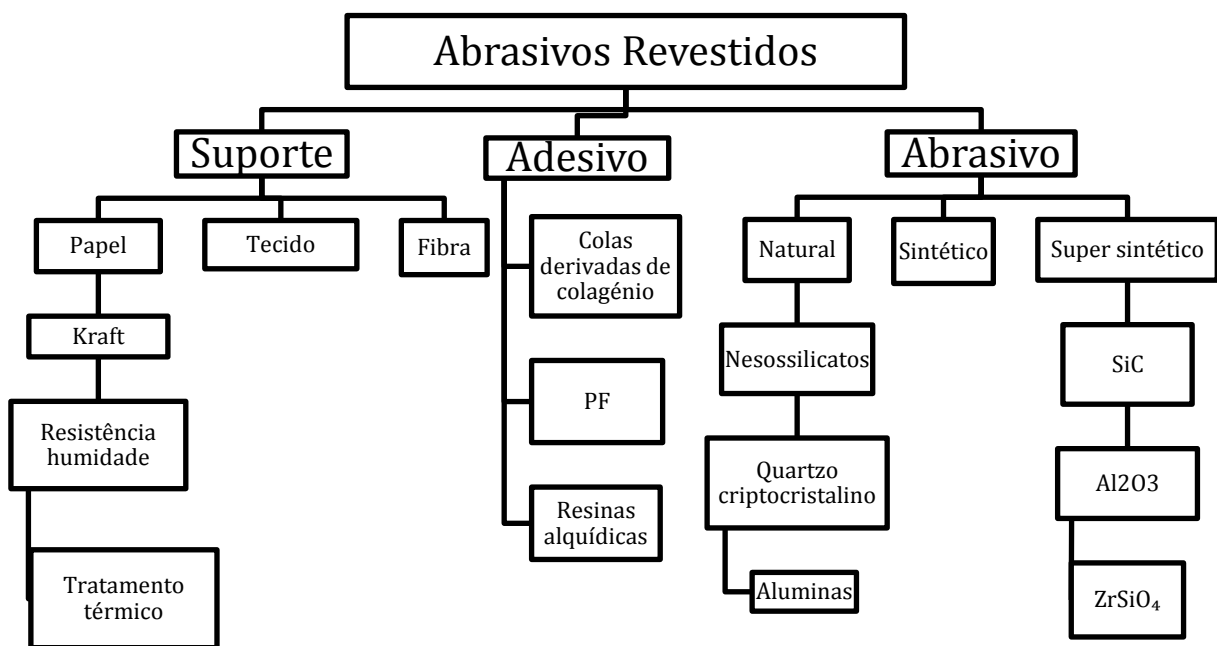


Figura 10 - Abrasivos revestidos [6].

O processo de fabrico das lixas abrasivas começa pela introdução de rolos do material suporte no início da linha de produção, composta por várias fases distintas. Numa fase inicial, faz-se a impressão do logotipo do fabricante e granulometria (50-500 micrómetros) no material suporte do abrasivo, seguido de aplicação da primeira camada de adesivo, sendo a quantidade de adesivo aplicada dependente do tamanho e do tipo de grão [6][22].

O revestimento com grânulos de abrasivo pode ser feito por ação de gravidade ou por métodos eletrostáticos, fazendo passar o material entre dois elétrodos a alta voltagem (15-30 kV). O método eletrostático permite uma melhor orientação dos grãos e controlar a quantidade adicionada [6].

Numa fase subsequente o material com a primeira camada de adesivo e grãos de abrasivo é introduzido num forno durante um determinado tempo e temperatura, dependendo do grão e adesivo aplicado.

Após a secagem, é aplicada uma segunda camada de adesivo, seguido por uma segunda secagem determinada pelas características do adesivo, material de suporte e tipo de grãos. Após a segunda secagem obtém-se rolo de grande dimensão denominado *jumbo* que numa fase final de fabricação é inserido num forno durante trinta a oitenta horas, a aproximadamente 110 °C para obter a cura completa da resina [6].

Para aplicação em abrasivos a resina deve secar (reduzir tack) e curar o mais rapidamente possível e a temperaturas o mais reduzidas possíveis. Tipicamente possuem viscosidades de cerca de 15000 mPa·s com 75 % de sólidos para primeira aplicação e 1000 mPa·s com 50 % de sólidos para segunda aplicação [22].

Após cura completa, o produto final é reduzido à forma final desejada, seja na forma de discos, folhas de lixas abrasivas ou cintas de lixa [6].

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

3.1.1 Formaldeído

O formaldeído é usado principalmente em produtos derivados de madeira e como intermediário da reação na síntese de outros compostos. A EPA (United States Environmental Protection Agency) define o formaldeído como sendo provavelmente um agente causador de cancro (grupo B1 da EPA). Provoca irritação das vias respiratórias, olhos e se a exposição for prolongada ou em concentrações elevadas, pode provocar tosse, tonturas entre outros, assim como problemas associados a problemas reprodutivos. O nível de formaldeído detetado dentro de habitações pode variar entre 0,10 a 0,68 partes por milhão (ppm) tendo o limite de exposição sido definido por OSHA (European Agency for Safety and Health at Work) [22] [28].

O formaldeído é obtido a partir de metanol por um processo de catalítico (300-400 °C), dando origem a água e hidrogénio como subproduto [22].

3.1.2 Fenol

O fenol pertence à família dos compostos aromáticos e é composto por um grupo hidroxilo ligado a um anel aromático, obtido pela alquilação do benzeno com propileno para produzir cumeno que após oxidação por catálise e posterior decomposição catalítica ácida forma fenol e acetona [22].

É um composto tóxico quando ingerido, podendo provocar problemas cardíacos, rins e fígado, sendo irritante para pele, olhos e vias respiratórias. Foi classificado pela EPA como não carcinogénico (grupo D) com limite de exposição OSHA de 19 mg·m³ [22].

3.2 Métodos

3.2.1 Síntese resina

A síntese realizou-se com adição de fenol 90 % (v/v) e formaldeído 53 % (v/v) num reator de dois litros com agitação e refluxo. Aqueceu-se por meio de uma manta a mistura até aos 50 °C, momento de adição do catalisador básico e se retira uma amostra para medição do pH para verificar se está dentro da gama desejada (8,0-9,0).

Promove-se o aquecimento até à temperatura pretendida, entre 85 e 90 °C a uma taxa de aproximadamente grau e meio por minuto e quando se atinge a temperatura desejada, retira-se uma amostra para medição do pH e tolerância à água (TA).

Mantendo a temperatura nesta gama, removeram-se amostras intervaladas por quinze minutos para testes de tolerância à água até se atingir o intervalo desejado (250-350 %).

Após se atingir um valor aceitável de TA, remove-se o aquecimento e promove-se o arrefecimento da mistura por meio de banho de água a 20 °C até se atingir a temperatura de 30 °C. Neste ponto mede-se o pH e TA antes e depois de se adicionar a base de modo a se elevar o pH para o intervalo entre 7,5 e 8,5, fazendo também medição da TA.

Para as resinas sintetizadas com graus de condensação e conteúdo final em base superiores, o critério de paragem da síntese definiu-se como sendo uma gama de viscosidade entre os 200 e 400 cP correspondendo a um ponto de reação mais avançado em relação a resinas terminadas por tolerância à água.

3.2.2 Medição do pH

Os valores de pH foram obtidos por medição potenciométrica por meio de um eléctrodo de vidro e medidor (**METTLER TOLEDO**), com atenção à calibração e limpeza do eléctrodo antes de se fazerem medições às amostras a 25 °C.

3.2.3 Tolerância à água (TA)

A tolerância da resina à água é o um método que consiste em introduzir 5 ml de resina num tubo de ensaio e adicionar água por meio de uma pipeta volumétrica (Figura 11) e verificar o volume de água necessário para turvar a resina, tendo em atenção para manter a temperatura da mistura a 25 °C.



Figura 11 - Pipeta volumétrica (medição TA)

Tolerância água, em percentagem é definida como

$$TA (\%) = \frac{V_{\text{água}}}{V_{\text{resina}}} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

em que $V_{\text{água}}$ corresponde ao volume de água adicionado e V_{resina} o volume de resina.

3.2.4 Viscosidade

A viscosidade cinemática (s) foi determinada por meio de um Ford Cup, nº 4. Com recurso a um cronómetro, mede-se o tempo que a resina demora a escoar no copo (norma ASTM D 1200 - 94).

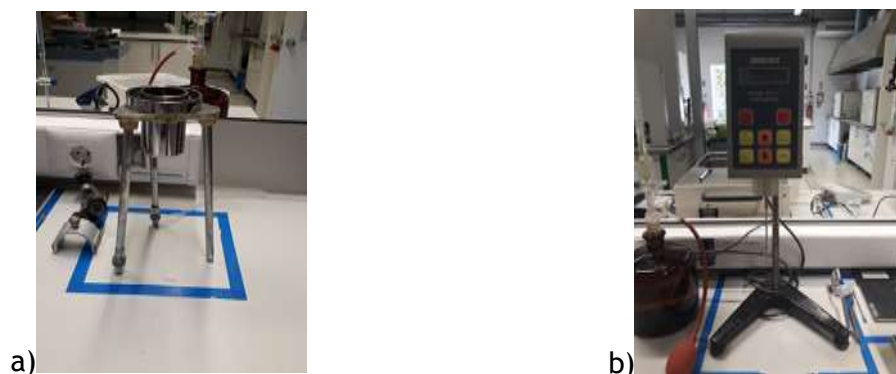


Figura 12 -a) Viscosímetro Ford Cup; b) Viscosímetro Brookfield;

Para resinas mais condensadas, a viscosidades dinâmica (cP) foi medida por meio de um viscosímetro **Brookfield** modelo DV-II, **spindle 62** e velocidade de rotação de 60, 30 e 12 rpm com o fluido à temperatura de 25 °C.

3.2.5 Massa volúmica

A massa volúmica ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) das resinas sintetizadas foi determinada por meio de uma proveta volumétrica de 250 mL e um densímetro de imersão com escala apropriada, à temperatura de 25 °C.

3.2.6 Teor de sólidos

O teor de sólidos (TS) é obtido colocando duas gramas de resina em cadinhos metálicos e colocados numa estufa ventilada a 135 °C durante duas horas.

TS é definido como

$$TS = \frac{m_3 - m_2}{m_1} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

em que m_1 corresponde à massa de resina antes da secagem, m_2 a massa do cadinho e m_3 a massa do cadinho e resina após secagem.

3.2.7 Tempo de gel

O método para determinação do tempo de gel, consiste em introduzir 5 g de resina num tubo de ensaio imerso num banho de óleo a 140 °C (Figura 13). Tempo de gel é o tempo decorrido entre a inserção do tubo de ensaio no banho, e o ponto em que a resina reticule. No decurso do ensaio, a agitação da amostra é promovida por meio de uma vareta de vidro.



Figura 13 - Banho de óleo.

3.2.8 Determinação formaldeído livre

De modo a obter o teor de formaldeído livre (%) na resina [11], começa-se por pesar 5 gramas de resina às quais se adicionam 50 ml de metanol e promove a agitação da mistura.

Após ajustar o pH da solução a 3,5 usando ácido ou base, adiciona-se 25 ml de solução de cloridrato de hidroxilamina (10 %) e deixa-se a agitar durante 20 min.

De seguida faz-se uma titulação com NaOH (1 M) até se obter pH 3,5 e se obtém o teor de formaldeído livre na resina (Equação 3).

Teor de formaldeído livre define-se como

$$\text{Teor Formaldeído livre (\%)} = \frac{V_b * C * M}{m * 1000} \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

onde V_b volume e C a concentração da solução de NaOH consumida na titulação, M a massa molar do formaldeído e m a massa de resina.

3.2.9 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Também conhecido por cromatografia de exclusão de tamanho (SEC), este método permite separar macromoléculas por volume hidrodinâmico, permitindo obter cromatogramas com distribuição dos pesos moleculares das resinas sintetizadas.

O equipamento usado para analisar as amostras é composto por um detetor **Knauer RI 2300**, injetor **Knauer** de 20 μL , colunas PSS PolarSil a 60 $^{\circ}\text{C}$, com tamanho de poro 30 e 100 Å e tamanho de partícula 5 μm . O caudal de operação usado foi 1 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e a fase móvel é composta por dimetilformamida (DMF).

A preparação das amostras é feita por pesagem de 120 mg de resina e sua dissolução em 3 mL de dimetilsulfóxido (DMSO). Após agitação por meio de agitador vibratório durante 1 min, deixa-se a amostra em repouso durante 10 min. Por fim filtrou-se a amostra com um filtro de 0,20 μm e fez-se a injeção da amostra no aparelho.

4 Resultados e Discussão

Com o objectivo de aumentar a reatividade de resinas PF, a abordagem adotada foi dividida em três fases distintas. Na bibliografia, verifica-se o consenso de que o aumento da razão molar F/P, grau de condensação e pH final, aumentam a reatividade da resina, reduzindo o tempo de gel, podendo estes factores reduzir ou aumentar a estabilidade da resina.

A primeira fase consistiu em sintetizar quatro resinas com razões molares F/P diferentes (1-3) efectuando a paragem da reação de condensação por tolerância à água numa gama (100-400 %) estudando o efeito sobre a estabilidade e tempo de gel.

Numa segunda fase sintetizaram-se quatro resinas com as mesmas razões molares da fase anterior, mas com um grau de condensação superior. Com o aumento do grau de condensação, a resina fica intolerante à água e a viscosidade aumenta, daí se ter definido o critério de paragem da condensação quando se alcança uma viscosidade na gama (200-400 cP).

A terceira fase da abordagem seguida consistiu em sintetizar as resinas com as mesmas propriedades da segunda, aumentando a quantidade de base adicionada na fase final, de modo a que se obtenha uma resina com tolerância à água pretendida.

4.1 Variação da razão molar F/P

Com o aumento da razão molar F/P (RM 1 < RM 2 < RM 3 < RM 4) verificou-se um aumento do teor de formaldeído livre e a diminuição do teor de sólidos. As diferenças entre os tempos de gel obtidos para cada resina não são significativas, sendo superiores ao da resina padrão (Tabela 3). A diferença do teor de sólidos entre a resina padrão e as restantes deve-se a uma fase adicional de síntese onde se promove a destilação da água presente na mistura sob vácuo, verificando-se um aumento da viscosidade da resina.

Tabela 3 - Propriedades resinas, variação razões molares.

<i>Designação</i>	<i>Padrão</i>	<i>RM 1</i>	<i>RM 2</i>	<i>RM 3</i>	<i>RM 4</i>
TA / %	240	200	180	190	180
Viscosidade / s	85,0	14,0	13,6	14,0	14,1
Tempo de gel / min	13	17	17	16	16
Teor sólidos / %	74,0	57,3	56,6	56,2	55,6
Teor formaldeído livre / %	4,8	2,3	5,6	6,3	7,3
Massa volúmica / kg·m ⁻³	1240	1170	1170	1180	1180

A tolerância à água diminui ao longo da etapa de condensação, ou seja, com a formação de oligómeros de variados tamanhos moleculares e formação de água, a capacidade da resina

solubilizar em água diminui, verificando-se uma mudança de cor da resina com turvação da mesma aquando das tomas de amostras e medição da tolerância à água.

4.1.1 Tempo de gel

De modo a avaliar a cura das resinas sintetizadas, efetuou-se um estudo de modo a determinar a dependência do tempo de gel com a temperatura do banho de óleo (Figura 14) e seleccionar a temperatura à qual os ensaios de tempos de gel posteriores seriam realizados.

Optou-se por definir 140 °C como a temperatura indicada para todos os testes futuros. A esta temperatura reduz-se o tempo de teste por amostra e a variância entre ensaios. Verificou-se também que a posição do tubo de ensaio e o comprimento do mesmo influencia o teste e a certificação da homogeneização da temperatura do banho do óleo são factores importantes para a obtenção de dados consistentes, tendo sido aceite uma variação máxima de meio minuto entre ensaios para a mesma resina testada.

Na Figura 14 é possível verificar que a dependência do tempo de gel (reticulação da resina) e a temperatura do banho de óleo, não é linear (Figura 14). Verificou-se que a temperatura efectiva da amostra é aproximadamente 30 °C inferior à temperatura do banho regulado a 140 °C e como se sabe, durante a reação de polimerização, forma-se água que à temperatura do teste volatiliza e é removida da mistura. A dependência observada pode dever-se ao conteúdo de água na resina, que dependendo da temperatura testada, tem efeito mais ou menos preponderante sobre a cura da resina, podendo também dever-se a fenómenos de transferência de massa e calor.

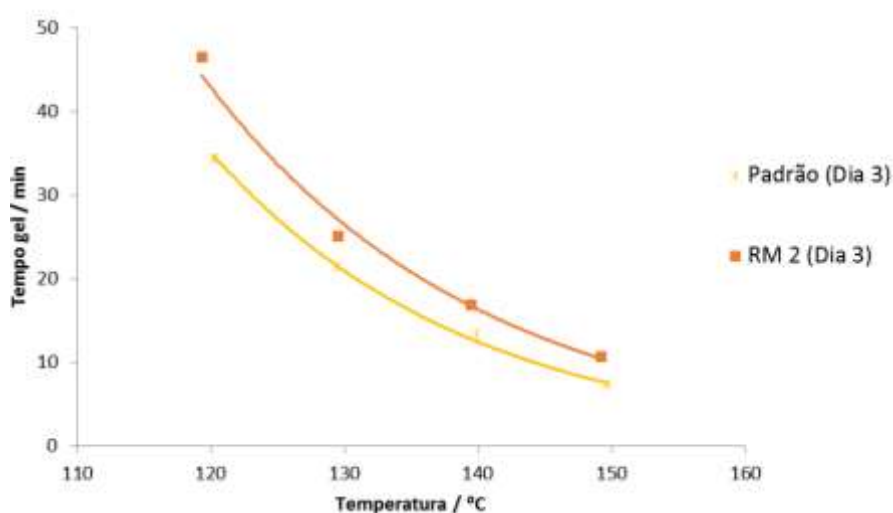


Figura 14 - Tempo gel vs Temperatura banho óleo.

A diferença observada entre as duas resinas no tempo de gel em função da temperatura do banho pode ser o avanço da reação de uma em relação a outra, uma vez que o diferencial entre as duas curvas aparenta ser constante ao longo da gama de temperaturas testadas.

Fazendo o ajuste dos dados à equação de Arrhenius (Apêndice A), $\ln(t_{gel})=f(1/T)$ à resina padrão, verifica-se que a relação é linear (Figura 15), demonstrando que o processo de cura da resina fenol-formaldeído é de controlo cinético e que os fenómenos de transferência de massa e calor, têm impacto pouco significativo no tempo de gel.

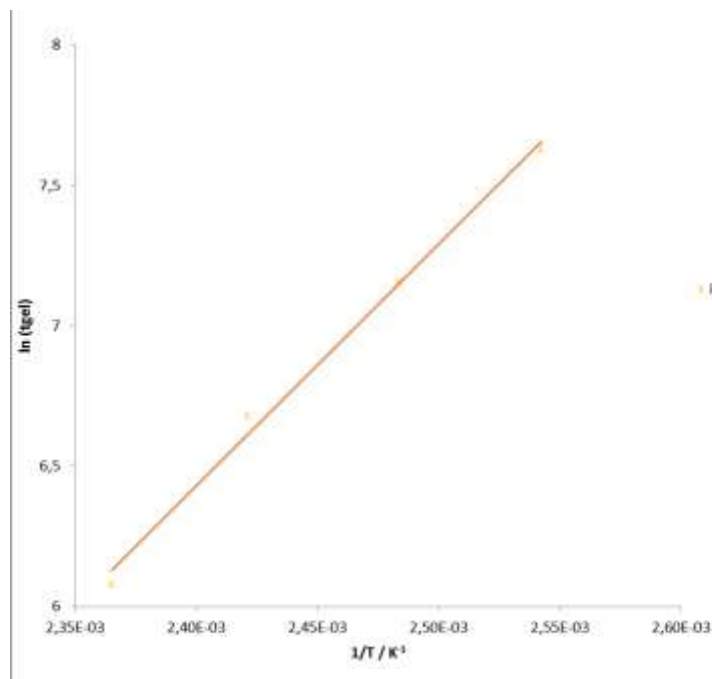


Figura 15 - Ajuste a equação de Arrhenius.

Ao longo do trabalho realizado, verificou-se que ao longo do tempo, o tempo de gel varia durante o período de armazenamento testado. Na Figura 16 é possível verificar que para a resina RM 1 o tempo de gel aparenta diminuir em três minutos ao fim de 17 dias.

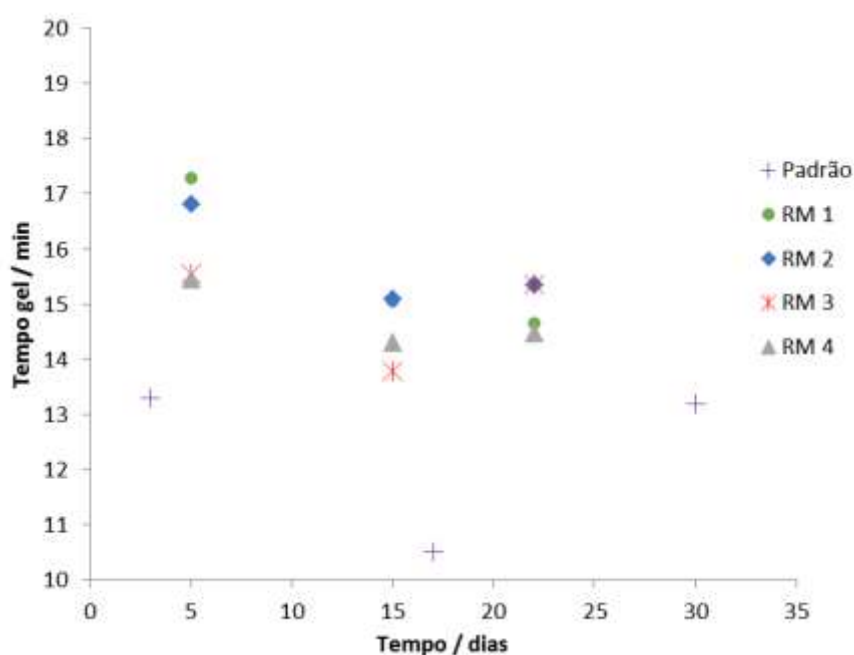


Figura 16 - Evolução tempo gel ao longo tempo (armazenamento 25 °C).

Para as restantes resinas sintetizadas, observou-se a redução do tempo de gel ao fim de 15 dias, ocorrendo um aumento nos restantes sete dias de armazenamento, podendo este comportamento dever-se à continuação da reação de condensação e variabilidade do método de experimental. Para RM 4 o tempo de gel apresenta variação que se pode considerar estar dentro do erro experimental, ou possui estabilidade superior às restantes resinas.

4.1.2 GPC

As análises de GPC permitem comparar as diferenças obtidas entre as resinas sintetizadas relativamente a volumes de retenção e pesos moleculares de oligómeros onde a área e o deslocamento dos picos obtidos para cada resina permite aferir sobre o efeito que uma dada alteração tem sobre as estruturas moleculares obtidas.

Na Tabela 4 apresentam-se os valores percentuais normalizados dos pesos moleculares altos e baixos, obtidos pela razão das áreas dos picos do cromatograma. É possível verificar que o método de síntese controlado por tolerância à água dá origem a resinas com conteúdo elevado de pré-polímero de peso molecular baixo, ou seja, pode dizer-se que a reação de condensação é interrompida com a etapa de condensação numa fase inicial, obtendo-se oligómeros com número de unidades de repetição reduzidas. A afirmação prévia parte do pressuposto que a área dos picos é proporcional ao volume de todas as espécies químicas e tempos de retenção.

Tabela 4 - Distribuição de pesos moleculares, variação razões molares.

<i>Designação</i>	<i>Padrão</i>	<i>RM 1</i>	<i>RM 2</i>	<i>RM 3</i>	<i>RM 4</i>
<i>Pesos moleculares altos / %</i>	6	5	5	5	6
<i>Pesos moleculares baixos / %</i>	94	95	95	95	94

Na Figura 17 encontram-se os espectros obtidos para as resinas sintetizadas com diferentes RM F/P. Para volumes de retenção entre 10 e 15 mL, não se verifica uma diferença significativa entre as resinas sintetizadas, podendo estes picos ser representativos de moléculas complexas originadas da reação de condensação com a formação de oligómeros com unidades de repetição superior. A maior diferença verifica-se na resina padrão um desvio do pico referente à região dos pesos moleculares mais altos. O desvio verifica-se para tempos de retenção mais altos correspondentes a polímero de menor volume hidrodinâmico, como oligómeros com unidades de repetição inferior às demais resinas.

A volumes de retenção entre 20 e 25 mL correspondente a moléculas de volume hidrodinâmico inferior (região de pesos moleculares mais baixos), verifica-se uma pequena diferença entre a altura dos dois picos observados.

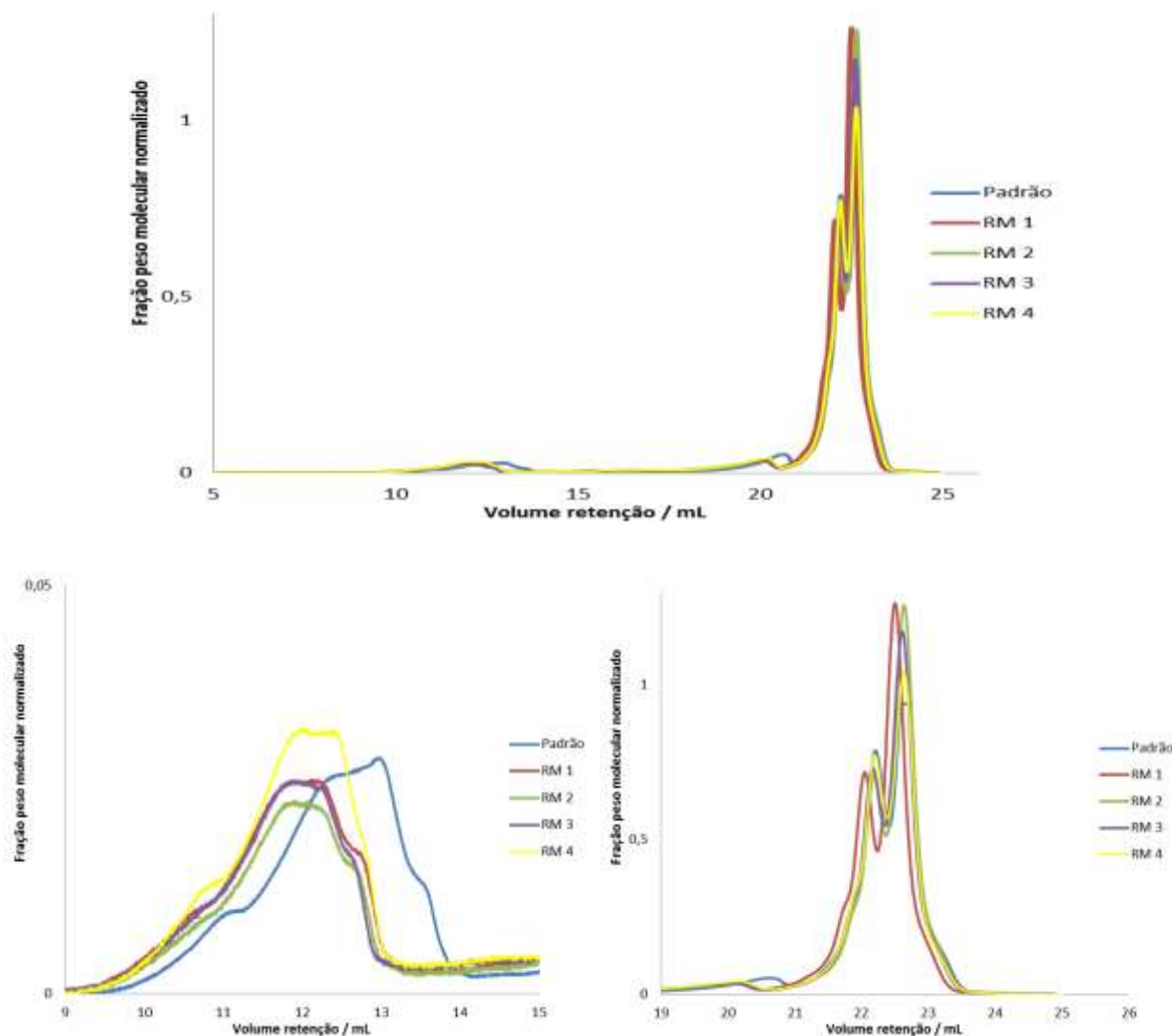


Figura 17 - Resultados GPC, variação razões molares F/P.

4.1.3 Estabilidade

A estabilidade das resinas foi avaliada a 20 e 5 °C através do acompanhamento ao longo do tempo de parâmetros de caracterização que definem aplicabilidade da resina, tais como pH, viscosidade e tolerância à água. As condições de armazenamento e parâmetros avaliados foram definidos pelas condições disponíveis em meio fabril.

O pH das resinas sintetizadas apresentam variações ligeiras e de forma similar para todas. A diferença entre as duas temperaturas de armazenamento testadas, ocorre a partir do dia 25, com uma ligeira descida dos valores de pH a 20 °C e subida a 5 °C, representando possivelmente uma redução do avanço da reação para temperatura inferior.

A viscosidade é um parâmetro importante uma vez que determina a aplicabilidade da resina com impacto sobre a molhabilidade da resina e capacidade de impregnação no papel. Verifica-se pela observação da Figura 18 que para o armazenamento a 20 °C a viscosidade sobe consistentemente ao longo do tempo, não sendo a variação superior a 3 s. A 5 °C a

viscosidade não se altera significativamente, podendo as variações serem causadas por erros de controlo da temperatura da resina e erros de operador.

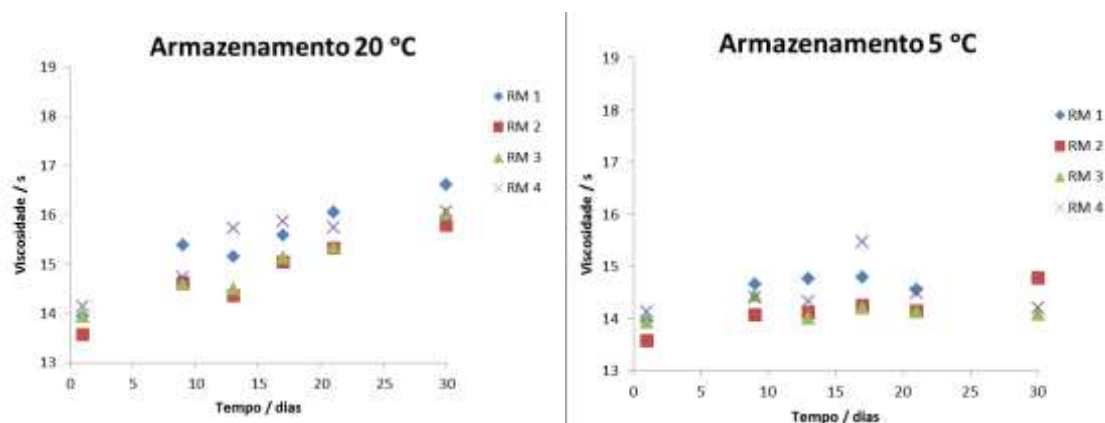


Figura 18 - Evolução da viscosidade para armazenamento a diferentes temperaturas.

No acompanhamento da tolerância à água é possível concluir que se mantém aproximadamente constante até dia 25 de armazenamento para temperatura de 20 °C, sendo constante durante o período avaliado para temperatura de 5 °C (Figura 19). O acompanhamento do pH, viscosidade e tolerância à água permite verificar que as resinas sintetizadas apresentam maior estabilidade para temperaturas inferiores de armazenamento.

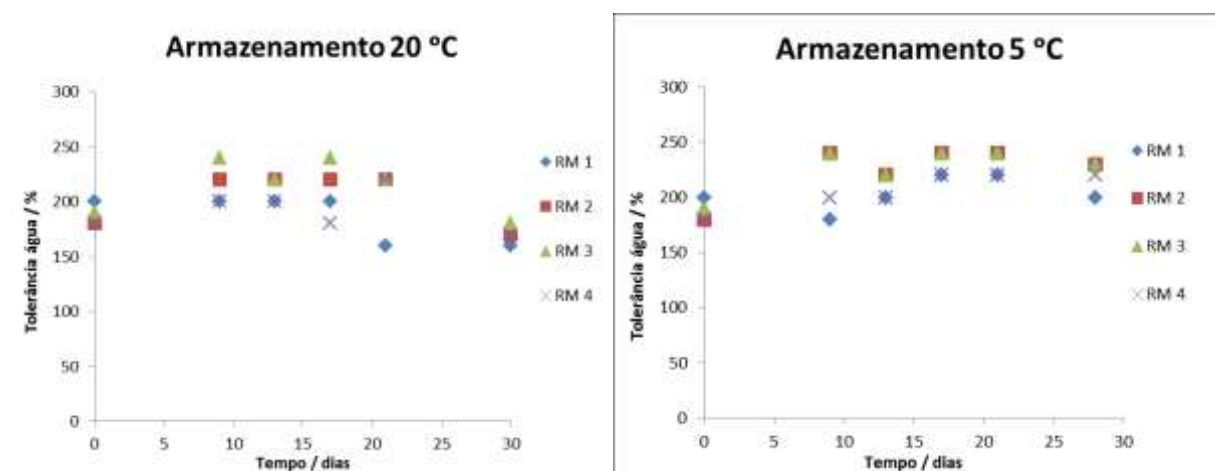


Figura 19 - Evolução da TA para armazenamento a diferentes temperaturas.

4.2 Aumento do grau de condensação

Com o aumento do grau de condensação, a síntese da resina acresce aproximadamente uma hora em relação às resinas sintetizadas previamente. A paragem da reação de condensação foi efectuada por viscosidade uma vez que com o decorrer da reação de condensação, a resina torna-se intolerante à água, deixando portanto este critério de paragem de ser exequível.

Observando a Tabela 5, verifica-se que com o aumento do grau de condensação, o tempo de gel reduziu em média três minutos para todas as resinas. Apesar disso, não é possível aferir sobre as diferenças entre as várias resinas, uma vez que, parando a reação por viscosidade, não é possível garantir o mesmo ponto de paragem da reação para todas as sínteses. Observou-se que quando as resinas se tornam intolerantes à água, a viscosidade aumenta rapidamente, continuando a aumentar durante o arrefecimento da mistura reaccional, ou seja, a obtenção de uma resina mais condensada na gama de viscosidades pretendida é de difícil execução. Como se verificou, a tolerância depende da quantidade da água inicial e como com o aumento da RM F/P a quantidade inicial de água aumenta, é possível assumir que ao parar por viscosidade, as resinas com razões molares inferiores, são paradas num ponto mais avançado da reação quando comparadas com as restantes.

Tabela 5 - Propriedades resinas, aumento grau de condensação.

Designação	RM 1a	RM 2a	RM 3a	RM 4a
TA / %	intolerante	intolerante	intolerante	intolerante
Viscosidade / cP	470	180	210	250
Tempo de gel / min	12	15	14	12
Teor sólidos / %	60,0	58,6	58,2	57,4
Teor formaldeído livre / %	0,4	0,5	4,3	5,8
Massa volúmica / kg·m⁻³	1200	1180	1200	1200

Como seria de esperar, com o avanço da reação, o teor de formaldeído reduziu de forma similar para todas as resinas sintetizadas, sendo estes abaixo do máximo estipulado para o produto e aplicação em questão, de 7 %. Verifica-se também que as resinas sintetizadas não apresentam tolerância à água, inviabilizando a adição posterior de aditivos com água na mistura, e a sua aplicação em lixas abrasivas.

4.2.1 Tempo de gel

Para resinas com grau de condensação superior é possível verificar na Figura 20 que o impacto da temperatura do banho de óleo é menor para as resinas mais condensadas, observando-se uma diferença menos significativa de tempos de gel entre os dois extremos de temperaturas.

Comparando as resinas mais condensadas é possível verificar que os ajustes efectuados aos dados são similares, apesar de se verificar uma deslocação da curva a nível do eixo das ordenadas do gráfico da Figura 20, sabendo que o processo de cura é de controlo cinético (Apêndice A).

Como não se pôde garantir o mesmo ponto de paragem da reação, é inconclusiva a comparação do nível da performance entre resinas. O maior impacto da alteração realizada na síntese da resina com o aumento do grau de condensação verifica-se à temperatura de 120 °C onde o decréscimo do tempo de gel é mais significativo em relação à resina padrão.

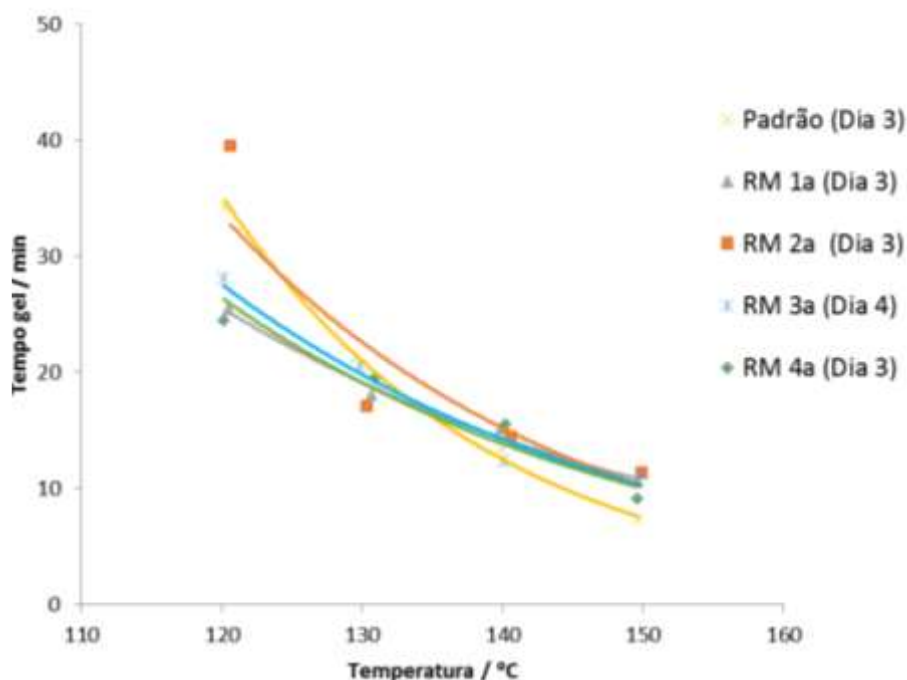


Figura 20 - Tempo gel vs Temperatura banho óleo, aumento do grau de condensação.

Como se tinha verificado anteriormente, o tempo de gel varia com o tempo de armazenamento. Contrariamente a resinas sintetizadas previamente, verifica-se a subida do tempo de gel com o tempo de armazenamento para resinas RM 1a e 2a, a taxas diferentes, sendo mais pronunciada para RM 1a (Figura 21). No caso da resina RM 3a, o tempo de gel mantém-se aproximadamente constante e para RM 4a verifica-se um desvio grande para o ensaio realizado dia 15, que se pode dever á homogeneização incorrecta do banho de óleo, de onde a redução da temperatura média do banho resulta o aumento do tempo de gel.

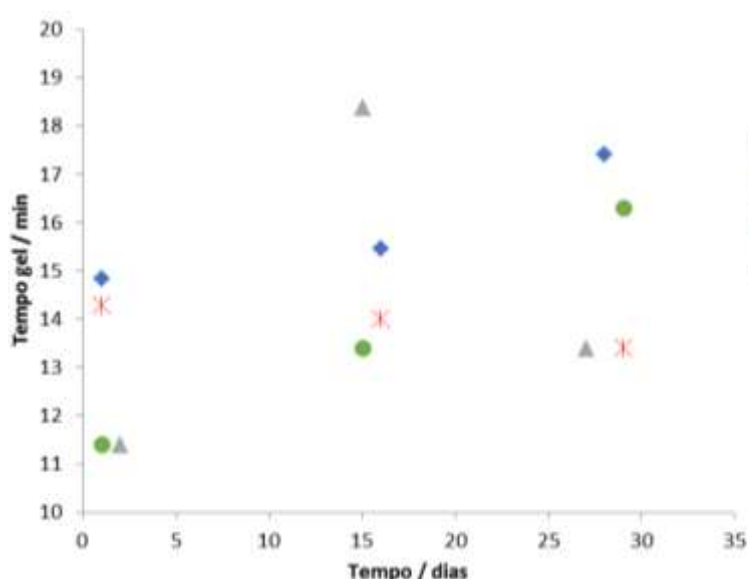


Figura 21 - Evolução tempo gel ao longo tempo (armazenamento 20 °C).

Considerando a hipótese de erro no ensaio mencionado é possível afirmar que o tempo de gel aumenta com o tempo de armazenamento, a taxas diferentes para razões molares diferentes, sendo constante para RM 3a. A diferença entre as taxas de variação pode dever-se à presença de estruturas moleculares distintas e mecanismos de reação que dão origem a misturas mais estáveis entre monómeros, oligómeros, água, formaldeído e fenol livres. A mobilidade associada à presença de cadeias poliméricas com diferentes graus de polimerização e pesos moleculares mais elevados, afectam a cura da resina e consequentemente, quanto mais estáveis as resinas, maior será o tempo de cura da mesma. Sendo necessário por isso encontrar um compromisso entre reatividade e estabilidade.

4.2.2 GPC

Por análise dos dados obtidos em GPC (Tabela 6), é possível verificar um aumento de aproximadamente 20 % em compostos com pesos moleculares altos, para todas as resinas sintetizadas com aumento do grau de condensação em relação às resinas sintetizadas por paragem da reação de condensação pelo critério de tolerância à água. Estes resultados estão de acordo com esperado, pois a extensão da etapa de condensação permite a formação de um maior número de pontes de metileno, ou seja à formação de oligómeros com maior grau de polimerização, dando origem a uma maior quantidade de estruturas com pesos moleculares elevados quando comparando com os resultados obtidos anteriormente (Tabela 4).

Tabela 6 - Distribuição de pesos moleculares, aumento grau de condensação

<i>Designação</i>	<i>Padrão</i>	<i>RM 1b</i>	<i>RM 2b</i>	<i>RM 3b</i>	<i>RM 4b</i>
<i>Pesos moleculares altos / %</i>	6	28	26	25	27
<i>Pesos moleculares baixos / %</i>	94	72	74	75	73

Com o aumento do grau de condensação verifica-se a alteração da forma do pico correspondente a pesos moleculares mais altos. O estreitamento do pico representa uma redução da gama de estruturas moleculares com volume hidrodinâmico superior e o aparecimento de estruturas moleculares similares, com deslocação do máximo do pico para volumes de retenção de 12 mL (Figura 22).

Na resina padrão, presente na Figura 22 como referencial para todas as modificações é possível identificar um máximo, correspondente a estruturas mencionadas para volumes de retenção 13 mL que desaparecem com o desenrolar da reação de condensação. Para as resinas RM 1a, RM 3a e RM 4a é possível verificar uma perturbação na base do pico na zona de 14 mL que se pode associar à presença das estruturas que se encontram na mistura em menor quantidade ainda, para resina RM 2a, que reagem durante o aumento da cadeia polimérica (Figura 22).

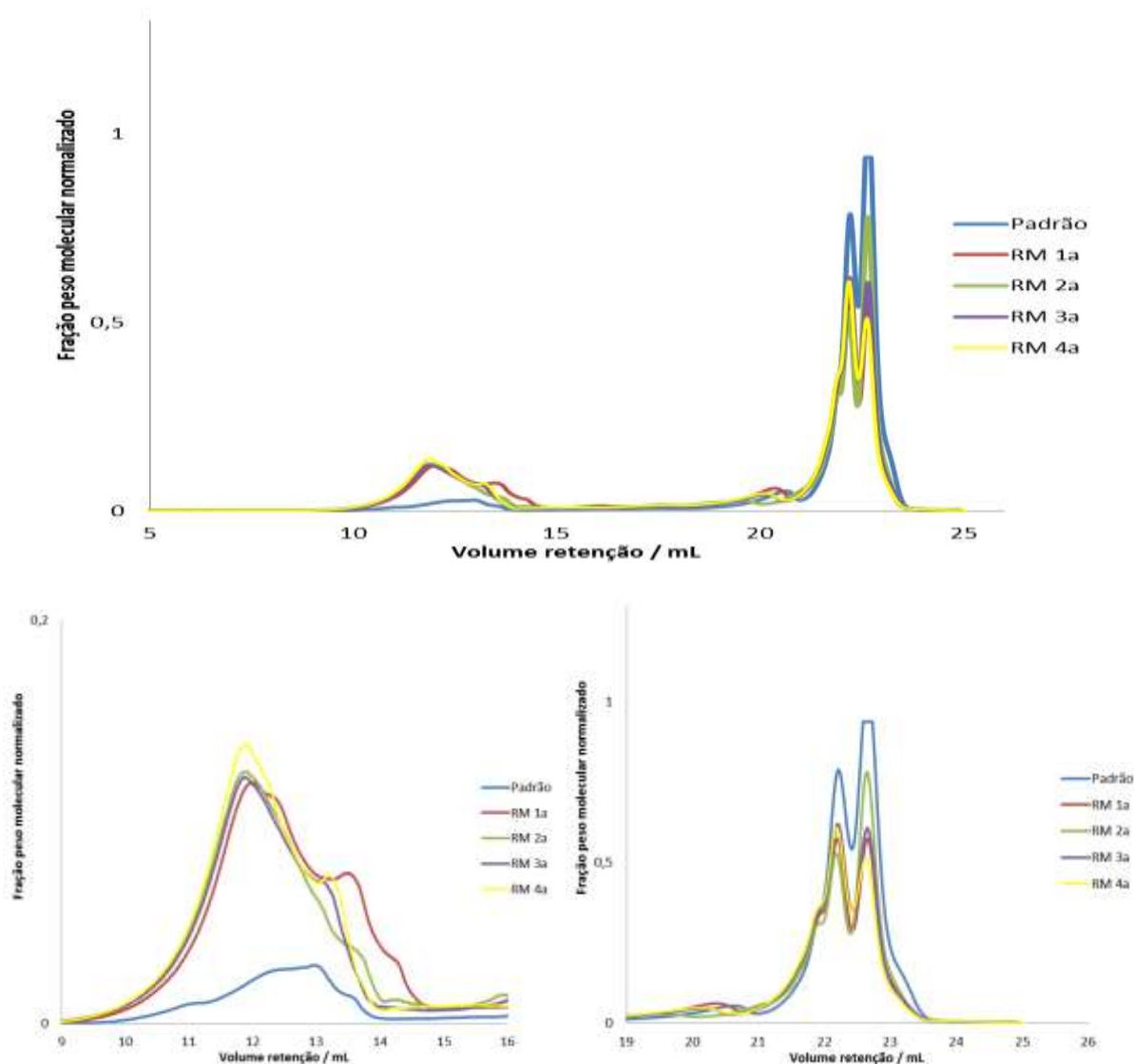


Figura 22 - Resultados GPC, aumento do grau de condensação.

Para estruturas com pesos moleculares inferiores a área do pico na zona de volume de retenção 23 mL reduziu em todas as resinas, com diferença para resina RM 2a que apresenta um pico superior. Podendo concluir-se que são estruturas moleculares que com o avanço da reação de condensação diminuem em conteúdo, assumindo-se que reagirão com o desenrolar da reação.

4.2.3 Estabilidade

Acompanhando a estabilidade das resinas, constata-se que o pH não varia consideravelmente ao longo do tempo, independentemente da temperatura de armazenamento.

Avaliando a evolução da viscosidade ao longo de um mês a resina RM 1a armazenada a 20 °C, aumenta significativamente mais do que as restantes resinas, sendo as resinas RM 2a e 3a as mais estáveis, com subida de viscosidade mais tardiamente e menos significativamente (Figura 23). Para armazenamento a 5 °C, as viscosidades mantêm-se aproximadamente

constantes durante todo o período de armazenamento avaliado. Como se observou previamente as resinas RM 1a e RM 4a, aparentam seguir mecanismos distintos das demais resinas, sendo a resina RM 1a tanto ou mais reativa e menos estável que a RM 4a, não sendo possível com os dados disponíveis, aferir sobre as causas das diferenças observadas.

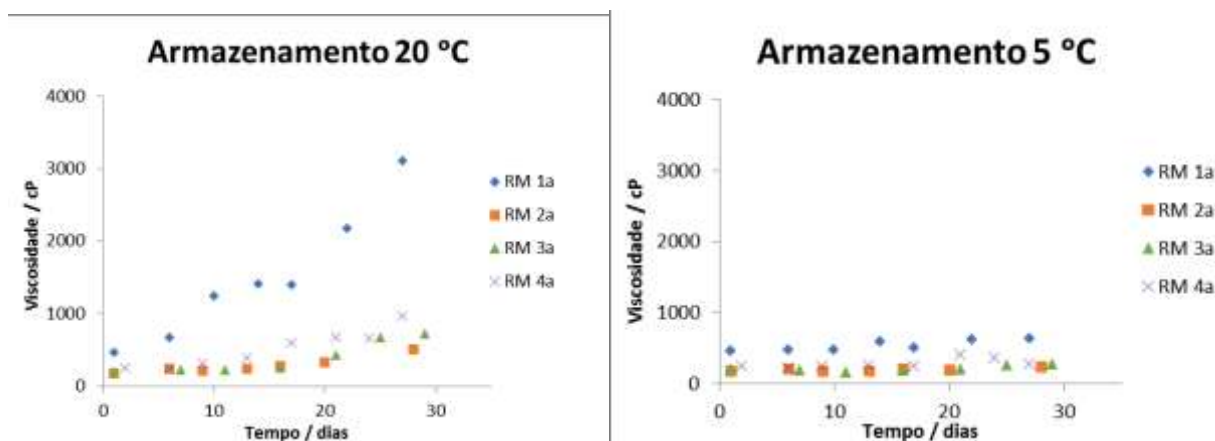


Figura 23 - Evolução da viscosidade para armazenamento a diferentes temperaturas.

4.3 Aumento do grau de condensação e conteúdo final de base

Os dados obtidos nesta fase são de resinas derivadas das obtidas no ponto anterior, onde se aumenta o conteúdo final de base, tendo estas o mesmo ponto de paragem da reação de condensação.

Como se mencionou anteriormente, a diferença do conteúdo inicial de água afecta o ponto paragem de reação por tolerância e o mesmo se verifica pelo critério de paragem por viscosidade. O efeito da água observado durante o acompanhamento da reação com a toma de amostras do meio reaccional, após o ponto em que a resina se torna intolerante, quando se reduz a temperatura da amostra para 25 °C, observa-se a turvação da amostra correspondente a intolerância à água e aumento significativo da viscosidade comparativamente às resinas obtidas no ponto anterior (Tabela 5 e

Tabela 7).

Com adição de base na fase final da síntese para ajuste do pH final da resina e como se menciona anteriormente aumento da tolerância à água, foi possível verificar a mudança de aspecto da resina, de turva para límpido. Com a adição extra de base, por fases até se atingir a especificação pretendida para tolerância à água, a viscosidade reduz inicialmente até que se atingiu um ponto de inflexão em que volta a subir.

Para além da subida do pH final das resinas (pH 8-10) e da viscosidade, verificou-se que a tolerância à água sobe com a adição de base para todas as resinas (

Tabela 7).

Tabela 7 - Propriedades resinas, aumento grau de condensação e pH final.

Designação	RM 1b	RM 2b	RM 3b	RM 4b
TA / %	170	160	140	150
Viscosidade / s	590	300	270	340
Tempo de gel / min	11	16	13	12
Teor sólidos / %	60	61	59	58
Teor formaldeído livre / %	0,2	0,2	3,6	5,1
Massa volúmica / kg·m³	1220	1200	1200	1200

Com a adição de base, observa-se a diminuição diminuta dos tempos de gel, considerando-se os efeitos pouco significativos, uma vez que as diferenças podem decorrer da variância do método de avaliação de tempos de gel.

4.3.1 Tempo de gel

Estudando a dependência do tempo de gel com a temperatura do banho de óleo, é possível observar uma diferenciação mais significativa entre as curvas obtidas para as diferentes resinas (Figura 24). Comparando com as resinas obtidas sem a adição da base, verifica-se que para as resinas RM 1b e 2b ocorreu um aumento dos tempos de gel para toda a gama de temperaturas testadas e uma descida dos tempos de gel similar para as restantes resinas. O impacto verificado da adição de base sobre a alteração na dependência do tempo de gel com a temperatura indica uma possível diferença no mecanismo de cura, sendo o processo de cura controlado cineticamente (Apêndice A), o aumento do conteúdo de base, poderá ter um efeito sobre a cinética da reação de condensação.

Da informação reunida, pretendia-se testar a teoria de que o aumento do pH final da resina, aumenta a reatividade das resinas PF, mas com o estudo efectuado não é possível afirmar as evidências encontradas por outros investigadores.

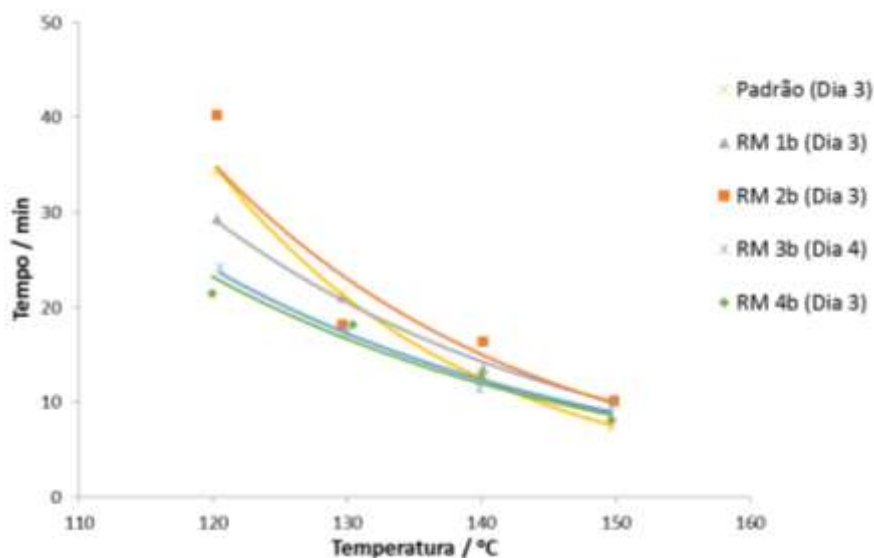


Figura 24 - Tempo gel vs Temperatura banho óleo, aumento grau condensação e pH final.

Na Figura 25 encontram-se os dados obtidos para a variação do tempo de gel ao longo do tempo de acompanhamento da estabilidade das resinas sintetizadas, armazenadas a 20 °C. É possível verificar que comparativamente às resinas mais condensadas e pH final inferior, o tempo de gel para a resina RM 2b sobe até ao dia 15, ocorrendo um posterior decréscimo, efeito diferente do verificado anteriormente, sendo este efeito similar para resina 4b.

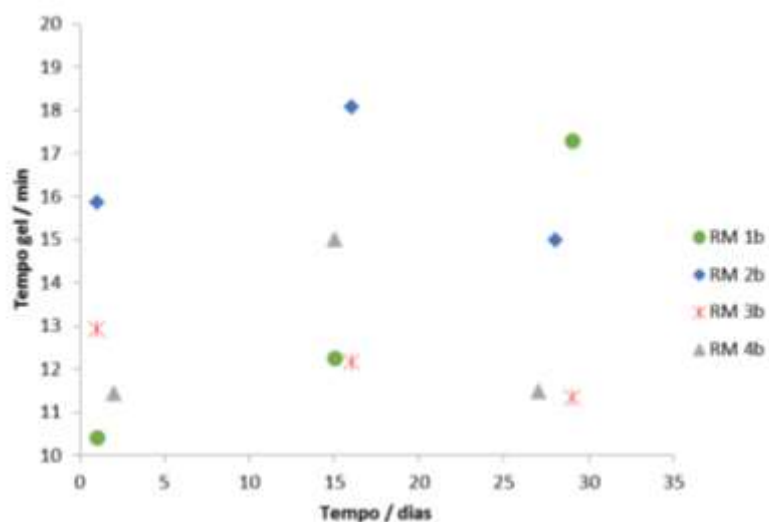


Figura 25 - Evolução tempo gel ao longo tempo (armazenamento 20 °C).

Para resina RM 1b, verifica-se uma redução ligeira do tempo de gel inicial e valor superior de tempo de gel final, ou seja uma variação superior dos tempos em relação às resinas com conteúdo em base inferior. Para a resina RM 3b verifica-se um decréscimo do tempo de gel com tempo similar á resina RM 3a (Figura 21), mas com ligeira diminuição de todos os tempos de gel.

4.3.2 GPC

Os resultados obtidos com análise de GPC, não apresentam diferenças de realce em relação aos obtidos para as resinas obtidas pelo aumento do grau de condensação. O aumento do conteúdo final em base permite modificar certas propriedades da resina sem modificar as estruturas moleculares da mistura (Tabela 8 e Tabela 6).

Tabela 8 - Distribuição de pesos moleculares, aumento grau condensação e conteúdo final em base

Designação	Padrão	RM 1b	RM 2b	RM 3b	RM 4b
Pesos moleculares altos / %	6	28	25	24	26
Pesos moleculares baixos / %	94	72	75	76	74

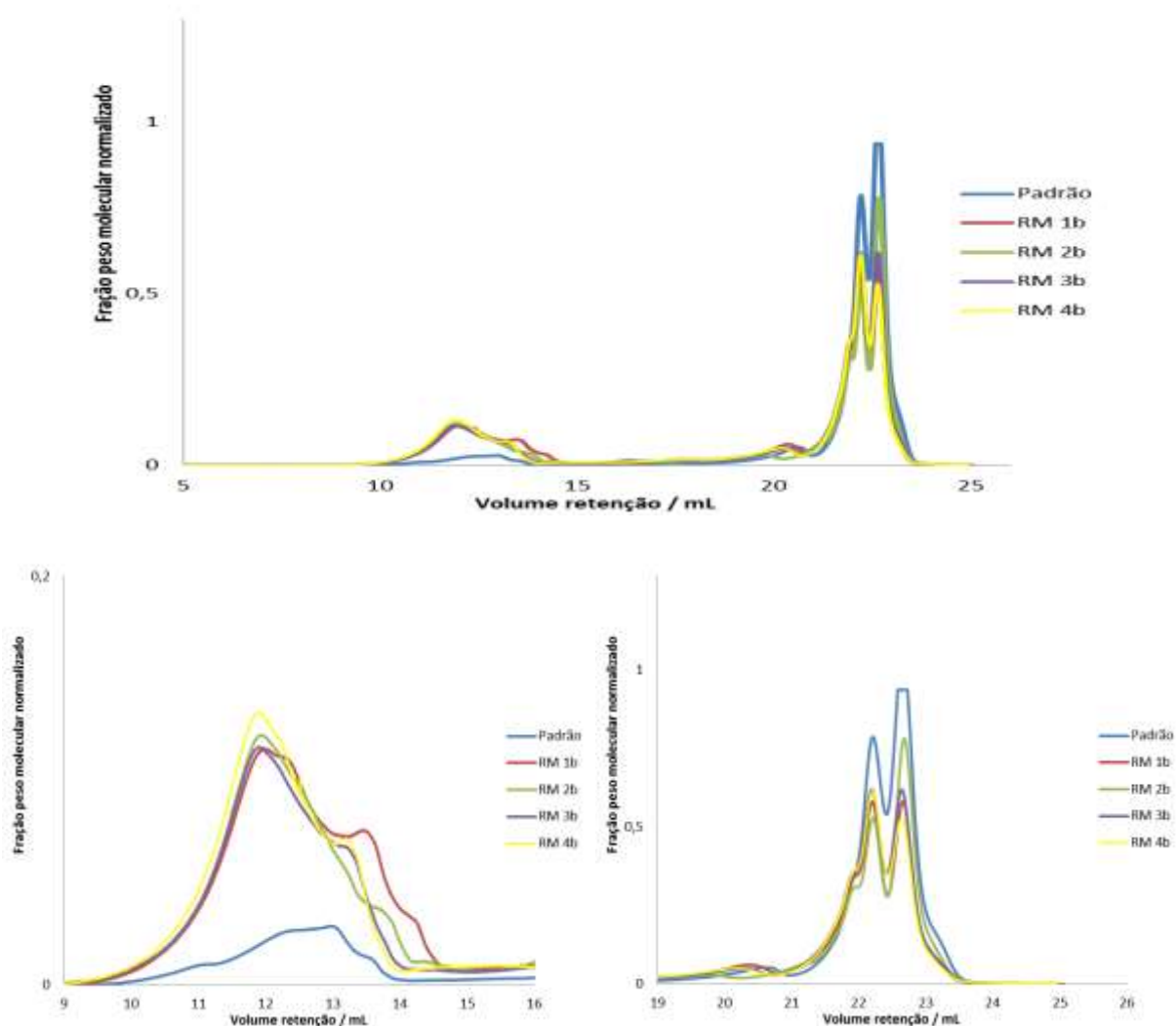


Figura 26 - Resultados GPC, aumento do grau de condensação e pH final.

4.3.3 Estabilidade

Como se verificou anteriormente, quanto maior a temperatura de armazenamento, maiores serão as alterações verificadas em propriedades das resinas sintetizadas, principalmente a viscosidade, ao longo do armazenamento.

Pode-se afirmar que o pH não apresenta variações consideráveis, já que as diferenças encontradas podem ser perfeitamente justificáveis pela incerteza e variância associadas ao método e equipamentos utilizados.

Com o aumento do conteúdo final de base, verifica-se que a subida das viscosidades apresenta variações similares às sintetizadas com grau de condensação superior. As diferenças ocorrem para o valor final da viscosidade da resina RM 1b armazenada a 20 °C, que é inferior neste caso, podendo assumir-se um aumento da estabilidade desta resina com o aumento do pH final (Figura 27).

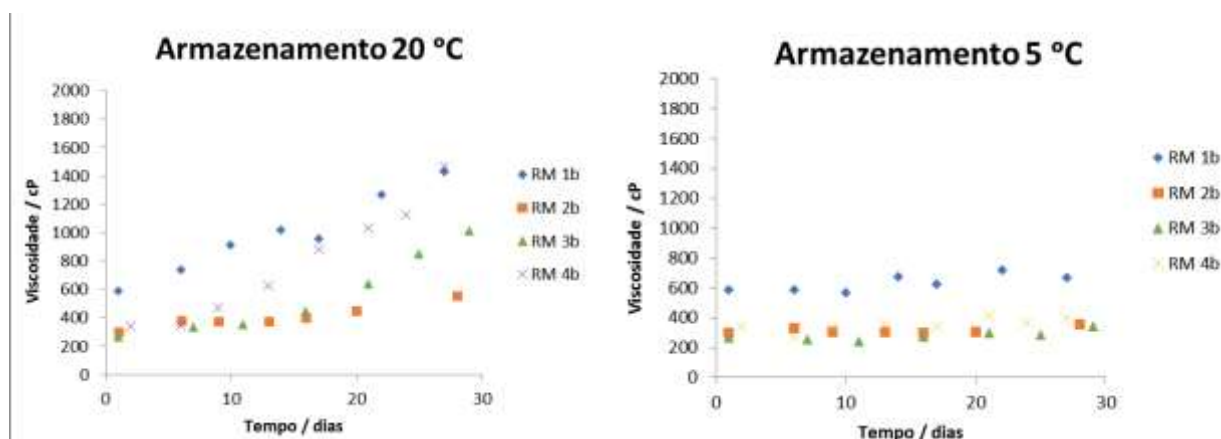


Figura 27 - Evolução da viscosidade para armazenamento a diferentes temperaturas.

A tolerância à água, contrariamente ao caso da variação das razões molares, não decresce com o tempo de armazenamento (Figura 28), sendo possível concluir que a estabilidade aumenta das resinas aumenta com o aumento do conteúdo de base final.

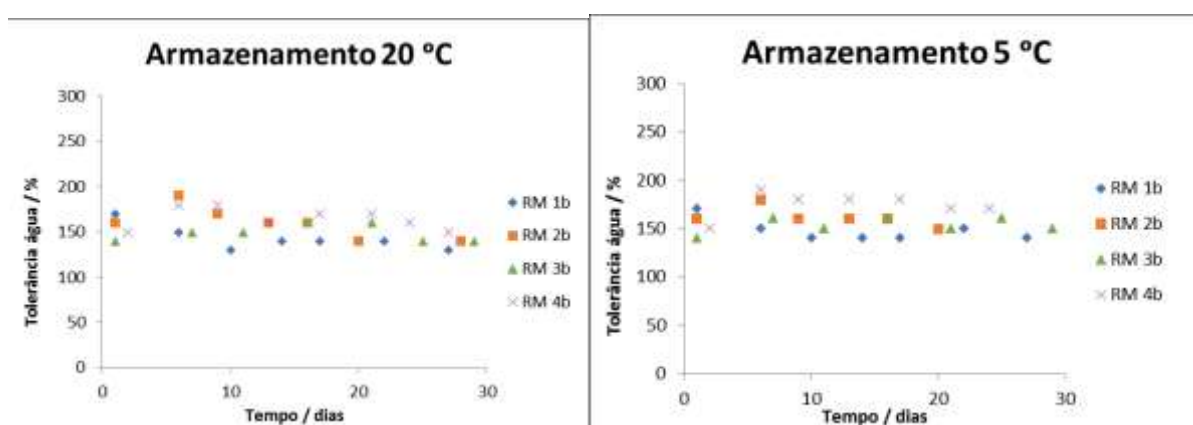


Figura 28 - Evolução da tolerância à água para armazenamento a diferentes temperaturas.

5 Conclusões

Na indústria química, a necessidade de otimização de processos é um trabalho recorrente. Com a necessidade de aumentar a produtividade na produção de lixas abrasivas que fazem uso de resina à base de fenol-formaldeído, procurou-se com o trabalho realizado aumentar a reatividade desta resina, reduzindo o tempo necessário para a reticulação completa, sem comprometer as propriedades da mesma, permitindo assim o seu uso em lixas abrasivas para aplicação na indústria automóvel.

Como se pode concluir com a pesquisa bibliográfica realizada, os mecanismos das reações principais de metilolação e condensação são influenciadas por variados factores, tendo-se por essa razão optado por partir de uma resina produzida actualmente e estudar o efeito da variação da razão molar formaldeído/fenol, grau de condensação e aumento do conteúdo de base final de resinas mais condensadas sobre as propriedades do produto final.

Com a síntese de quatro resinas com razão molar F/P entre 1 e 3 foi possível verificar que parando a síntese usando como critério o valor da tolerância à água, as resinas sintetizadas apresentam viscosidades inferiores ao desejado, consequência do conteúdo superior em água comparativamente à resina padrão. A variação da razão molar não alterou significativamente o tempo de gel, sendo possível concluir que a diferença dos tempos de gel em comparação com a resina padrão se deve às diferenças no teor de sólidos.

Com o aumento do grau de condensação, foi possível constatar por GPC um aumento da quantidade de estruturas poliméricas com peso molecular elevado, sinal dum maior avanço da reação de condensação comparativamente às resinas sintetizadas no passo anterior, verificado também pelo decréscimo do teor de formaldeído livre para todas as resinas.

O aumento do grau de condensação deu origem a resinas sem tolerância à água, e com diferenças de viscosidades entre as resinas sintetizadas, consequência do difícil controlo do processo de síntese aplicando o critério de paragem da reação de condensação por viscosidade, uma vez que este parâmetro apresenta uma subida rápida, continuando a subida mesmo durante a fase de arrefecimento.

Com o aumento do grau de condensação, os tempos de gel das resinas desceram consideravelmente, mas ficaram menos estáveis. As resinas RM 1a e RM 4a apresentaram reatividades superiores às restantes, podendo os mecanismos de reação e cura ser diferentes, não sendo possível com os dados obtidos concluir sobre as possíveis diferenças.

Com o aumento do conteúdo em base final das resinas mais condensadas, aumentou-se a tolerância à água e a viscosidade das resinas finais, não se tendo observado alterações significativas na reatividade das mesmas e estruturas moleculares.

O trabalho realizado permitiu assim uma maior compreensão do efeito que variados parâmetros têm sobre as propriedades das resinas, permitindo a síntese de resinas com maior reatividade, mas com um processo de síntese de complexidade superior ao existente.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Dos objectivos apresentados no início desta dissertação, foi possível realizar a síntese de resinas com maior reatividade que a resina padrão e com as propriedades para aplicação em lixas abrasivas. Apesar disso, não foi possível devido a limitações de tempo a aplicação de uma resina otimizada em lixas abrasivas e avaliação do seu desempenho relativamente à resina padrão.

6.2 Apreciação Final

O trabalho realizado permitiu uma maior compreensão das necessidades, exigências e métodos empregues em meio empresarial a nível de desenvolvimento de produto, e dificuldades associadas ao processo de síntese de resinas PF.

Todo o tempo empregue no trabalho apresentado, permitiu também em conjunto com os coordenadores, a compreensão da interdependência existente entre o grupo de trabalho e as valências necessária para desenvolvimento de produto.

7 Referências

- [1] A. Pizzi, "Chapter 8 - Phenolic Resin Adhesives," in *Handbook of Adhesive Technology*, 3rd ed., vol. 11, no. 6, K.L.Mittal and A. Pizzi, Eds. Taylor & Francis Group, 2018, pp. 1057-1058.
- [2] B. Park, "Cure Acceleration of Phenol Formaldehyde of Phenol-Formaldehyde (PF) Adhesives for Three-Layer Medium Density Fiberboard (MDF)," Université Laval Québec, 1999.
- [3] G. Frederick C. Dupre, Jr., Decatur, "CURE ACCELERATOR SYSTEM FOR PHENOLIC RESINS," US007049387B2, 2006.
- [4] M. Dunky, "Wood Adhesion and Glued Products," 2001.
- [5] G. Astarloa-Alerbe, J. M. Echeverria, J. L. Egiburu, M. Ormaetxea, and I. Mondragon, "Kinetics of phenolic resol resin formation by HPLC," *Polymer (Guildf)*., vol. 39, no. 14, pp. 3147-3153, 2002.
- [6] V. Ganeshram and M. Achudhan, "Synthesis and characterization of phenol formaldehyde resin as a binder used for coated abrasives," *Indian J. Sci. Technol.*, vol. 6, no. SUPPL.6, pp. 4814-4823, 2013.
- [7] Z. Yi, J. Zhang, S. Zhang, Q. Gao, J. Li, and W. Zhang, "Synthesis and mechanism of metal-mediated polymerization of phenolic resins," *Polymers (Basel)*., vol. 8, no. 5, 2016.
- [8] S. Arauco, "Sonae Arauco Taking wood further." Sonae Arauco, 2017.
- [9] "EuroResinas." [Online]. Available: <http://barometro.cotecportugal.pt/pt/praticas/experiencias-partilhadas/euroresinas.html>.
- [10] "Euroresinas do grupo Sonae.pdf."
- [11] T. Mitsunaga, A. H. Conner, and C. G. Hill, "Predicting the Reactivity of Phenolic Compounds with Formaldehyde . II . Continuation of an Ab Initio Study," no. Table I, 2002.
- [12] B. D. Park, B. Riedl, Yoon Soo Kim, and W. T. So, "Effect of synthesis parameters on thermal behavior of phenol-formaldehyde resol resin," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 83, no. 7, pp. 1415-1424, 2002.
- [13] I. T. Industrial, I. Qu, M. Ambiente, E. H. Unibertsitatea, and F. Iv, "Kinetics of

- phenolic resol resin formation by HPLC. 2. Barium Hydroxide,” vol. 39, no. 15, pp. 3467-3472, 1998.
- [14] G. Astarloa-Aierbe, J. M. Echeverría, and I. Mondragon, “Kinetics of phenolic resol resin formation by HPLC. III: Zinc acetate,” *Polymer (Guildf)*., vol. 40, no. 21, pp. 5873-5878, 1999.
- [15] S. Larroque, D. Grande, and P. Grenier, “Phenolic resins 2 Influence of catalyst type,” vol. 37, pp. 1363-1369, 1996.
- [16] C. S. Bitencourt and V. C. Pandolfelli, “Resinas termofixas e a produção de refratários contendo carbono: base teórica e insights para futuros desenvolvimentos,” *Cerâmica*, vol. 59, no. 349, pp. 1-26, 2013.
- [17] J. Monni, L. Alvila, and T. T. Pakkanen, “Structural and physical changes in phenol-formaldehyde resol resin, as a function of the degree of condensation of the resol solution,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 21, pp. 6916-6924, 2007.
- [18] N. T. Paiva, “Development of resins with very low formaldehyde emissions,” Faculdade Engenharia Universidade do Porto, 2015.
- [19] P. Christjanson, T. Pehk, and J. Paju, “Structure and curing mechanism of resol phenol-formaldehyde prepolymer resins,” *Proc. Est. Acad. Sci.*, vol. 59, no. 3, pp. 225-232, 2010.
- [20] B. D. Park, B. Riedl, E. W. Hsu, and J. Shields, “Differential scanning calorimetry of phenol-formaldehyde resins cure- accelerated by carbonates,” *Polymer (Guildf)*., vol. 40, no. 7, pp. 1689-1699, 1999.
- [21] A. Pizzi and A. Stephanou, “Phenol-Formaldehyde Wood Adhesives Under very Alkaline Conditions Part I: Behaviour and Proposed Mechanism,” *Holzforschung*, vol. 48, no. 1, pp. 35-40, 1994.
- [22] Kirk-Othmer, *Phenolic resins 1*. 2001.
- [23] G. Meyer, “Wohin des Weges, Pflegeforschung?,” *Pflege*, vol. 23, no. 3, pp. 151-153, 2010.
- [24] Y. Zhang, Y. Zhang, L. He, and Z. Zhou, “Cure rate of Phenol-Formaldehyde (PF) resol resins catalyzed with MgO,” *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 21, no. 9, pp. 833-839, 2007.
- [25] Y. Chen, D. Fan, T. Qin, and F. Chu, “Thermal degradation and stability of accelerated-curing phenol-formaldehyde resin,” *BioResources*, vol. 9, no. 3, pp. 4063-4075, 2014.
- [26] A. Pizzi; K.L.Mittal, *Handbook of Adhesive Technology*. 2003.
- [27] M. W. Peng, G. B. He, and A. W. Andersen, “Effects of Esters and Resorcinol on

Phenolic Resins as Adhesives in Medium-Density Fiberboard Manufacturing,” *Wood Fiber Sci.*, vol. 42, no. 2, pp. 192-201, 2010.

[28] Environmental Protection Agency, “EPA Hazard Summary: Formaldehyde,” no. 1, 2000.

8 Apêndice A - Ajuste equação Arrhenius

8.1 Variação RM F/P

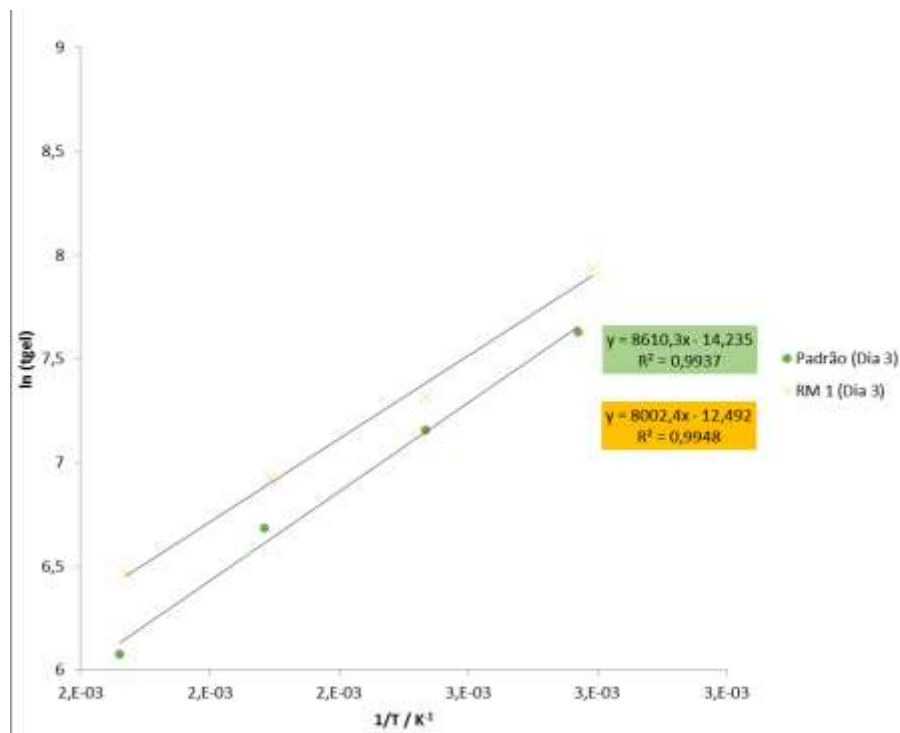


Figura 29 - Ajuste equação arrhenius, variação RM F/P.

8.2 Aumento grau de condensação

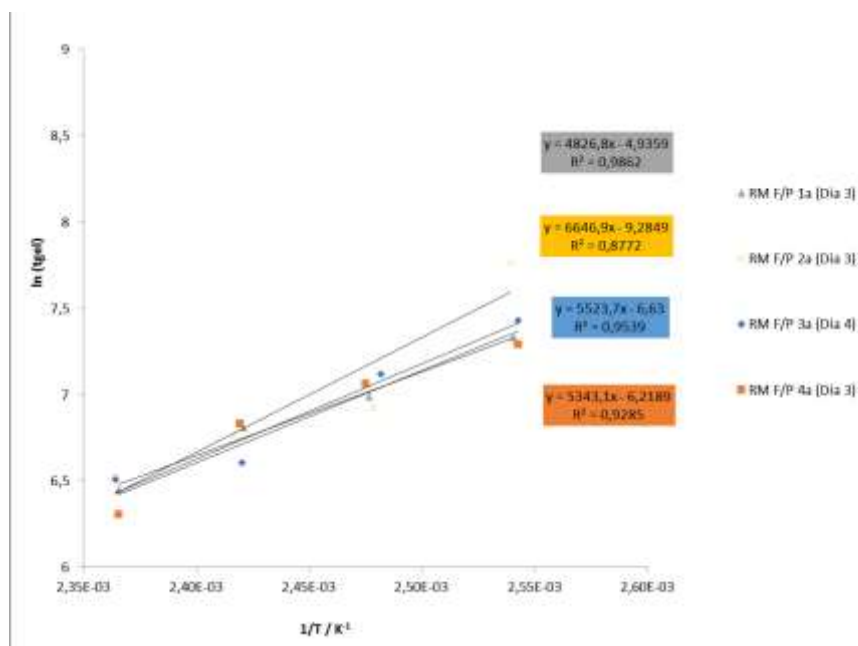


Figura 30 - Ajuste equação arrhenius, aumento grau de condensação.

8.3 Aumento do grau de condensação e conteúdo de base final

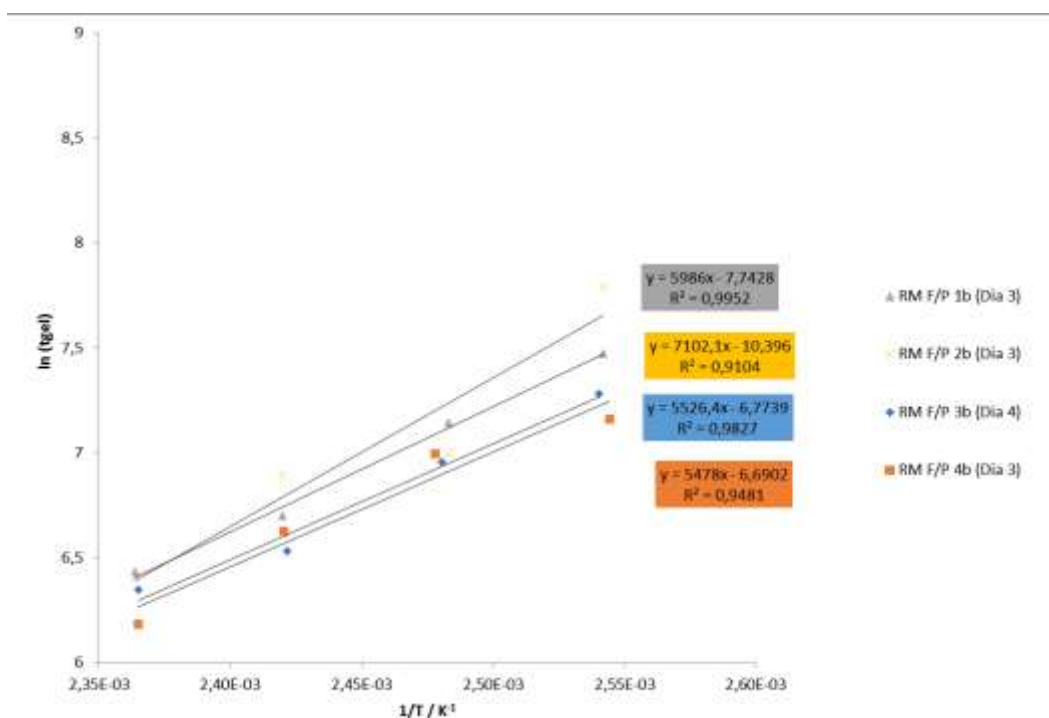


Figura 31 - Ajuste equação arrhenius, aumento grau de condensação e pH final.