



BEATRIZ COIMBRA SOARES

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DE RESINAS FENÓLICAS - BASE ÓLEO DA CASCA DA CASTANHA DE CAJU

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOQUÍMICA

Universidade NOVA de Lisboa
novembro 2021

ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DE RESINAS FENÓLICAS - BASE ÓLEO DA CASCA DA CASTANHA DE CAJU

BEATRIZ COIMBRA SOARES

Licenciado em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Orientadora: Doutora Ana Isabel Silva,
Resibras – Companhia Portuguesa de Resinas para Abrasivos, S.A.

Coorientadora: Professora Doutora Luísa Pinto Ferreira,
Professora Auxiliar da FCT NOVA

Júri:

Presidente: Professor Doutor Mário Fernando José Eusébio, Professor Auxiliar da FCT NOVA

Arguente: Doutora Susete Nogueira Fernandes, Investigadora do CENIMAT FCT NOVA

Vogal: Professora Doutora Luísa Ferreira Pinto, Professora Auxiliar da FCT NOVA

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOQUÍMICA

Universidade NOVA de Lisboa
novembro 2021

Estudo do comportamento térmico de resinas fenólicas - base óleo da casca da castanha de caju

Copyright © Beatriz Coimbra Soares, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Gostaria de começar por agradecer à FCT e à Resibras a oportunidade e por todas as condições fornecidas para a melhor realização desta dissertação.

Às minhas orientadoras a Doutra Ana Isabel e a Professora Luísa Ferreira, pela orientação e ajuda dada ao longo deste processo e também por todo o suporte e disponibilidade.

À Engenheira Rita Santos e ao Professor Mário Eusébio pelo apoio e as avisadas e experientes sugestões feitas ao longo do trabalho.

Aos quatro agradeço a paciência e disponibilidade tida para toda e qualquer tipo de dúvida que fui tendo.

Aos colegas do laboratório de controlo e qualidade da Resibras, Patrícia, Dona Teresa, Luís, Vítor e Sérgio, por me terem acolhido no laboratório e por me terem ajudado e ensinado em muito do que foi aplicado ao longo do trabalho, principalmente pelo apoio quando as coisas estavam a correr menos bem. Gostava de agradecer também aos restantes colaboradores da Resibras por me terem ajudado de maneira direta ou indireta no desenvolvimento do trabalho.

Aos colegas do laboratório da FCT, em especial à Beatriz e à Diana pelo apoio e ajuda durante todo o período que estive no laboratório.

Aos meus amigos por todo o apoio, inspiração e motivação que me foram dando ao longo de todos os 5 anos de curso, em especial à Ana, à Catarina e ao Lívio por me terem aturado quase todos os dias na última parte deste percurso.

Por último, mas não menos importante, um agradecimento muito especial aos meus pais, por ao longo destes 5 anos me terem sempre ajudado incondicionalmente.

Obrigada a todos, sem vocês não teria sido possível, ou teria sido certamente mais difícil.

Resumo

Neste trabalho é estudada a produção de pós de resinas fenólicas a partir de óleo da casca da castanha do caju (CNSL) com o objetivo de compreender a origem da instabilidade térmica observada nos pós resultantes da moagem das resinas, e propor estratégias para a sua eliminação. Ao nível do processo produtivo da empresa estas resinas fenólicas são comumente obtidas por reação do CNSL e paraformaldeído.

A partir do óleo de caju foram produzidos por polimerização catiónica dois tipos de polímeros, com viscosidades diferentes, 18 000cP e 40 000cP, para o fabrico posterior das resinas fenólicas. Através dos dois polímeros de CNSL concluiu-se sobre o papel da viscosidade do mesmos no comportamento da resina fenólica.

Como alteração a estas formulações, produziu-se resina fenólica a partir do polímero 18 000cP e com um aldeído diferente, o furfural, de modo a entender como é que a mudança de matéria-prima influencia o comportamento produto. Foi ainda modificada a outra matéria-prima, o CNSL, tendo-se procedido à hidrogenação do seu polímero.

Para análise dos polímeros aplicou-se um método de caracterização, a ressonância magnética nuclear de prótons (^1H NMR) e para análise dos pós de resina fenólica fabricados aplicou-se a percentagem de voláteis a 105°C e 162°C, a percentagem de extraíveis por acetona, a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e o ensaio de determinação da estabilidade térmica.

Com as análises efetuadas conclui-se que as alterações efetuadas às formulações das resinas fenólicas originaram resultados positivos, havendo um aumento na estabilidade que não se verificava com polímero de CNSL não alterado e paraformaldeído.

Como trabalho futuro, sugerem-se alterações à formulação com polímero de CNSL hidrogenado, como a utilização de furfural ou de aditivos como o ácido bórico ou de eventualmente antioxidantes, de modo a verificar se resolve por completo os problemas de estabilidade.

Palavras-chave: CNSL, Resinas Fenólicas, Hidrogenação, Paraformaldeído, Furfural, Estabilidade térmica

Abstract

This dissertation studies the production of powder of phenolic resins made from cashew nutshell liquid (CNSL), with the objective of understanding the source of the thermal instability registered on the resulting powder of the resins, and proposal of strategies for its elimination. In terms of the industrial process of the company, these phenolic resins are mainly made from CNSL and paraformaldehyde.

Through cashew nutshell liquid, two types of polymers were produced by cationic polymerization, with different viscosities, 18 000cP and 40 000cP, for posterior production of phenolic resins. By using these two different CNSL polymers, it was possible to understand the influence that the viscosity had on the phenolic resins' behaviour.

As a modification to said formulas, it was produced a phenolic resin with a CNSL polymer of 18 000cP and a different aldehyde, furfural, to understand how this change affects the sample's behaviour. Lastly, the cashew nutshell liquid was altered through the hydrogenation of its polymer.

To analyse the conceived CNSL polymers a method of characterization was applied, the proton nuclear magnetic resonance (^1H NMR) and for the analysis of the phenolic resins' powders the methods used were the percentage of volatiles at 105°C and 162°C, the percentage of ketone extractables, the Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and the determination of thermal stability of the friction powders.

As a result of the application of these methods it was possible to assess the benefits brought by the application of these modifications as the phenolic resins' powders were more thermally stable when compared to the formulations with non-altered CNSL polymer and paraformaldehyde.

As future work, it is suggested alterations to the given formulation of hydrogenated CNSL polymer by using furfural, or additives such as boric acid or even antioxidants, to understand if it's possible to completely solve the thermal instability problems.

Key words: CNSL, Phenolic Resins, Hydrogenation, Paraformaldehyde, Furfural, Thermal stability.

Índice

Agradecimentos	vii
Resumo	ix
Abstract	xi
Índice	xiii
Índice de Figuras	xv
Índice de Tabelas	xix
Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos	xxi
1 Introdução	1
1.1 Enquadramento	1
1.2 Objetivos	1
1.3 Sobre a Empresa - Resibras	2
1.4 Estrutura da Tese	2
2 Fundamentos Teóricos	5
2.1 Resinas Fenólicas	5
2.1.1 Matérias-Primas	5
2.1.2 Resinas <i>Resole</i>	7
2.1.3 Resinas <i>Novolak</i>	8
2.2 CNSL	9
2.2.1 Origem e Composição	9
2.2.2 Aplicações	11
2.2.3 Polimerização da Cadeia lateral e Polimerização para Obtenção de Resinas Fenólicas	12
2.2.4 Hidrogenação	19
3 Métodos de Fabrico e de Análise	21
3.1 Fabrico de Polímero de CNSL	21
3.2 Hidrogenação de CNSL e Polímero de CNSL	22
3.2.1 Fabrico de Polímero de CNSL Hidrogenado	23
3.3 Fabrico de Resinas Fenólicas	24
3.4 Métodos de Análise	24
3.4.1 Medição da Viscosidade	24
3.4.2 Percentagem de Voláteis	26
3.4.3 Determinação da Estabilidade Térmica do pó de Resina Fenólica	28
3.4.4 Percentagem de Extraíveis por Acetona	30
3.4.5 Determinação do pH de CNSL e Polímero de CNSL	31
3.4.6 <i>Gel Time</i> a 150°C	31
3.4.7 NMR de protão	33
3.4.8 Análise por Infravermelhos em pastilhas de KBr dos Pós de Resinas Fenólicas	33

4	Apresentação e Discussão dos Resultados.....	35
4.1	Caracterização de CNSL	35
4.2	Polímero de CNSL.....	40
4.3	Hidrogenação de CNSL e Polímero de CNSL	42
4.3.1	Hidrogenação de CNSL	42
4.3.2	Hidrogenação de Polímero de CNSL.....	44
4.4	Resinas Fenólicas	45
4.4.1	Resinas Fenólicas de polímero de CNSL com $\mu = 18\ 000\ \text{cP}$	48
4.4.2	Resinas Fenólicas de polímero de CNSL com $\mu = 40\ 000\ \text{cP}$	63
4.4.3	Resina Fenólica de CNSL Hidrogenado e Polimerizado	66
5	Conclusões e Trabalho Futuro	69
	Bibliografia.....	71
	Anexos	75

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Molécula de Fenol	6
Figura 2.2 - Molécula de Formaldeído	6
Figura 2.3 - Grupo funcional Aldeído	6
Figura 2.4 - Molécula de Paraformaldeído	6
Figura 2.5 - Molécula de Furfural.....	7
Figura 2.6 - Reação de polimerização do formaldeído	7
Figura 2.7 - Reação para obtenção de Resinas Resole (primeiros passos da polimerização)	8
Figura 2.8 - Reação para obtenção de Resinas Novolak (primeiros passos da polimerização).....	8
Figura 2.9 - Fruto do cajueiro	9
Figura 2.10 - Compostos no CNSL; a) ácido anacárdico; b) cardanol; c) cardol; d) 2-metil cardol	10
Figura 2.11 - Insaturações das cadeias laterais dos compostos presentes no CNSL	10
Figura 2.12 - Reação de descarboxilação de ácido anacárdico	11
Figura 2.13 - Esquema das posições orto e para na molécula de Cardanol	12
Figura 2.14 - Mecanismo reacional da polimerização nas insaturações das cadeias laterais do Cardanol	13
Figura 2.15 - Despolimerização e ativação do formaldeído. Primeiro passo do mecanismo reacional	14
Figura 2.16 - Adição do formaldeído ao núcleo fenólico. Segundo passo do mecanismo reacional (Reação SE_{AR}).....	14
Figura 2.17 - SE_{AR} do carbocatião (1) no núcleo fenólico. Terceiro passo do mecanismo reacional ...	15
Figura 2.18 - Ativação do furfural. Primeiro passo do mecanismo reacional.....	16
Figura 2.19 - Adição do furfural ao núcleo fenólico. Segundo passo do mecanismo reacional	16
Figura 2.20 - SE_{AR} do carbocatião (1) no núcleo fenólico. Terceiro passo do mecanismo reacional ...	17
Figura 2.21 - Oxidação pelos álcoois resultantes da adição ao formaldeído ligados ao anel aromático	18
Figura 2.22 - Oxidação pela dupla terminal da cadeia lateral.....	18
Figura 2.23 - Reação de hidrogenação de ácidos gordos	19
Figura 2.24 - Reação de hidrogenação da molécula de CNSL.....	19
Figura 3.1 - Montagem para a polimerização de CNSL com ácido sulfúrico	21
Figura 3.2 - Montagem do hidrogenador.....	22
Figura 3.3 - Montagem para a polimerização de CNSL hidrogenado com ácido sulfúrico.....	23
Figura 3.4 - Aspeto normal de uma tablete de resina fenólica antes do processo de moagem	24
Figura 3.5 – Viscosímetro rotacional com geometria de Cone e Prato	25
Figura 3.6 - Viscosímetro de Cilindro Coaxial (ou de Brookfield).....	26
Figura 3.7 - Tabuleiro com cadinhos para ensaios de voláteis a 105°C ou 162°C	27
Figura 3.8 - Tabuleiro com formas de alumínio para curva de voláteis.....	28
Figura 3.9 - Montagem do ensaio de estabilidade térmica (com porta aberta).....	29
Figura 3.10 - Montagem do ensaio de estabilidade térmica (com porta fechada)	30
Figura 3.11 - Montagem para o ensaio de percentagem de extraíveis por acetona.....	30

Figura 3.12 - Preparação para a medição do pH de CNSL e polímero de CNSL.....	31
Figura 3.13 - Montagem para gel time a 150°C	32
Figura 3.14 - Aparelho de Infravermelhos com módulo para KBr	33
Figura 4.1 - Espetro de ^1H NMR CNSL utilizado nos ensaios	35
Figura 4.2 - Molécula de cardanol com cadeia lateral com três insaturações	36
Figura 4.3 - Molécula de cardanol com cadeia lateral com duas e uma insaturações.....	37
Figura 4.4 - Espetro de ^1H NMR CNSL da Guiné.....	38
Figura 4.5 - Espetro de ^1H NMR CNSL do Brasil	38
Figura 4.6 - Espetro de ^1H NMR do polímero de CNSL B-059/21, de viscosidade 18 000cP	41
Figura 4.7 - Espetro de ^1H NMR do polímero de CNSL B-058/21, de viscosidade 40 000cP	41
Figura 4.8 - Espetro de ^1H NMR de CNSL após hidrogenação	43
Figura 4.9 - Grãos formados durante o processo de polimerização do CNSL hidrogenado	43
Figura 4.10 - Espetro de ^1H NMR do CNSL hidrogenado após a polimerização.....	44
Figura 4.11 - Espetro de ^1H NMR do polímero de CNSL hidrogenado	45
Figura 4.12 - Gráfico das percentagens de voláteis das amostras não hidrogenadas (1h na estufa) ..	51
Figura 4.13 - Gráfico das percentagens de voláteis das amostras não hidrogenadas (2h na estufa) ..	52
Figura 4.14 - Gráfico das percentagens de voláteis das amostras hidrogenadas (2h na estufa).....	52
Figura 4.15 - Gráfico de comparação das curvas de voláteis das amostras de 10g de Paraformaldeído (2h na estufa).....	53
Figura 4.16 - Gráfico de comparação das curvas de voláteis das amostras de 8,3g de Paraformaldeído (2h na estufa).....	53
Figura 4.17 - Gráfico de comparação das curvas de voláteis das amostras de 7,9g de Paraformaldeído (2h na estufa).....	54
Figura 4.18 - Gráfico do ensaio de 50g a 140°C de estabilidade térmica das amostras de 10g de Paraformaldeído	54
Figura 4.19 - Gráfico do ensaio de 50g a 140°C de estabilidade térmica das amostras de 8,3g de Paraformaldeído	55
Figura 4.20 - Gráfico do ensaio de 50g a 140°C de estabilidade térmica das amostras de 7,9g de Paraformaldeído	55
Figura 4.21 - Espetro de análise por infravermelho das resinas fenólicas de polímero não hidrogenado	56
Figura 4.22 - Espetro de análise por infravermelho das resinas fenólicas de polímero hidrogenado...57	57
Figura 4.23 - Espetro de comparação FTIR da amostra B-163/21 antes e após voláteis a 105°C e 162°C	58
Figura 4.24 - Espetro de comparação FTIR da amostra B-166/21 antes e após voláteis a 105°C e 162°C	59
Figura 4.25 - Espetro de análise por infravermelho das resinas fenólicas com paraformaldeído e furfural	61
Figura 4.26 - Espetro de análise por infravermelho das resinas fenólicas com furfural e PTSA.....	62
Figura 4.27 - Comparação visual entre pó castanho (Paraformaldeído) e pó negro (Furfural)	62

Figura 4.28 - Aparência do pó de resina fenólica após o ensaio de voláteis a a) 162°C, b) 162°C queimado e c) 105°C	64
Figura 4.29 - Espectro de análise por infravermelho das resinas fenólicas de polímero de CNSL com μ = 40 000cP	65
Figura 4.30 - Resina obtida pela reação de 10g de paraformaldeído por 100g CNSL hidrogenado e polimerizado	67
Figura A2.1 - Gráfico do ensaio de estabilidade térmica 540g a 100°C da amostra industrial AR07420	76
Figura A2.2 - Gráfico do ensaio de estabilidade térmica 540g a 100°C da amostra industrial AR07520	76
Figura A2. 3 - Gráfico do ensaio de estabilidade térmica 50g a 140°C da amostra industrial AR07620	77
Figura A3.1 - Espectro de análise por infravermelho das resinas fenólicas industriais de paraformaldeído	77
Figura A3.2 - Espectro de análise por infravermelho das resinas fenólicas industriais de furfural e PTSA e furfural e paraformaldeído	78
Figura A4.1 - Gráfico do ensaio de estabilidade térmica 540g a 100°C da amostra industrial AR07720	78
Figura A4.2 - Gráfico do ensaio de estabilidade térmica 50g a 140°C da amostra industrial AR07720	79

Índice de Tabelas

Tabela 3.1 - Ensaios possíveis para a determinação da estabilidade térmica	29
Tabela 3.2 - Tamanhos dos cestos utilizados nos ensaios de estabilidade térmica.....	29
Tabela 4.1 - Valores de pH e viscosidade de Cilindro Coaxial dos diferentes CNSL	39
Tabela 4.2 - Propriedades dos diferentes polímeros de CNSL produzidos	40
Tabela 4.3 - Formulações das tabletes de resina fenólica fabricadas em laboratório	45
Tabela 4.4 - Formulações de pó de resinas fenólicas produzidas industrialmente.....	48
Tabela 4.5 - Resultados das análises dos polímeros de CNSL com $\mu = 18\ 000\text{cP}$ e paraformaldeído.....	49
Tabela 4.6 - Valores de percentagens da curva de voláteis das amostras não hidrogenadas, permanência de 1h	50
Tabela 4.7 - Valores de percentagens das curvas de voláteis, permanência de 2h.....	51
Tabela 4.8 - Resultados das análises dos polímeros de CNSL com $\mu = 18\ 000\text{cP}$ e furfural	60
Tabela 4.9 - Resultados das análises dos polímeros de CNSL com $\mu = 40\ 000\text{cP}$ e paraformaldeído.....	63
Tabela 4.10 - Comparação entre resinas fenólicas fabricadas com $\mu = 18\ 000\ \text{cP}$ e $\mu = 40\ 000\ \text{cP}$	66
Tabela 4.11 - Resultados das resinas fenólicas fabricadas com polímero de CNSL de $3000\ \text{cP}$ e comparação com as resinas de $18\ 000\text{cP}$ e $40\ 000\text{cP}$	67
Tabela A1.1 - Gel time das amostras com formulações com furfural.....	75

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

CNSL – *Cashew nut shell liquid* (Óleo da casca da castanha de caju)

FTIR – *Fourier-transform infrared spectroscopy* (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier)

^1H NMR – *Proton nuclear magnetic resonance* (Ressonância magnética nuclear de próton)

PTSA – p - Toluenesulfonic Acid (Ácido p-toluenossulfônico)

T_{máx} – Temperatura máxima (°C)

s – Singleto

d – Dupleto

t – Tripleto

m – Multiplete

1 Introdução

1.1 Enquadramento

O estudo desta dissertação enquadra-se nos ensaios normalmente aplicados no laboratório de controlo de qualidade da Resibras e tem como intuito a verificação da qualidade e estabilidade dos pós de resinas fenólicas.

Para o fabrico de pastilhas de travão para veículos, são utilizados pós de fricção, estes são produzidos através da moagem de resinas fenólicas. Tradicionalmente estas resinas são produzidas a partir do fenol, mas como este é obtido através de derivados do petróleo começou-se a utilizar também o óleo da casca da castanha do caju (CNSL), que é um subproduto da produção da castanha de caju.

Os pós de resinas fenólicas estudados ao longo deste trabalho são fabricados com polímero de CNSL e são utilizados devido à sua excelente capacidade de absorção do calor causado pela fricção, à elevada eficiência na travagem dos veículos, à capacidade de suportar grandes e repentinas quantidades de calor e à sua boa condutividade térmica, que garante que o aquecimento não fica cingido a um local específico mas sim distribuído, e, por fim, à capacidade de não fundir, evitando assim a colagem dos discos de travões e de embraiagens [1–5].

Posto isto, estes pós de resinas fenólicas devem ter uma estabilidade térmica que acompanhe estas características e tem-se vindo a verificar que certas formulações ficam com essa estabilidade comprometida, havendo por vezes a autoignição do próprio pó, quando exposto a temperaturas muito elevadas.

1.2 Objetivos

Com este estudo pretende-se concluir quais as causas dos problemas de estabilidade verificados nos pós de resinas fenólicas quando estes são sujeitos a condições térmicas elevadas. Para isso, foram modificadas as quantidades de matéria-prima adicionada, mais concretamente o paraformaldeído, e foi observado como as alterações introduzidas influenciavam os valores das análises. O mesmo procedimento foi aplicado a uma resina fenólica produzida com um agente de polimerização diferente do paraformaldeído, o furfural, um aldeído menos reativo, de modo a comparar os resultados das análises das resinas obtidas.

Por fim, procedeu-se à alteração da outra matéria-prima, o CNSL, de modo a concluir como é que influenciava, mais uma vez, o produto final. A alteração consiste na utilização de polímeros de CNSL com viscosidades diferentes e, por fim, hidrogenação de um dos polímeros de CNSL e de CNSL.

Numa primeira fase deste estudo foram efetuadas análises de modo a concluir relativamente ao nível de polimerização do composto, através da fração extraível por acetona, e à sua falta de estabilidade quando exposto a temperatura, através da perda de voláteis a 105 °C e a 162 °C e através do ensaio de determinação da estabilidade térmica.

Numa segunda fase, com o objetivo de entender como é que as alterações na estrutura molecular se poderão relacionar com os referidos problemas na estabilidade térmica do pó de resina fenólica, efetuou-se a análise por espectroscopia de infravermelhos em pastilhas de KBr. Por fim, de modo a compreender a composição do CNSL utilizado e respetivos polímeros realizou-se uma análise por ^1H NMR.

1.3 Sobre a Empresa - Resibras

A Resibras é uma empresa portuguesa fundada a 1 de agosto de 1989. Esta empresa tem desde então a sua sede e fábrica no Parque Industrial de Carrascas em Palmela [6].

A atividade principal da empresa é a produção de resinas sintéticas e semi-sintéticas, desenvolvidas para serem aplicadas na indústria corticeira, borracha, automóvel e tintas e vernizes. Nestas resinas estão incluídas resinas de aglomeração de cortiça e/ou borracha e resinas para a indústria automóvel, sólidas e líquidas [6].

Nestes 32 anos de atividade, a Resibras alcançou o estatuto de empresa líder nos setores onde atua, tendo sempre primado pela inovação, pelo desenvolvimento contínuo e melhoria dos seus produtos. Dentro do sector da indústria automóvel, também atingiu uma posição de liderança como fornecedora preferencial dos maiores grupos europeus e americanos, bem como expandiu a sua distribuição pelo mundo inteiro estando presente na América do Sul, China, Marrocos, Turquia e Malásia [6].

1.4 Estrutura da Tese

A dissertação está dividida em 5 capítulos.

Capítulo 1 – Introdução: Este capítulo tem como intuito enquadrar o tema em estudo, bem como explicar os objetivos que se pretendem atingir ao longo do desenvolvimento do trabalho, incluindo as análises que se efetuaram para verificação desses mesmos objetivos. Por fim, tem uma pequena introdução sobre a Resibras, empresa na qual foi desenvolvido o trabalho.

Capítulo 2 – Fundamentos Teóricos: No seguimento do capítulo 1, este capítulo pretende aprofundar os conceitos introduzidos. Inclui um pouco do passado das resinas fenólicas, antes da descoberta do CNSL, incluindo as matérias-primas, os tipos de resinas existentes e em que condições são produzidas. Por fim, aborda-se a origem e constituição do óleo de caju, incluindo as suas aplicações, as reações que ocorrem no trabalho desenvolvido, problemas encontrados e sugestão de solução.

Capítulo 3 – Materiais e Métodos: Neste capítulo apresenta-se a descrição dos métodos aplicados ao longo da dissertação, começando pelos métodos de fabrico do polímero de CNSL e respetivos pós de resinas fenólicas e por fim os métodos de análise aplicados de modo a conferir que se atingiu ou não o objetivo pretendido.

Capítulo 4 – Apresentação e Discussão dos Resultados: Após a aplicação dos métodos e obtenção dos seus resultados é efetuada a análise e discussão dos mesmos. Assim neste capítulo, estão apresentados os resultados das análises e respectivas discussões e comparações entre pós de resinas fenólicas com formulações diferentes.

Capítulo 5 – Conclusões e Trabalho Futuro: Neste capítulo é sumarizado o trabalho desenvolvido, enumeram-se as suas principais conclusões e baseadas nas mesmas, são referidas sugestões de trabalho futuro para desenvolvimento do tema.

2 Fundamentos Teóricos

2.1 Resinas Fenólicas

As resinas fenólicas foram descritas pela primeira vez em 1872 pelo químico Adolf von Bayer. Este conseguiu produzir uma resina através da reação entre fenol e formaldeído. O produto obtido revelou ser pouco estável e por esse motivo não se provou adequado para as exigências do mercado. Só em 1907 é que Leo Baekland, um químico belga, conseguiu produzir uma resina fenólica com características e capacidade para utilização em equipamentos, dando-lhe o nome de *Bakelite*, tendo inclusive, patenteado a tecnologia. A tecnologia consistia num método de cura rápido em que a resina era logo colocada a alta pressão no seu formato final através de um molde, evitando assim a formação de bolhas [7–9].

Leo Baekland, com a criação das resinas fenólicas pretendia obter um produto capaz de substituir a matéria-prima mais utilizada como isolador elétrico, a *shellac* – uma resina que é expelida pela fêmea da *Kerria lacca* um inseto originário da Ásia – pois, por ser escassa, era cara e por isso a sua utilização esteve sempre condicionada. Adicionalmente, é importante notar que as resinas fenólicas têm associadas a si um ótimo isolamento elétrico e o seu aparecimento coincidiu com o crescimento exponencial de material elétrico [9–11].

2.1.1 Matérias-Primas

As matérias-primas utilizadas para a produção de resinas fenólicas são, por norma, um fenol e um aldeído, sendo que o formaldeído era o mais utilizado a dada altura. Dentro das resinas fenólicas existem dois tipos principais as *resole* e as *novolak*, que dependem do catalisador utilizado e das proporções em que as matérias-primas são utilizadas [4], [7], [9], [12]. Em seguida são descritas e apresentadas as matérias-primas.

2.1.1.1 Fenol

Até ao fim do século XIX, o fenol era obtido como um subproduto da produção de coque e do gás de carvão, ambos obtidos através do carvão. Com a descoberta das resinas fenólicas foi necessário descobrir um processo de obtenção desta matéria-prima que fosse mais eficiente, sendo que atualmente o fenol é obtido a partir do benzeno através de cumeno (isopropilbenzeno), obtido do petróleo [9].

No processo de obtenção do fenol pelo cumeno também é obtida acetona, sendo dos poucos processos petroquímicos de grande volume do qual se obtém dois produtos de um só reagente. Este processo é composto por três passos principais: a oxidação do cumeno, decomposição do hidroperóxido de cumeno através de um catalisador ácido e, por fim, a purificação do fenol [9], [13], [14].

Os fenóis são compostos por anéis benzénicos ligados a um ou mais grupos hidroxilo, como exemplificado na **Figura 2.1**.

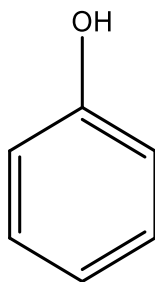


Figura 2.1 - Molécula de Fenol

Além do fenol, são conhecidas alternativas a este composto, inclusive de origem vegetal como o CNSL, que apesar de não ser um produto puro, é constituído maioritariamente por fenóis, que será referido posteriormente [9].

2.1.1.2 Aldeído

Quando as resinas fenólicas foram descobertas o aldeído mais utilizado como matéria-prima era o formaldeído, representado na **Figura 2.2**. Este é um gás incolor com um cheiro pungente, geralmente utilizado em solução aquosa, que é obtido através de uma reação de oxidação parcial e uma desidrogenação do metanol com a presença de um catalisador de prata [15]. Os aldeídos são definidos pelo grupo funcional representado na **Figura 2.3**.

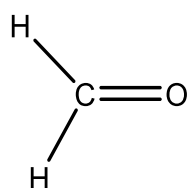


Figura 2.2 - Molécula de Formaldeído

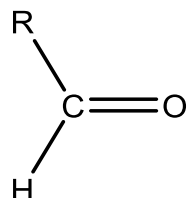


Figura 2.3 - Grupo funcional Aldeído

Ao longo deste trabalho serão referidos e utilizados o paraformaldeído, produto da polimerização do formaldeído, que se encontra geralmente em formato de pérolas ou em pó branco (**Figura 2.4**), e o furfural, um líquido castanho-escuro, pouco viscoso, com odor a amêndoas doces e tóxico, obtido através da hidrólise de biomassa (**Figura 2.5**) [16].

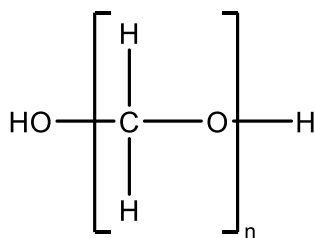


Figura 2.4 - Molécula de Paraformaldeído

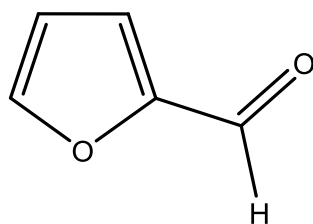


Figura 2.5 - Molécula de Furfural

O paraformaldeído como referido anteriormente é um produto da polimerização do formaldeído na presença de água em que o número de monómeros tem de ser superior a $n > 100$, a reação de polimerização está representada na **Figura 2.6** [17].

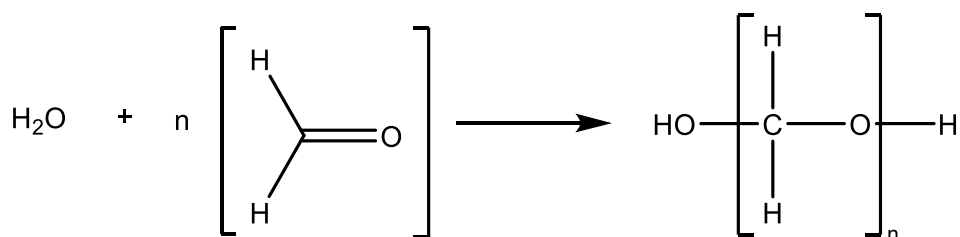


Figura 2.6 - Reação de polimerização do formaldeído

2.1.2 Resinas Resole

As resinas *resole* são obtidas por condensação das matérias-primas. Estas são definidas como *resole* pelas proporções em que as matérias-primas são utilizadas, neste caso quando o **aldeído está em excesso**, e pelo catalisador utilizado, uma **base**, como está expresso na **Figura 2.7**. Adicionalmente, para o processo de cura destas resinas é necessária a adição de calor. As *resole* são as resinas preferidas para aplicações em compósitos reforçados por fibras e são geralmente obtidas no estado líquido [7], [9], [12].

As matérias-primas utilizadas para o fabrico deste tipo de resinas são variadas e consoante as escolhidas alteram as propriedades finais da mesma. Este tipo de resina não dura muito tempo em armazenamento, sendo que a sua validade é de no máximo um ano [9], [12].

Anteriormente era principalmente utilizado o fenol, à semelhança de matérias-primas como o cresol, o xilenol e o resorcinol, mas eventualmente começou-se a usar um composto fenólico de origem vegetal, o **CNSL**. O catalisador que se usa mais frequentemente é o hidróxido de sódio, apesar de também ser comum o uso de aminas como a trietilamina e hexametenotetramina [9].

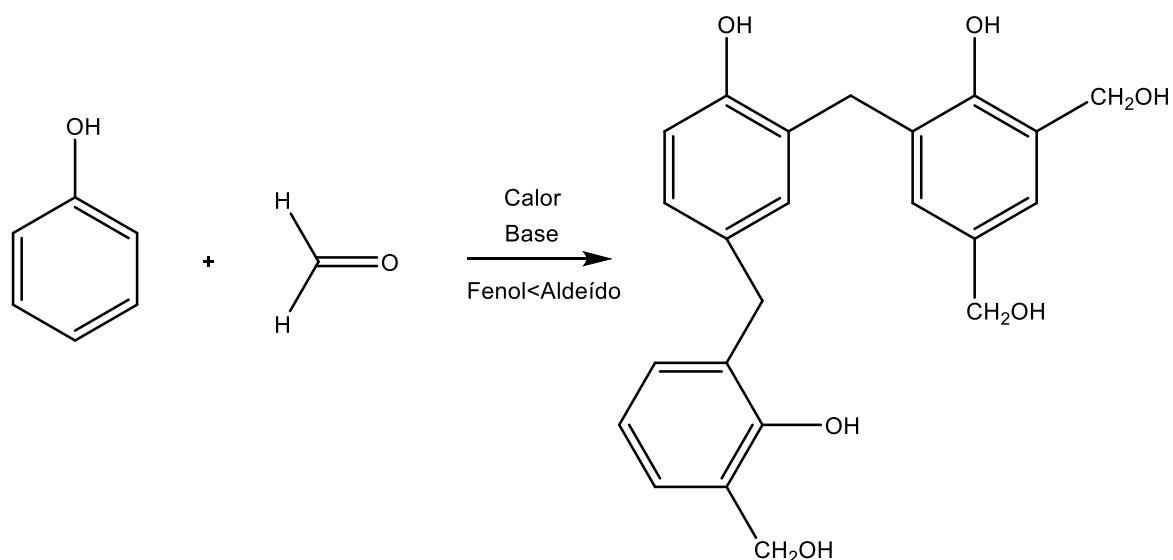


Figura 2.7 - Reação para obtenção de Resinas Resole (primeiros passos da polimerização)

2.1.3 Resinas Novolak

As resinas *novolak* tal como as *resole* são produzidas pela condensação das matérias-primas, mas em proporções diferentes, dado que as *novolak* são fabricadas com o **aldeído em defeito** e o catalisador que geralmente se utiliza é um **ácido**, como o ácido sulfúrico. Esta resina é um termoplástico sólido e estável e é geralmente preferida para aplicações que necessitem que a resina seja moldada. A reação de formação da resina *novolak* está expressa na **Figura 2.8** [4], [7], [9], [12].

Estes tipos de resinas podem ser armazenadas durante tempo indefinido, ao contrário das *resole*, por serem mais estáveis [12].

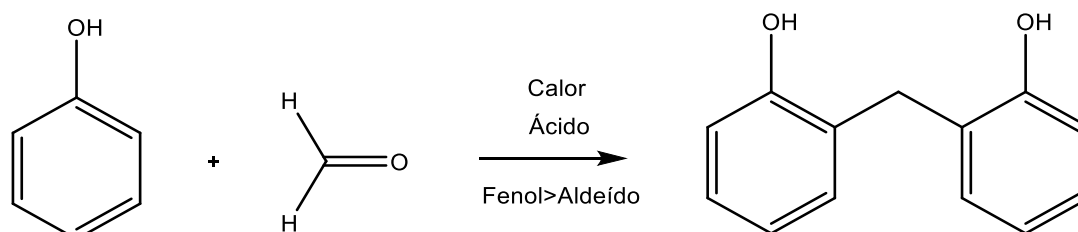


Figura 2.8 - Reação para obtenção de Resinas Novolak (primeiros passos da polimerização)

2.2 CNSL

2.2.1 Origem e Composição

Como referido anteriormente, o CNSL é a matéria-prima fenólica em estudo e utilizada na presente dissertação. O CNSL é um óleo viscoso, de cor castanho-escura, que consiste maioritariamente em compostos fenólicos e é obtido através do fruto do cajueiro. Este fruto, representado na **Figura 2.9**, é composto por duas partes: o fruto, a parte vermelha; e a castanha, também comumente conhecida por caju. A castanha é composta por duas partes, a exterior, que é maleável e onde se encontra o óleo, e a interior, a amêndoa, que é normalmente consumida como aperitivo [1–3], [5].



Figura 2.9 - Fruto do cajueiro

O CNSL é uma mistura de compostos fenólicos como o ácido anacárdico, o cardanol, o cardol e o 2-metil cardol. Antes do processo extrativo do óleo, o composto maioritário é o ácido anacárdico, o cardol e o 2-metil cardol são consideradas, para efeitos industriais, impurezas do CNSL. Cada um dos compostos presentes no CNSL tem associado a si uma cadeia lateral de 15 carbonos, das quais existem 4 tipos de insaturações, e esta está localizada na posição **meta** em relação ao grupo hidroxilo. Os rácios em que os compostos existem no óleo, geralmente dependem da sua origem (Índia, Brasil, Guiné, etc.) e do método de extração. Os vários compostos e insaturações das suas cadeias laterais podem ser observados na **Figura 2.10** e **Figura 2.11**, respetivamente [2], [3], [5], [18–21].

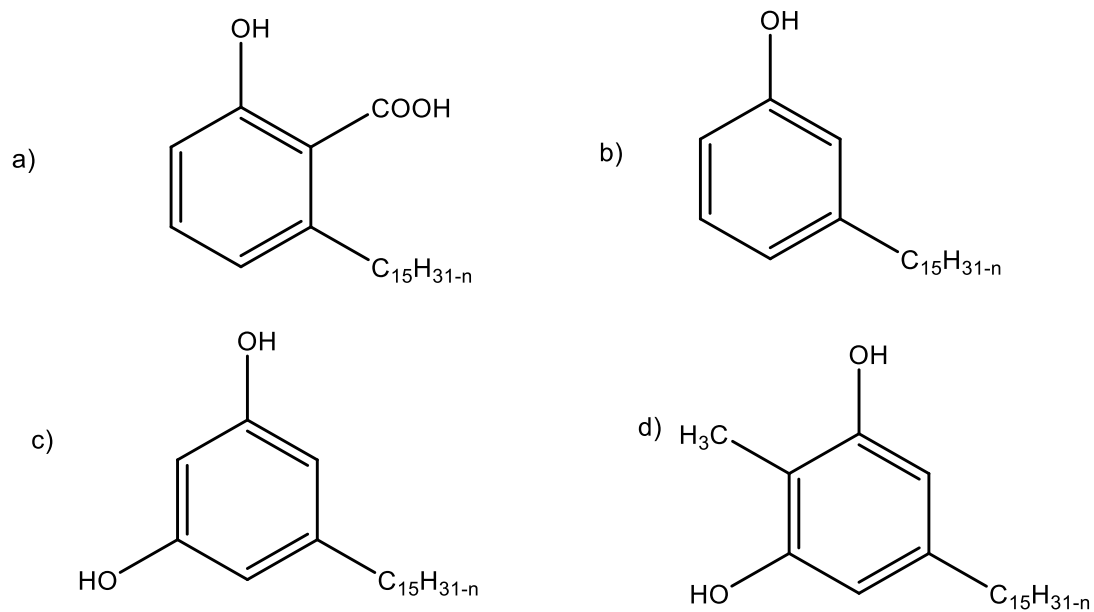


Figura 2.10 - Compostos no CNSL; a) ácido anacárdico; b) cardanol; c) cardol; d) 2-metil cardol

$C_{15}H_{31-n} =$

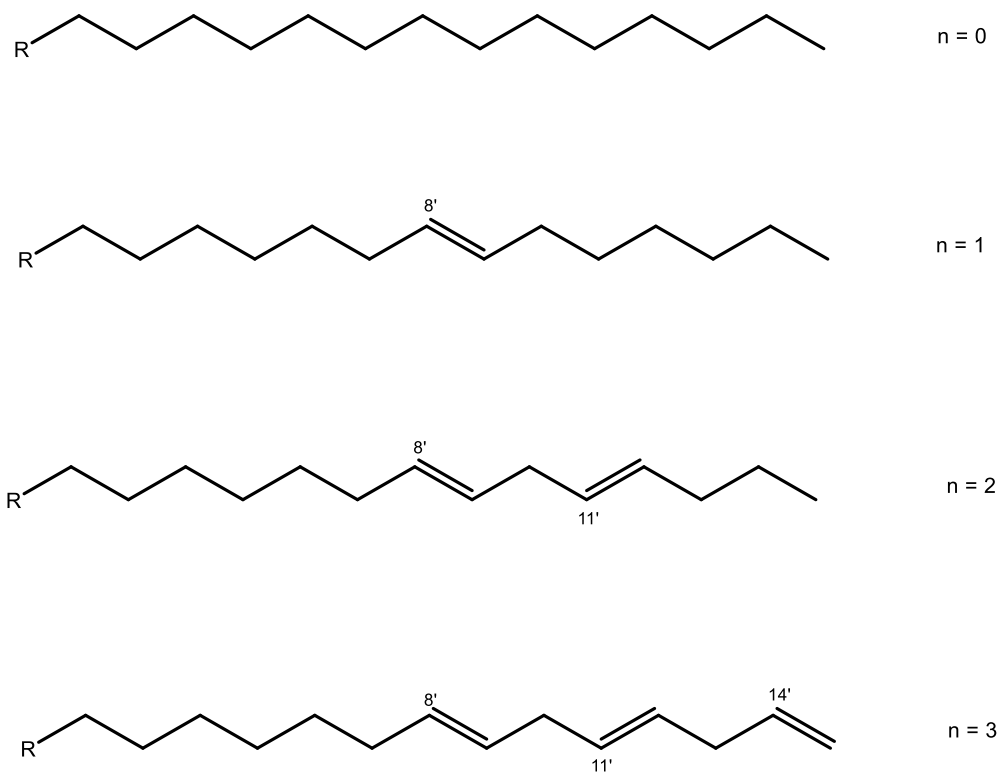


Figura 2.11 - Insaturações das cadeias laterais dos compostos presentes no CNSL

De modo que seja possível extrair o óleo, a castanha tem de ser submetida a processos como o banho de CNSL. Neste processo a castanha é colocada num banho quente de CNSL, a cerca de 180-200°C e pela ação do calor a casca exterior cede e é libertado novo CNSL. Durante este processo de obtenção do CNSL, também se dá a descarboxilação de um dos compostos, o ácido anacárdico, resultando numa molécula de cardanol e CO₂, como expresso na **Figura 2.12** [1–3], [5], [19], [21], [22].

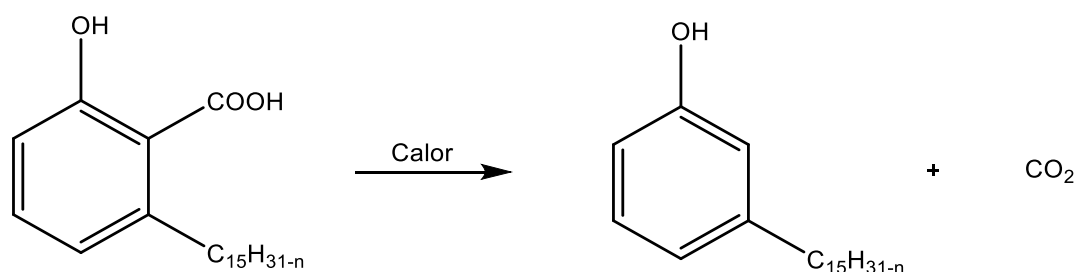


Figura 2.12 - Reação de descarboxilação de ácido anacárdico

Outros métodos utilizados para a obtenção do CNSL são o método de *roasting*, onde a noz é exposta a temperaturas muito elevadas criando pressão dentro da mesma, forçando assim a saída do óleo, e o método de extração por solvente, que por a noz não ser exposta a temperatura não ocorre a descarboxilação de ácido anacárdico, sendo por isso que a composição final do óleo é diferente da obtida nos métodos descritos anteriormente [2], [21], [22].

O CNSL tem vindo a ser usado para substituir a utilização do fenol por revelar ter características mais atrativas, como serão referidas no **subcapítulo 2.2.2**, e por o fenol ser maioritariamente obtido a partir de compostos derivados do petróleo [1], [3–5], [22].

2.2.2 Aplicações

As principais aplicações do CNSL são o fabrico de resinas utilizadas na produção de pastilhas de travões, de vernizes e tintas, de resinas para revestimento e adesivos, entre outros [1], [3], [4], [20], [22].

2.2.2.1 Pastilhas de travões

São fabricadas a partir de pó de resinas fenólicas e têm por objetivo provocar a travagem de veículos através de fricção que as pastilhas fazem nos discos. Para a travagem ocorrer é então necessário que os pós de fricção, obtidos através das resinas fenólicas de CNSL, cumpram requisitos como elevado coeficiente de fricção, estabilidade térmica e boa condutividade térmica. Estão descritos testes na literatura que demonstraram que as resinas fenólicas fabricadas através de CNSL libertam 5% mais produtos voláteis durante a travagem que as resinas fenólicas tradicionais, produzindo menos calor durante o processo [1], [3].

2.2.2.2 Vernizes e tintas

Tintas e vernizes fabricados a partir de CNSL costumam ter características melhores do que os produzidos através de compostos obtidos sinteticamente, mas por ser um óleo de cor castanho-escura só costuma ser aplicado em produtos com tonalidades semelhantes. A utilização de CNSL em vernizes

e tintas costuma oferecer características positivas como boa rigidez, elasticidade, brilho e boas propriedades de adesão [1], [3].

2.2.2.3 Resinas para revestimento e adesivos

Existem vários tipos de resinas que podem ser fabricadas a partir de CNSL ou de CNSL modificado. Os seus produtos resinosos têm elevado impacto nas suas aplicações a nível de resistência, adesão, flexibilidade e resistência ao calor. Podem ser usados como plastificadores para materiais com borracha e como protetores de materiais como madeira, papel e pedra [1], [3].

2.2.3 Polimerização da Cadeia lateral e Polimerização para Obtenção de Resinas Fenólicas

Uma das formas descritas para aumentar o valor comercial do CNSL, é a sua polimerização, mais especificamente do cardanol, dado que este é o composto maioritário. A polimerização pode ser efetuada por um mecanismo de adição nas ligações duplas das cadeias laterais e/ou por um mecanismo de condensação no anel aromático pela adição de um aldeído, mais especificamente nas posições **orto** e **para**, como demonstradas na **Figura 2.13**. Estas substituições ocorrem nas posições mencionadas por serem as posições ativas do anel aromático. Em ambos os tipos de polimerização pode-se acelerar o mecanismo reacional através de catálise a partir de catiões ou aniões [4], [9], [18].

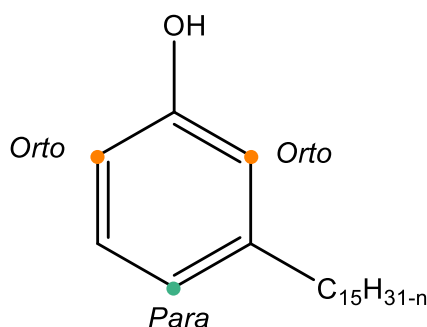
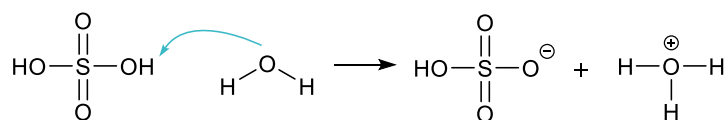


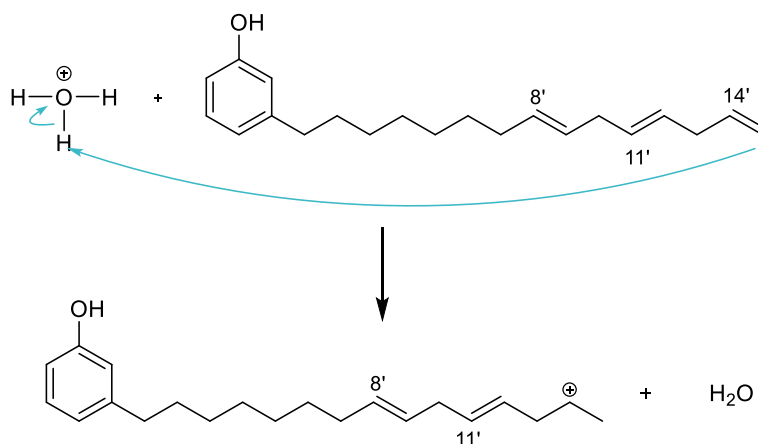
Figura 2.13 - Esquema das posições orto e para na molécula de Cardanol

O caso em estudo, de polimerização do CNSL, envolve um primeiro passo em que se adiciona ácido sulfúrico, que vai servir de catalisador da polimerização das cadeias laterais do cardanol e esta acontece por ação do calor, entre 140 °C-160 °C, consoante a origem do óleo. Neste passo o tipo de cadeia lateral mais suscetível à polimerização é a insaturação $n = 3$, dado que uma das insaturações se encontra no 14º carbono e por se encontrar na extremidade da cadeia é estereoquimicamente mais acessível. O mecanismo reacional encontra-se explícito na **Figura 2.14** [3], [18], [21].

1º Passo



2º Passo



3º Passo

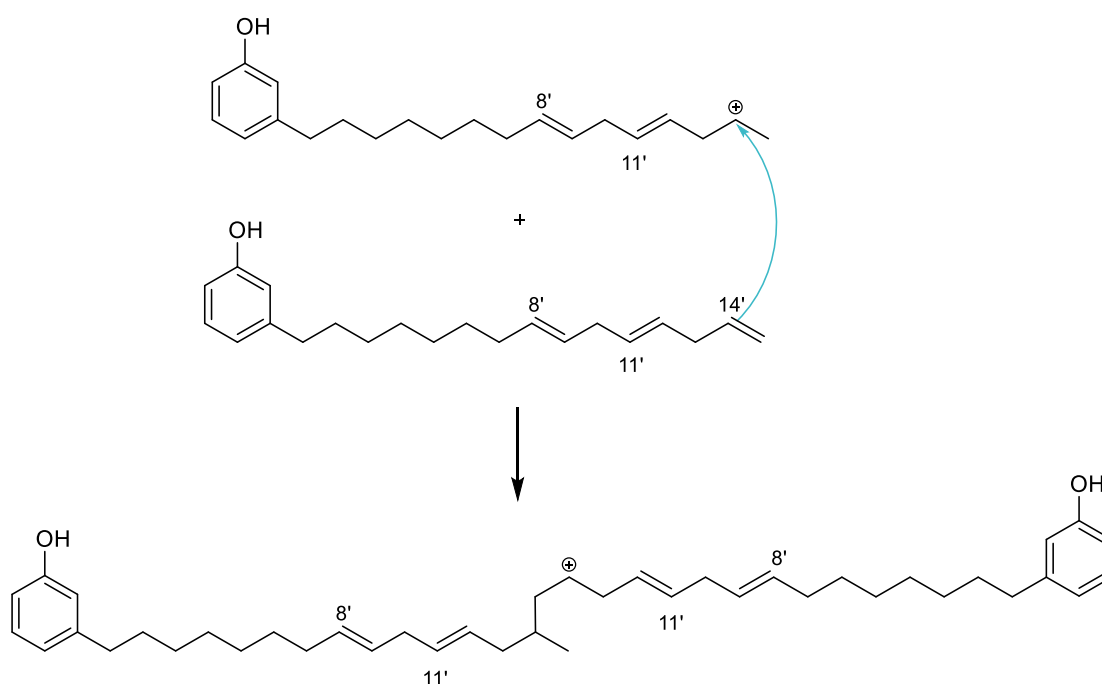


Figura 2.14 - Mecanismo reacional da polimerização nas insaturações das cadeias laterais do Cardanol

A segunda parte do caso em estudo implica a polimerização por condensação através de um eletrófilo, nomeadamente um aldeído. A partir deste passo a resina fenólica aumenta de viscosidade ao ponto de solidificar e após um processo de moagem obtém-se o pó de resina fenólica. Os aldeídos a utilizar podem ser o paraformaldeído ou o furfural. Esta polimerização quando efetuada através do paraformaldeído não necessita de adição de mais ácido para catalisar, pois o que foi adicionado no

passo anterior é suficiente. Já quando se utiliza o furfural, por este aldeído não ser tão reativo, é necessária a adição de ácido, sendo que o utilizado neste passo é o ácido p-toluenossulfônico, PTSA, pois além de ser um ácido forte também se encontra no estado sólido facilitando a sua introdução na mistura final. Em certas formulações também ocorre a adição de paraformaldeído com furfural para colmatar a falta de reatividade observada. O mecanismo reacional da polimerização pelo paraformaldeído está expresso da **Figura 2.15** à **Figura 2.17** e o mecanismo pelo furfural da **Figura 2.18** à **Figura 2.20** [3], [18], [23–25].

Apesar de o anel aromático se tornar um nucleófilo menos reativo quando em meio ácido, este facto é compensado por o aldeído se tornar um melhor eletrófilo [12].

- Paraformaldeído:

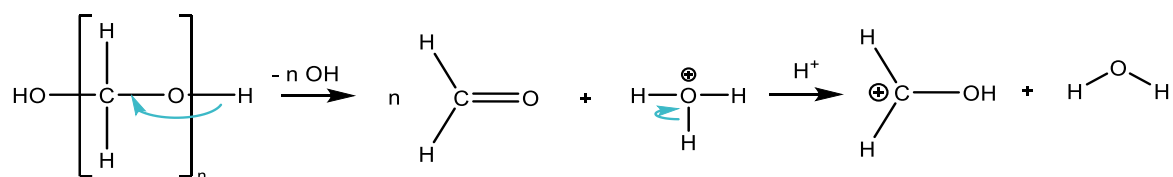


Figura 2.15 - Despolimerização e ativação do formaldeído. Primeiro passo do mecanismo reacional

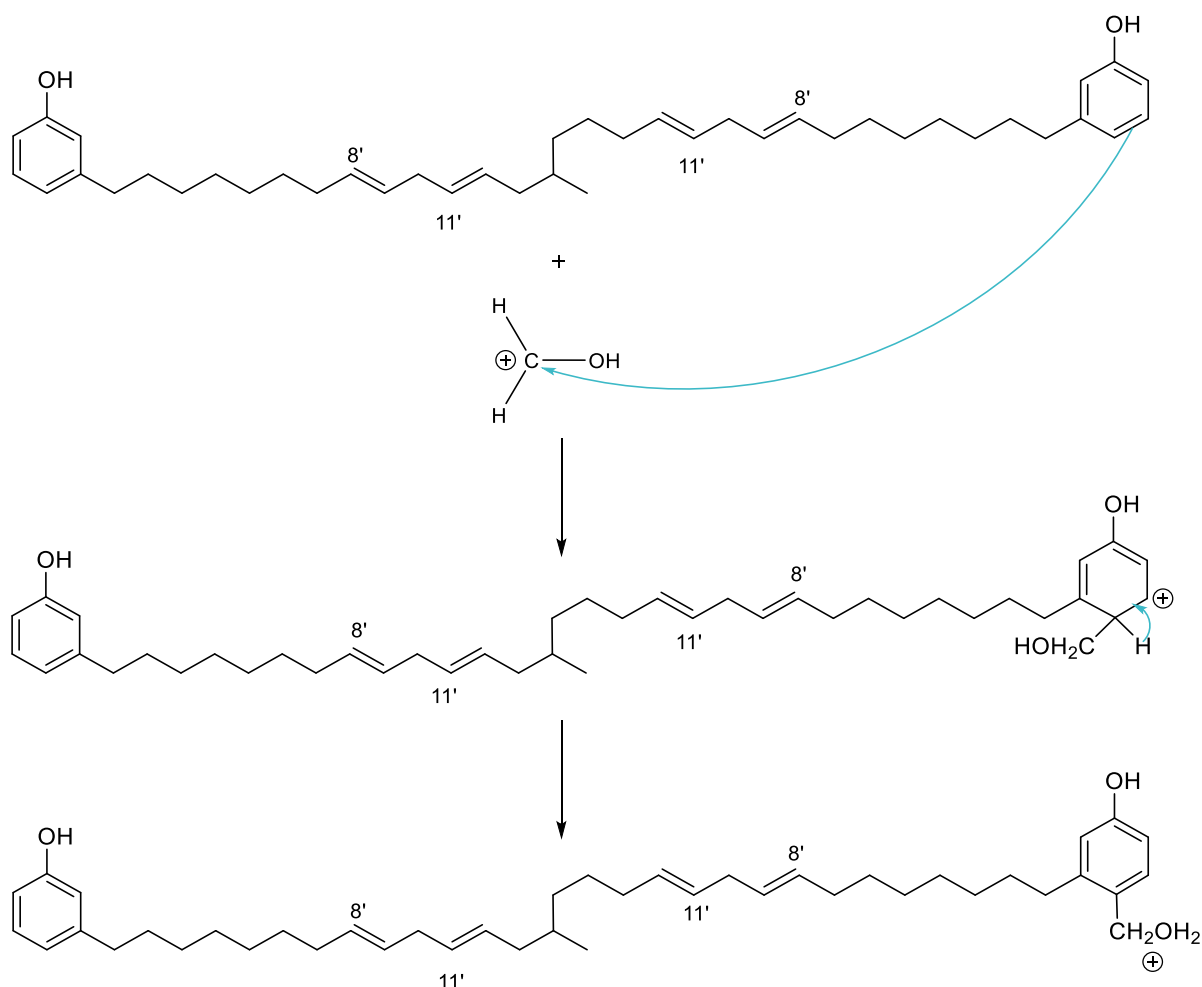


Figura 2.16 - Adição do formaldeído ao núcleo fenólico. Segundo passo do mecanismo reacional (Reação SE_{AR})

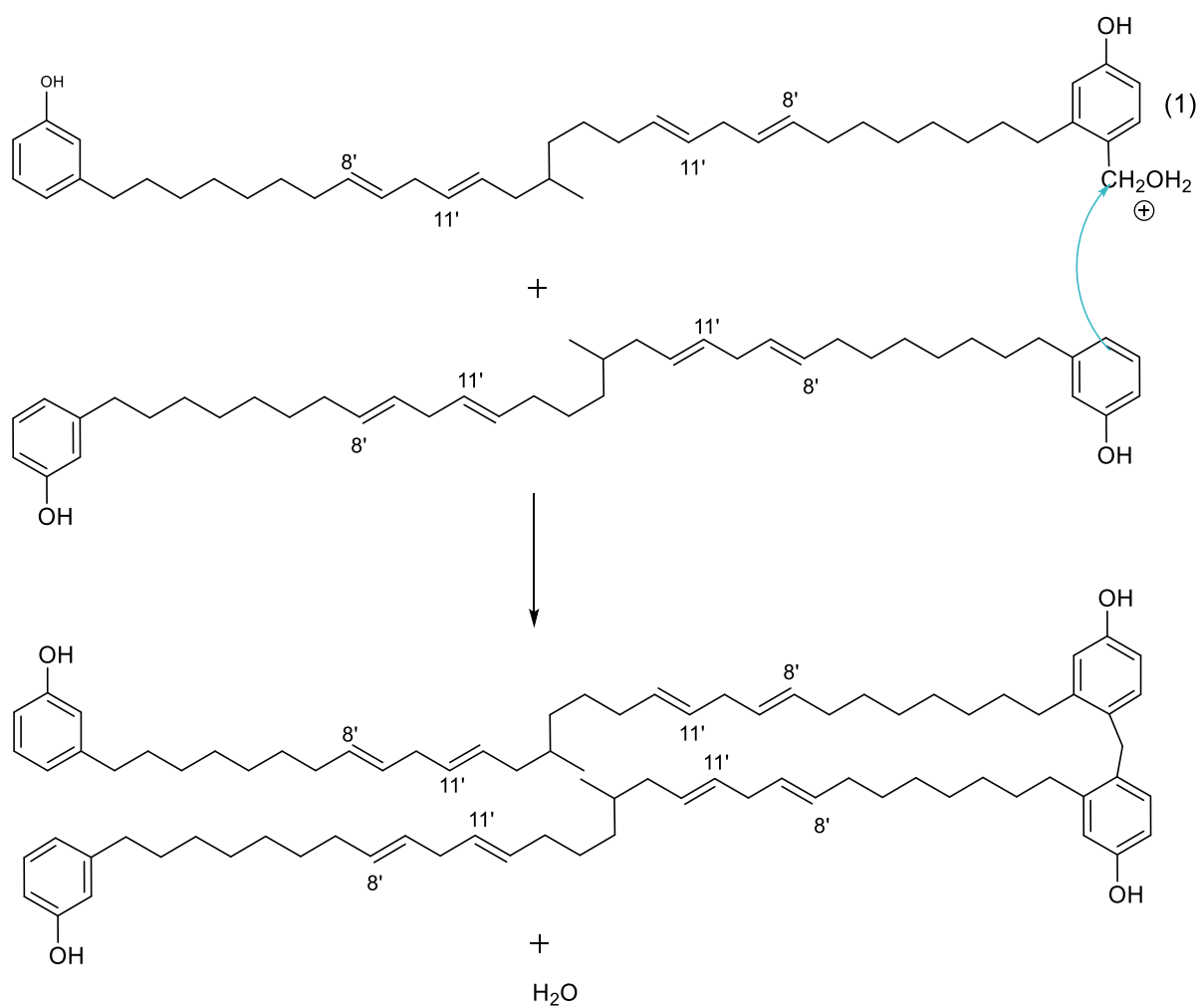


Figura 2.17 - SE_{AR} do carbocátion **(1)** no núcleo fenólico. Terceiro passo do mecanismo reacional

- Furfural:

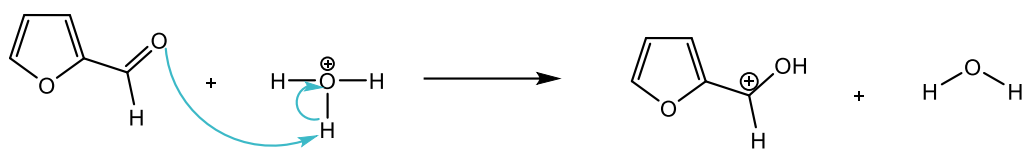


Figura 2.18 - Ativação do furfural. Primeiro passo do mecanismo reacional

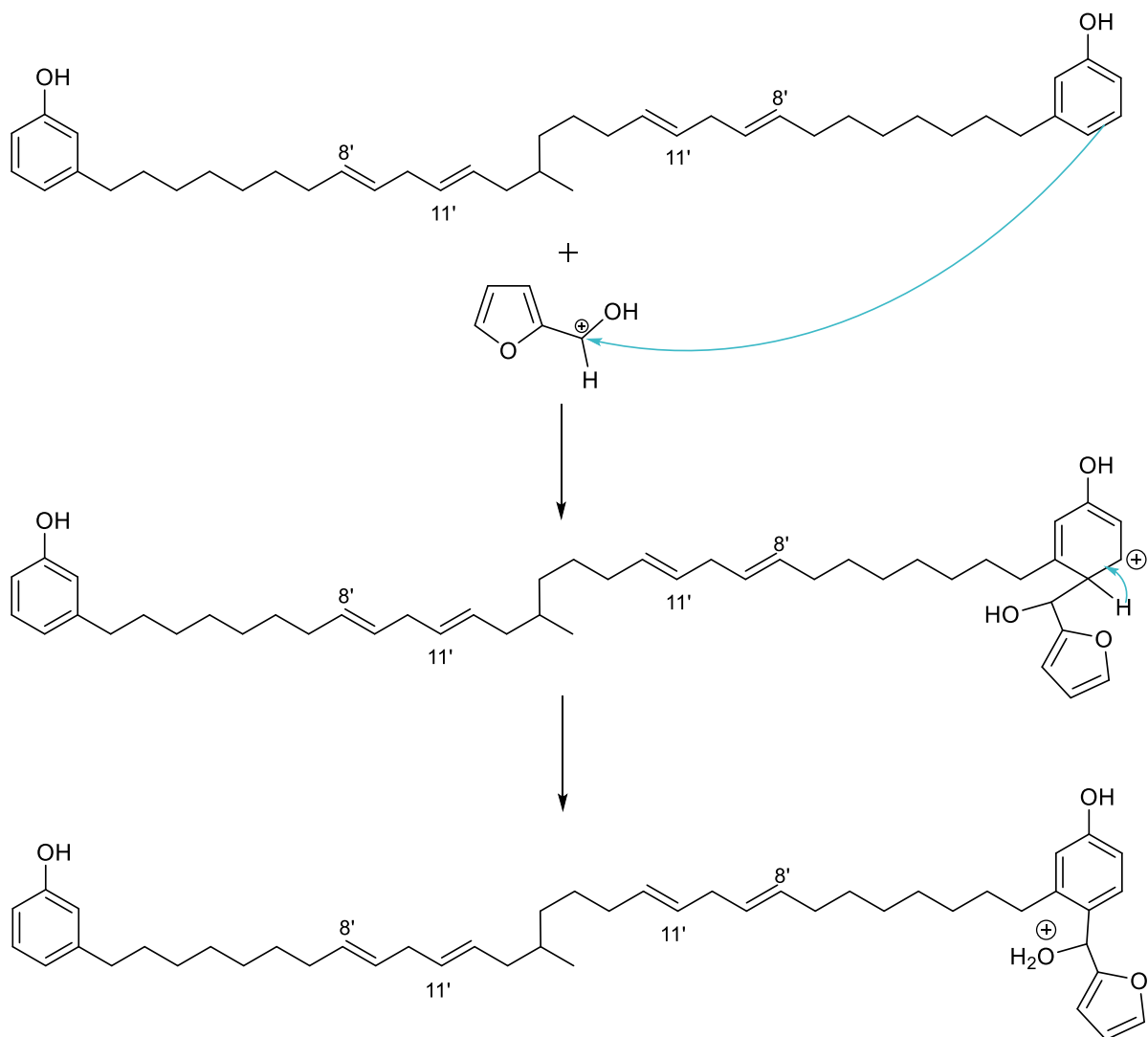


Figura 2.19 - Adição do furfural ao núcleo fenólico. Segundo passo do mecanismo reacional

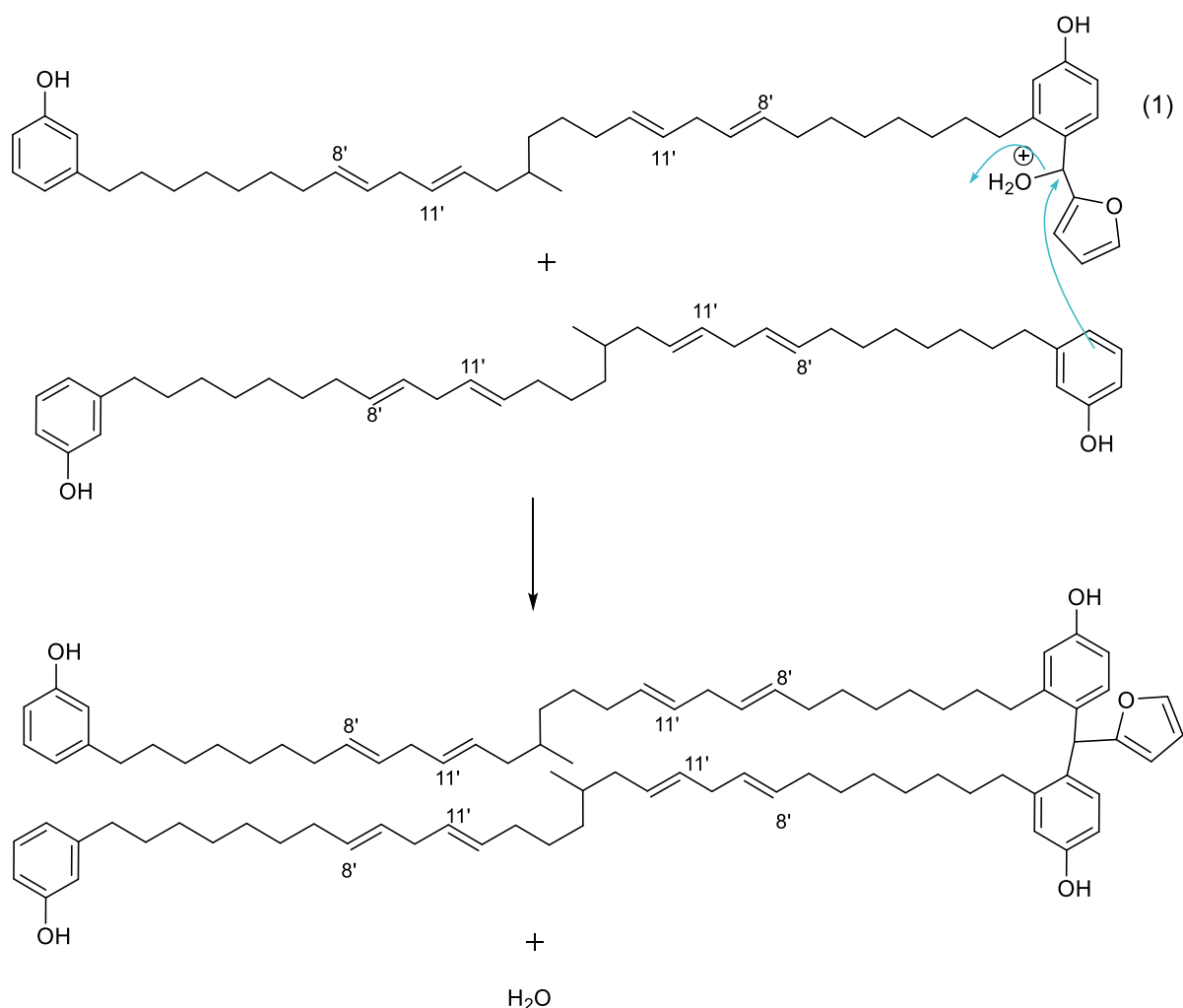


Figura 2.20 - SE_{AR} do carbocatião (1) no núcleo fenólico. Terceiro passo do mecanismo reacional

Após a obtenção do pó através da moagem da resina fenólica, o procedimento no laboratório de controlo de qualidade da Resibras é que este seja sujeito a análises como a percentagem de voláteis a 105 °C e 162 °C, a percentagem de extraíveis por acetona e os ensaios de estabilidade térmica de pó de resina fenólica. O expectável nos ensaios da percentagem de voláteis, era que a mesma fosse positiva, no entanto, em ensaios realizados *à priori* da presente dissertação, verificou-se o contrário em muitas amostras, isto significa que a amostra ganha massa invés de a perder. Inclusive, a partir dos ensaios de estabilidade térmica, também realizados *à priori* da presente dissertação, verificou-se o aumento da temperatura, associada a este ganho de massa na amostra. Deste modo, é possível afirmar que o composto é termicamente instável dado que a partir de certa temperatura este se decompõe e rearranja-se através de uma reação exotérmica.

Colocou-se então a hipótese de que este ganho de massa e libertação de calor ocorresse por oxidação do pó de resina fenólica - ganho de átomos de oxigénio - podendo acontecer em dois locais diferentes da molécula: nos **álcoois resultantes da adição ao formaldeído ligados ao anel aromático** (resíduos de formaldeído); e/ou nas **ligações duplas da cadeia lateral**, cujas reações estão expressas na **Figura 2.21** e **Figura 2.22** [26].

De modo a tentar contrariar as oxidações da cadeia alifática aprofundou-se a hipótese de proceder a hidrogenação, como será mencionado no **subcapítulo 2.2.4**.

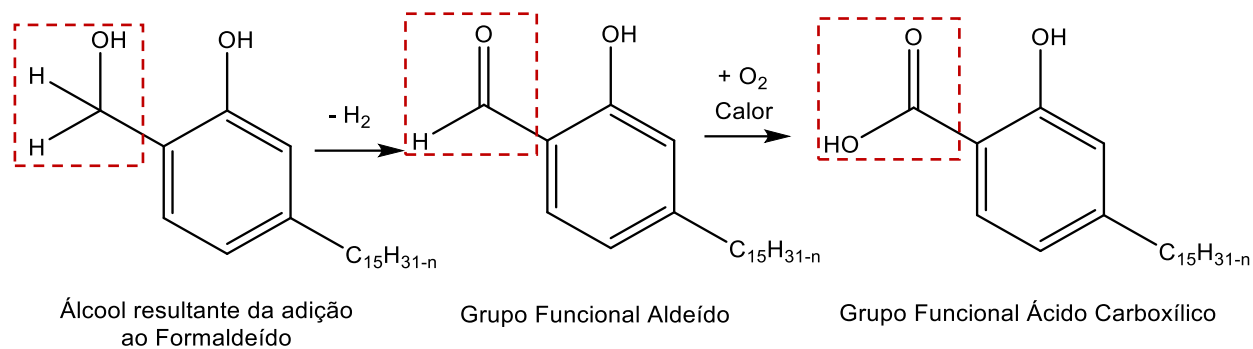


Figura 2.21 - Oxidação pelos álcoois resultantes da adição ao formaldeído ligados ao anel aromático

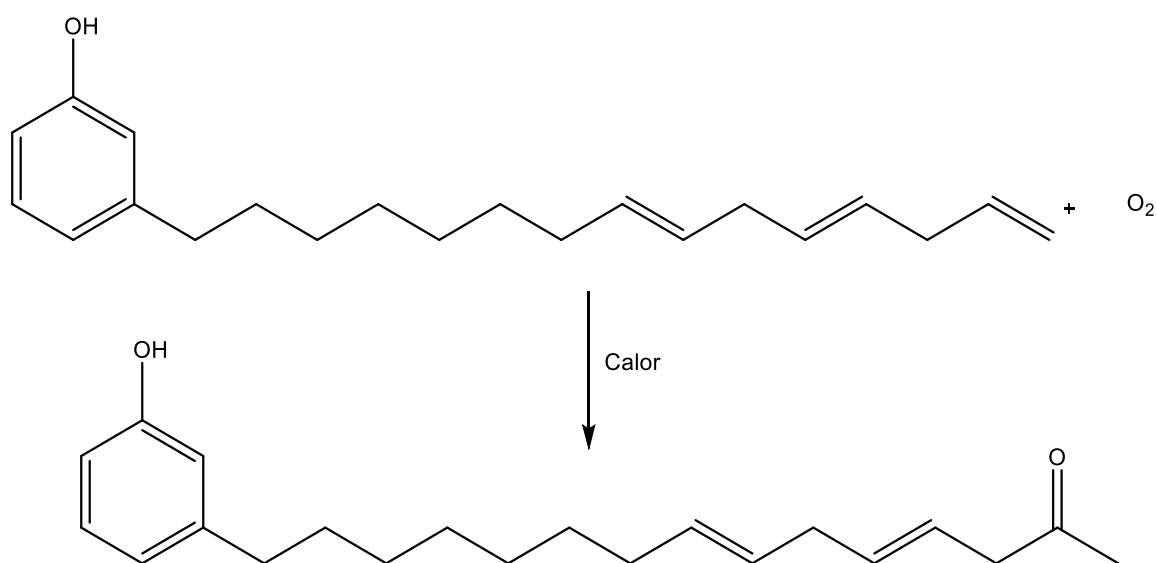


Figura 2.22 - Oxidação pela dupla terminal da cadeia lateral

2.2.4 Hidrogenação

A hidrogenação sempre foi utilizada em várias áreas da indústria como modo de estabilizar moléculas, mais especificamente na indústria de combustíveis, alimentar, farmacêutica e de materiais poliméricos, na qual se inclui o produto em estudo. Através da hidrogenação existe consumo de ligações duplas, que por natureza são muito reativas, assim obtém-se um produto final com menor reatividade e consequentemente mais estável.

Através do exemplo encontrado na literatura da hidrogenação de ácidos gordos, pode-se retirar que, pela semelhança da molécula com a cadeia lateral de CNSL, seria possível proceder à mesma reação com intenção de obter melhores resultados de estabilidade térmica para os pós de resinas fenólicas (**Figura 2.23**) [27].

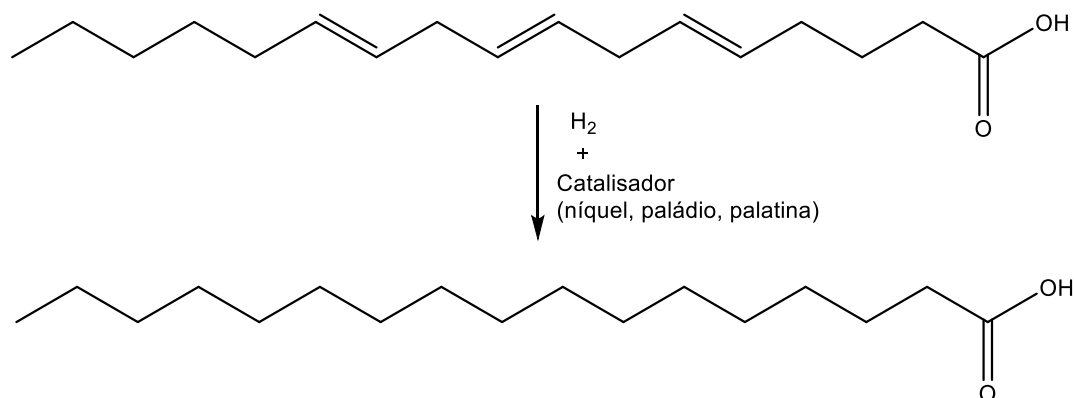


Figura 2.23 - Reação de hidrogenação de ácidos gordos

Em literatura sobre o CNSL encontrou-se também a reação de hidrogenação da molécula de cardanol, expressa na **Figura 2.24** [2] [28].

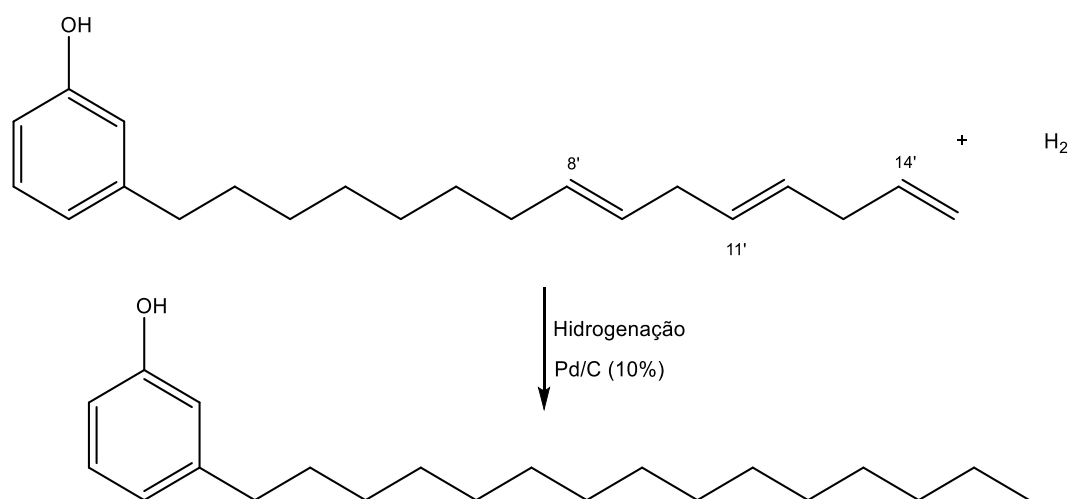


Figura 2.24 - Reação de hidrogenação da molécula de CNSL

3 Métodos de Fabrico e de Análise

3.1 Fabrico de Polímero de CNSL

Num balão de 5 litros é colocada a quantidade de CNSL a polimerizar, aproximadamente 5 kg, com a solução aquosa a 50% de ácido sulfúrico – adicionado numa percentagem de 2,9% em relação à quantidade total de polímero de CNSL a produzir. Na **Figura 3.1** está demonstrada a montagem do equipamento utilizado para a produção de polímero de CNSL.



*Figura 3.1 - Montagem para a polimerização de CNSL com ácido sulfúrico
(Laboratório Resibras)*

O reator é aquecido até por volta dos 105°C, de modo a proporcionar um aumento de temperatura gradual que permita a evaporação e condensação dos voláteis. Após a evaporação dos voláteis, aquece-se o reator até à temperatura de polimerização entre 140 e 160°C.

Enquanto se aquece o reator mede-se a viscosidade de Cone e Prato a 75°C de 30 em 30 minutos, e de 15 em 15 minutos quando se encontrar perto da viscosidade de corte. A viscosidade de corte é a viscosidade à qual se retira o aquecimento, deixando o polímero arrefecer, enquanto este arrefece a viscosidade continua a aumentar.

Para a produção de polímero de CNSL com viscosidade de geometria de Cilindro Coaxial de 18 000cP a 25°C considerou-se uma viscosidade de geometria de Cone e Prato de corte de 3,5P a 75°C e para o polímero de CNSL com 40 000cP a viscosidade de geometria de Cone e Prato de corte considerada foi de 6,4P a 75°C. Estes valores de viscosidade de corte foram obtidos através de estudos realizados *à priori* da realização da presente dissertação e são uma aproximação para a viscosidade final de geometria de Cilindro Coaxial pretendida e são considerados uma aproximação do valor de viscosidade pretendida.

As produções dos diferentes tipos de polímero fizeram uso de:

- Balão de 5 litros
- Condensador
- Ampola de Condensados
- Agitador metálico
- Motor Elétrico
- Sonda
- Manta de Aquecimento
- Elevador

3.2 Hidrogenação de CNSL e Polímero de CNSL

O processo de hidrogenação de CNSL e de polímero de CNSL - com viscosidade de 18 000cP - é igual, só diferindo na facilidade de manipulação, pois o polímero é mais viscoso. Este procedimento tem por objetivo a redução das ligações duplas das cadeias laterais das moléculas de cardanol.

Num frasco de hidrogenação de 500 mL são colocados cerca de 35g de CNSL ou polímero de CNSL com 35g de etanol (99,8% de pureza), que é utilizado como solvente, e de seguida são adicionadas 350 mg de catalisados de paládio em carvão a 10%. O frasco é colocado no hidrogenador (**Figura 3.2**), selado e através de três ciclos de hidrogénio a 3 bar, é retirado todo o ar presente no sistema. De seguida, o frasco é recarregado com hidrogénio (3 bar) e o sistema é posto a agitar até que o hidrogénio seja completamente consumido. Por fim, repetir o processo de adição de hidrogénio (3 bar) – o tempo total de consumo de hidrogénio a 3 bar é de aproximadamente 40 minutos.

Após a hidrogenação o frasco com a mistura é removido do hidrogenador, a mistura é filtrada a vácuo para retirar o catalisador e o etanol presente é removido por evaporação a pressão reduzida.



*Figura 3.2 - Montagem do hidrogenador
(Laboratório FCT NOVA)*

3.2.1 Fabrico de Polímero de CNSL Hidrogenado

Para a polimerização do CNSL hidrogenado foi usado um processo de produção semelhante ao descrito no **subcapítulo anterior**. Num balão de 1 litro (**Figura 3.3**) são colocados o CNSL hidrogenado e o ácido sulfúrico, novamente numa solução aquosa a 50%, nas mesmas proporções e é provocado um aquecimento como o descrito anteriormente. Neste tipo de polimerização só se produziu polímero de CNSL com 18 000cP a 25°C.



*Figura 3.3 - Montagem para a polimerização de CNSL hidrogenado com ácido sulfúrico
(Laboratório Resibras)*

A produção de polímero de CNSL hidrogenado fez uso de:

- Reator de vidro de 1L litro
- Condensador
- Ampola de Condensados
- Agitador metálico
- Motor Elétrico
- Sonda
- Manta de Aquecimento
- Elevador

3.3 Fabrico de Resinas Fenólicas

Para o fabrico de todas as formulações de resinas fenólicas, o procedimento aplicado foi o mesmo só alterando as matérias-primas, as suas quantidades e as temperaturas de reação. Primeiramente são colocadas as matérias-primas nas respetivas quantidades num copo de papel, começando sempre pelo polímero de CNSL ou pelo CNSL (caso seja o caso), seguido pelas restantes, adicionando-se primeiro as que se encontram no estado líquido e por fim as sólidas. Em seguida, as matérias-primas são agitadas, através de uma roda dentada segurada por um pequeno motor elétrico, obtendo-se um fluído homogéneo e coloca-se o mesmo numa forma de alumínio para que seja levado à estufa à temperatura de reação. As matérias-primas principais utilizadas além do CNSL são o paraformaldeído em pó (97% de pureza), furfural, PTSA e NaOH (40% aq.).

Após o fim da reação – cerca de 5 horas a contar a partir do momento que a estufa atinge a temperatura de reação – a estufa é desligada e deixada a arrefecer para de seguida se proceder à moagem da *tablete* de resina fenólica (**Figura 3.4**). Caso a resina não fique sólida considera-se que esta não reagiu e geralmente não é possível triturar-la e consequentemente analisá-la.



Figura 3.4 - Aspeto normal de uma tablete de resina fenólica antes do processo de moagem

3.4 Métodos de Análise

3.4.1 Medição da Viscosidade

3.4.1.1 Viscosímetro Rotacional com geometria de Cone e Prato

A viscosidade de Cone e Prato é utilizada para medir a viscosidade dinâmica de dispersão que um certo fluído tem a partir de um Cone e uma Prato. Neste método é descrita a medição da viscosidade do CNSL durante a sua polimerização através de um viscosímetro rotacional de geometria de Cone e Prato, por ser um método rápido e preciso de obtenção do valor da viscosidade, permitindo assim acompanhar o aumento da mesma e consequentemente controlar a altura em que se retira a fonte de calor.

Antes da medição da viscosidade liga-se o aparelho e baixa-se a alavanca de modo que o Cone e a Prato estabilizem à temperatura a que se quer medir a viscosidade. Geralmente, medem-se as viscosidades neste aparelho a 50°C, 75°C e 100°C.

No aparelho (**Figura 3.5**) coloca-se, com a vareta, uma pequena gota da amostra e o cone é baixado de modo a ser possível proceder à leitura do valor da viscosidade do fluído. A viscosidade é medida em Poises.



Figura 3.5 – Viscosímetro rotacional com geometria de Cone e Prato
(Laboratório Resibras)

3.4.1.2 Viscosímetro Rotacional de Cilindro Coaxial

Através do viscosímetro de Cilindro Coaxial é medida a viscosidade dinâmica de um fluído, isto é, determinada a resistência que o mesmo faz na *spindle*, sendo que essa resistência se denomina de *torque*. Este tipo de viscosímetro é utilizado na confirmação da viscosidade final do polímero de CNSL após o seu arrefecimento e é medida em centiPoises a 25°C.

Em primeiro lugar, é colocado no adaptador o polímero de CNSL a analisar e uma vez cheio é mergulhada a *spindle* e a mesma é enroscada no rotor do viscosímetro. Espera-se que amostra fique à temperatura do banho e procede-se à leitura dos valores de viscosidade.

Para se proceder à leitura correta da viscosidade é necessário verificar que o *torque* se encontra entre os 60% e os 80%, como enuncia a norma, para isso ajusta-se a rotação até que se encontre nesse intervalo de valores. Na **Figura 3.6** encontra-se o aparelho para a medição da viscosidade de Cilindro Coaxial.



*Figura 3.6 - Viscosímetro de Cilindro Coaxial (ou de Brookfield)
(Laboratório Resibras)*

Este método é baseado na norma ISO 2555 – *Plastics - Resins in the liquid state or as emulsions or dispersions - Determination of apparent viscosity using a single cylinder type rotational viscometer method* [29].

3.4.2 Percentagem de Voláteis

3.4.2.1 Ensaio a 105°C

Este método tem por objetivo determinar a humidade presente na amostra de pó de resina fenólica submetida a determinadas condições de tempo e temperatura.

Em cadinhos de cerâmica secos são colocadas aproximadamente 2g de cada amostra de pó de resinas fenólicas a analisar em duplicado. Estes cadinhos são colocados num tabuleiro específico, como o demonstrado na **Figura 3.7**, e este é colocado na estufa que está estabilizada à temperatura de ensaio.

Após 1 hora os cadinhos são retirados e colocados a arrefecer num exsiccador. Quando arrefecidos são pesados e é calculada a percentagem de voláteis libertados através da **Equação 3.1**.

$$\%Voláteis a 105^{\circ}C = \frac{P2 - P3}{P1} \times 100$$

Equação 3.1 - Cálculo da percentagem de voláteis libertados a 105°C

P1 – Massa do cadinho (g)

P2 – Massa do cadinho mais amostra (g)

P3 – Massa do cadinho mais resíduo seco (g)

Por fim, é calculada a média das percentagens dos duplicados e se diferirem em mais de 0,2% entre si o ensaio deve ser repetido.



Figura 3.7 - Tabuleiro com cadinhos para ensaios de voláteis a 105°C ou 162°C
(Laboratório Resibras)

Este método é baseado na norma ASTM D 1259 - *Standard Test Methods for Nonvolatile Content of Resin Solutions* [30].

3.4.2.2 Ensaio a 162°C

Este método tem por objetivo determinar a perda de voláteis na amostra de pó de resina fenólica submetida a determinadas condições de tempo e temperatura.

Em cadinhos secos são colocadas aproximadamente 2g de cada amostra de pó de resina fenólica a analisar em duplicado. Estes cadinhos são colocados num tabuleiro específico, e este é colocado na estufa que está estabilizada à temperatura de ensaio.

Após 2 horas os cadinhos são retirados e colocados a arrefecer num exsiccador. Quando arrefecidos, são pesados e é calculada a percentagem de voláteis libertados através da **Equação 3.2**.

$$\%Voláteis a 162^{\circ}C = \frac{P2 - P3}{P1} \times 100$$

Equação 3.2 – Cálculo da percentagem de voláteis libertados a 162°C

P1 – Massa do cadinho (g)

P2 – Massa do cadinho mais amostra (g)

P3 – Massa do cadinho mais resíduo seco (g)

Por fim, é calculada a média das percentagens dos duplicados, se diferirem mais de 0,2% entre si o ensaio deve ser repetido.

Este método é baseado na norma ASTM D 1259 - *Standard Test Methods for Nonvolatile Content of Resin Solutions* [30].

3.4.2.3 Ensaio a várias temperaturas

Este método tem por objetivo a determinação percentual de voláteis a várias temperaturas de modo a obter uma curva que represente o comportamento térmico da amostra ao longo de várias temperaturas e durações. A preparação é igual à dos métodos anteriores, com o cuidado de secar as formas de alumínio às respectivas temperaturas de ensaios (**Figura 3.8**). Para cada amostra são efetuados dois ensaios com durações diferentes, de uma e duas horas, e são sempre colocados em duplicado.



*Figura 3.8 - Tabuleiro com formas de alumínio para curva de voláteis
(Laboratório Resibras)*

Após a duração do ensaio as formas são deixadas a arrefecer no exsiccador e é calculada a percentagem de voláteis após a sua pesagem pela **Equação 3.3**.

$$\%Voláteis a x^{\circ}C = \frac{P2 - P3}{P1} \times 100$$

Equação 3.3 - Cálculo da percentagem de voláteis libertados a x°C

P1 – Massa do cadinho (g)

P2 – Massa do cadinho mais amostra (g)

P3 – Massa do cadinho mais resíduo seco (g)

Por fim, calcula-se a média das percentagens das duas amostras e se diferirem em mais de 0,2% entre si o ensaio deve ser repetido.

As temperaturas a que se realizaram os ensaios foram, 70°C, 90°C, 105°C, 120°C, 140°C, 160°C, 180°C.

3.4.3 Determinação da Estabilidade Térmica do pó de Resina Fenólica

Este método permite concluir sobre a estabilidade térmica de um pó de resina fenólica, através de uma série de ensaios com diferentes cestos, quantidades de pó de resina fenólica e temperaturas de estufa. Esta análise segue uma série ensaios, expressos na **Tabela 3.1**, e se o pó de resina fenólica reprovar num ensaio não é elegível para os seguintes.

Para o pó de resina fenólica reprovar, a temperatura atingida por este tem de ser pelo menos 60°C acima da temperatura de ensaio ou a sua temperatura tem de chegar a 190°C. No caso de o pó

de resina fenólica chegar a 190°C é necessário introduzir azoto no interior da estufa para este não entrar em autoignição. Esta temperatura é de segurança para garantir que o pó não arde.

Tabela 3.1 - Ensaios possíveis para a determinação da estabilidade térmica

Ensaio	Cestos	Quantidade	Temperatura da Estufa
1	C+C*+E	50g	140°C
2	D*+E*+E	540g	100°C
3	D*+E*+E	540g	120°C
4	D*+E*+E	540g	140°C

Os tamanhos dos cestos utilizados nos ensaios de estabilidade térmica estão expressos na **Tabela 3.2**.

Tabela 3.2 - Tamanhos dos cestos utilizados nos ensaios de estabilidade térmica

Cesto	Aresta da Base (mm)	Altura (mm)
C	6	3,5
C*	7,5	4,5
D*	10	10
E*	12	12
E	15	7

No início desta análise coloca-se os três cestos a utilizar uns dentro dos outros e no cesto mais pequeno coloca-se a quantidade de amostra necessária ao ensaio em questão. Em seguida, os cestos são colocados na estufa com o termopar no meio da amostra (**Figura 3.9** e **Figura 3.10**), este é ligado ao aparelho que procederá ao registo da temperatura em função do tempo decorrido. Através do registo da temperatura em função do tempo será possível tirar conclusões sobre o comportamento da resina fenólica, que será discutido no **capítulo 4**.



*Figura 3.9 - Montagem do ensaio de estabilidade térmica (com porta aberta)
(Laboratório Resibras)*



*Figura 3.10 - Montagem do ensaio de estabilidade térmica (com porta fechada)
(Laboratório Resibras)*

Este método é baseado no ADR Acordo Europeu Relativo ao Transporte Internacional de Mercadorias Perigosas por Estrada.

3.4.4 Percentagem de Extraíveis por Acetona

Com este método pretende-se determinar a percentagem de material extraível por acetona no pó de resina fenólica, através de uma extração sólido-líquido através de um soxhlet. Para este método é necessário secar os balões de fundo redondo a cerca de $105^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ e nestes é colocado 210mL de acetona após o seu arrefecimento. Em papéis de filtro devidamente dobrados coloca-se cerca de 2g da amostra de pó de resina fenólica a analisar e os mesmos são fechados e colocados dentro de cartuxos de extração. É feita a montagem (**Figura 3.11**) e o ensaio decorre durante cerca de 5 horas.



*Figura 3.11 - Montagem para o ensaio de percentagem de extraíveis por acetona
(Laboratório Resibras)*

Após as 5 horas retira-se os cartuxos e evapora-se a acetona até ficar cerca de 1/3 do seu volume no balão e evaporar o que resta durante 1 hora a 105°C na estufa.

Após a evaporação da acetona coloca-se os balões no exsicador a arrefecer e por fim são pesados e procede-se ao cálculo da percentagem de extraíveis (**Equação 3.4**).

$$\%Extraíveis\ por\ Acetona = \frac{P3 - P1}{P2} \times 100$$

Equação 3.4 - Cálculo da percentagem dos extraíveis por Acetona

P1 – Massa do balão (g)

P2 – Massa de amostra (g)

P3 – Massa do balão + Extrato (g)

3.4.5 Determinação do pH de CNSL e Polímero de CNSL

Este método tem por objetivo a determinação do pH de CNSL e dos seus polímeros. Em dois copos de plástico é colocado o mesmo volume de água destilada e de CNSL ou polímero de CNSL (**Figura 3.12**). De seguida a água é colocada no copo de CNSL ou polímero de CNSL, com uma vareta mistura-se e deixa-se repousar de modo que as duas fases se separem.

Uma vez separadas decanta-se a água para o seu copo original e através de um aparelho de medição de pH faz-se a sua leitura.



*Figura 3.12 - Preparação para a medição do pH de CNSL e polímero de CNSL
(Laboratório Resibras)*

3.4.6 Gel Time a 150°C

Através deste método é possível saber qual o tempo de cura de uma resina, concluindo-se assim sobre a sua reatividade. As formulações de *gel time* possíveis:

1. 10g de polímero de CNSL com $\mu=40\ 000\text{cP}$ com 0,8g de hexamina
2. 10g de polímero de CNSL com $\mu=18\ 000\text{cP}$ com 0,8g de hexamina
3. 10g de polímero de CNSL com $\mu=18\ 000\text{cP}$ com 2g de furfural
4. 10g de polímero de CNSL com $\mu=18\ 000\text{cP}$ com 2g de furfural e 0,04g PTSA
5. 10g de polímero de CNSL com $\mu=18\ 000\text{cP}$ neutralizado com 2g de furfural
6. 10g de polímero de CNSL com $\mu=18\ 000\text{cP}$ neutralizado com 2g de furfural e 0,04g PTSA.

A hexamina é utilizada no ensaio 1 e 2 como fonte indireta de formaldeído.

Antes do início deste método coloca-se numa placa térmica um gobelet de vidro com óleo com agitação magnética e este será aquecido até uma temperatura de 150°C (**Figura 3.13**).

Para um tubo de ensaio é pesada a amostra de polímero de CNSL a utilizar, aproximadamente 10g. Para as diferentes formulações procedeu-se de maneira diferente para obter o *gel time*.

- **Procedimento para as formulações 1 e 2:**

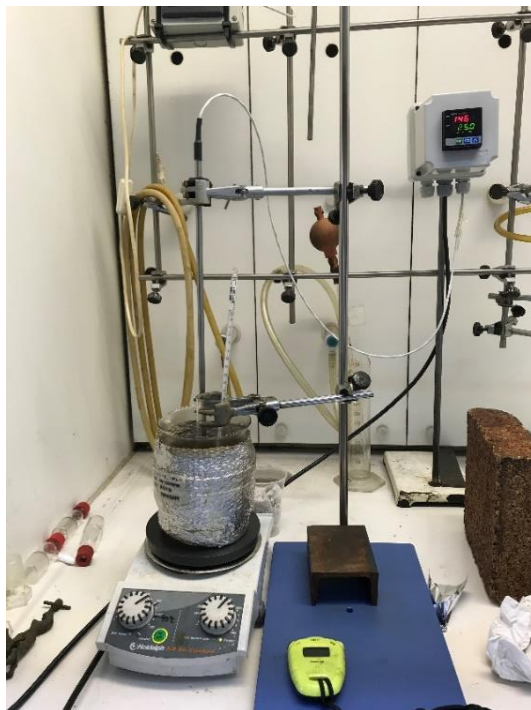
O tubo de ensaio com o polímero de CNSL é mergulhado no banho de óleo e permanece no mesmo até que a sua temperatura estabilize nos 150°C, ao mesmo tempo o polímero é misturado com o termómetro.

Entretanto é pesada a hexamina necessária e quando o polímero de CNSL estiver à temperatura pretendida a hexamina é vertida no seu interior e é ligado o cronómetro para proceder ao controlo do tempo enquanto se agita a amostra. O tempo é parado quando a amostra começar a demonstrar um comportamento elástico e regista-se o *gel time*.

- **Procedimento para as formulações de 3 a 6:**

Num tubo de ensaio é colocada a quantidade de polímero de CNSL a utilizar e este é colocado na estufa durante 30 minutos para que a sua temperatura estabilize. Entretanto são pesadas as quantidades de furfural e PTSA (caso seja necessário).

O tubo de ensaio é retirado da estufa, misturado com os restantes compostos e por fim é colocado no banho de óleo. Assim que se coloca o tubo no banho o cronómetro é ligado e tal como no procedimento anterior, o tempo é parado quando a amostra começar a demonstrar comportamentos elásticos.



*Figura 3.13 - Montagem para gel time a 150°C
(Laboratório Resibras)*

3.4.7 NMR de protão

Através da aplicação deste método é possível obter um espectro que através da interpretação do mesmo é possível concluir sobre a composição da matéria em estudo, pois o integral dos sinais obtidos corresponde à quantidade de protões existentes na mesma.

Num frasco é colocada uma pequena quantidade da amostra a analisar juntamente com cerca de 2 mL do solvente deuterado, normalmente clorofórmio deuterado.

A amostra diluída é colocada num tubo utilizado especificamente para ^1H NMR com a ajuda de uma pipeta e é tapado. O tubo será eventualmente analisado no aparelho NMR e o seu espectro será obtido e analisado.

3.4.8 Análise por Infravermelhos em pastilhas de KBr dos Pós de Resinas Fenólicas

Através deste método é obtido o espectro de infravermelho do composto em estudo e, através do mesmo, é possível ter uma noção de que composto se trata a nível molecular, também é possível concluir se houve alterações no composto em estudo.

Para a aplicação deste método é necessária uma pequena amostra de pó de resina fenólica em estudo e KBr. Num almofariz de ágata é colocado o KBr com a pequena amostra de pó de resina fenólica e estes são moídos até se tornarem num pó fino. Quando o pó estiver fino a mistura é colocada na forma para fazer uma pastilha e é levada à prensa de modo a compactar. Por fim a pastilha é retirada da prensa e do seu molde e é colocada no aparelho (**Figura 3.14**) para que seja analisada e se obtenha o espectro de infravermelho.



*Figura 3.14 - Aparelho de Infravermelhos com módulo para KBr
(Laboratório FCT NOVA)*

4 Apresentação e Discussão dos Resultados

4.1 Caracterização de CNSL

Para analisar o CNSL em estudo, e avaliar a sua composição procedeu-se à aquisição de espectros de ^1H NMR, medição de pH e da viscosidade de Cilindro Coaxial, como descrito ao longo do capítulo 3.

Através de ^1H NMR é possível concluir que a presença de ácido anacárdico, cardol e 2-metil cardol no CNSL analisado é vestigial uma vez que os sinais dos seus anéis aromáticos não são detetáveis, e é ainda possível concluir sobre as insaturações das cadeias laterais predominantes (**Figura 2.11**). Na **Figura 4.1** encontra-se o espectro de ^1H NMR do óleo de CNSL utilizado ao longo da dissertação em clorofórmio deuterado. Este óleo tem proveniência do Brasil.

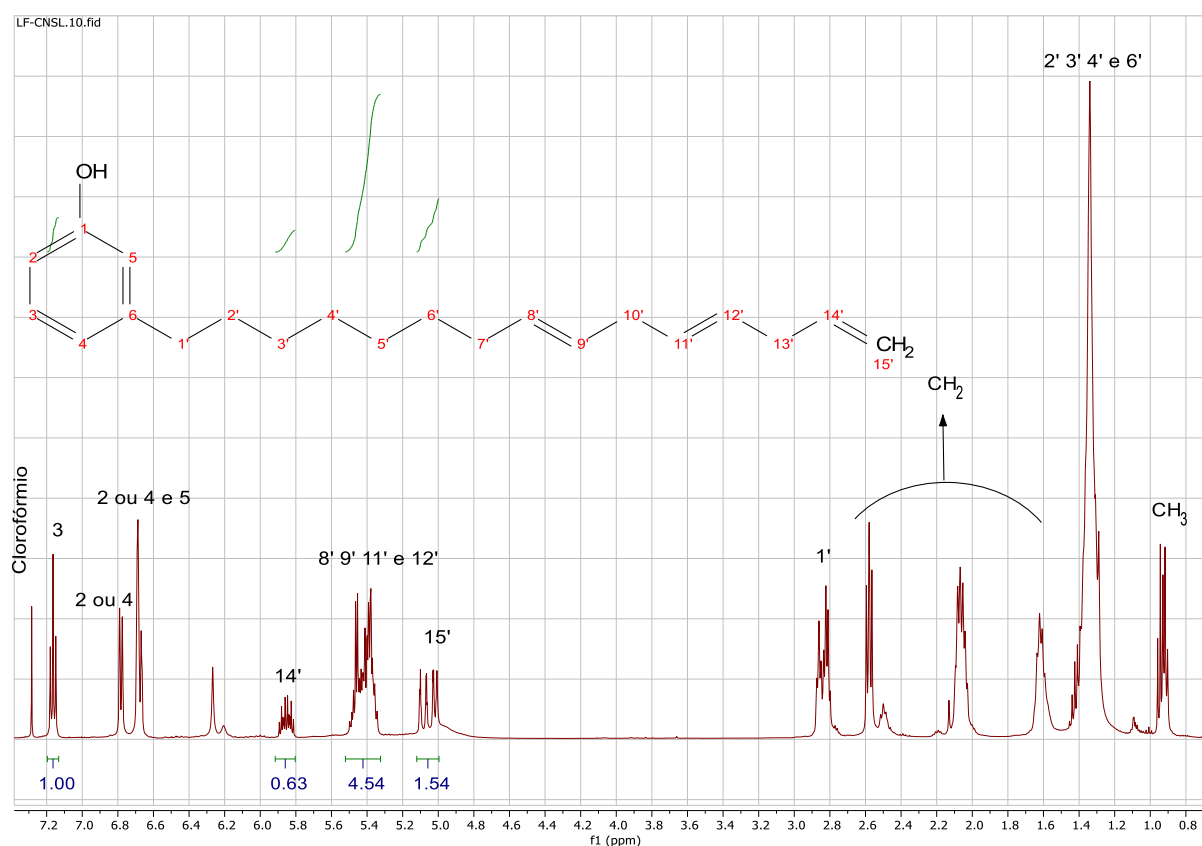


Figura 4.1 - Espectro de ^1H NMR CNSL utilizado nos ensaios

Cada sinal de ^1H NMR observado na **Figura 4.1** corresponde a um ambiente químico diferente em que um protão se pode encontrar na molécula. O primeiro sinal observado à esquerda, é correspondente aos átomos de hidrogénio residuais presentes no solvente utilizado nesta análise, o clorofórmio deuterado, seguido por um triplicado que equivale ao único protão associado ao carbono designado com o número 3.

Os dois dupletos que se seguem correspondem a 3 protões, aos protões dos carbonos 2, 4 e 5 do anel aromático. O singlete observado de seguida deverá corresponder ao protão ligado ao átomo de oxigénio [18], [20], [23], [25], [31–35].

Os três multipletos que se seguem correspondem aos prótons das ligações duplas da cadeia lateral. Começa com o sinal do próton ligado ao carbono 14', seguido pelo sinal dos prótons que se encontram nas duplas centrais, pois como o ambiente destes quatro prótons é semelhante os seus sinais têm desvios químicos semelhantes. Por fim, encontra-se o sinal correspondente aos dois prótons do carbono 15' [18], [20], [23], [25], [31–35].

Os sinais a 6,0 ppm e 5,2 ppm atribuídos aos prótons das ligações duplas nos carbonos 14' e 15' só estão presentes quando existe a molécula com as três ligações duplas na cadeia lateral, caso contrário, estarão incluídos nos sinais de CH₂ e CH₃, respetivamente, a valores de desvio químico inferiores a 3 ppm.

Ao se saber qual a insaturação prevalente nas moléculas do óleo da casca da castanha de caju é possível ter uma ideia de qual será a reatividade do mesmo na polimerização por calor e ácido sulfúrico pois, como já foi referido no **capítulo 2.2.1**, a mais reativa é a que tem três ligações duplas na cadeia lateral (n = 3). Quanto maior a prevalência de moléculas com três insaturações na cadeia lateral, mais reativo será o óleo em questão.

Com isto em mente e por análise da **Figura 4.1**, percebe-se que a área abaixo de cada sinal corresponde à quantidade de prótons existentes, esta área é conhecida por comparação com o sinal de outro próton, sendo a área deste igual a 1. Por uma questão de conveniência é usual escolher o sinal que corresponde a um único próton e neste caso, um que se saiba estar presente em todas as configurações.

Escolheu-se o próton do carbono 3 do anel aromático para comparação - por este ser o único próton do anel aromático com o seu próprio sinal -, e efetuou-se o cálculo das áreas correspondentes aos prótons presentes nas ligações duplas (8', 9', 11', 12', 14' e 15'). Destes integrais obteve-se para o próton do carbono 14', **0,63**, e para os dois prótons do carbono 15', **1,54**.

Dado que 100% das moléculas têm um próton do carbono 3, esta percentagem corresponde a integral de 1, portanto o valor do integral do carbono 14', **0,63**, que corresponde a **63% das moléculas com três insaturações na cadeia lateral**. Mas como a ligação dupla não é só feita com este carbono a mesma conta é desenvolvida para o integral do carbono 15', $1,54/2 = 0,77$, correspondendo a **77% das moléculas com três insaturações na cadeia lateral**. Ou seja, entre **63% e 77%** das moléculas têm uma ligação dupla no carbono 14' ou seja três insaturações na cadeia lateral (**Figura 4.2**).

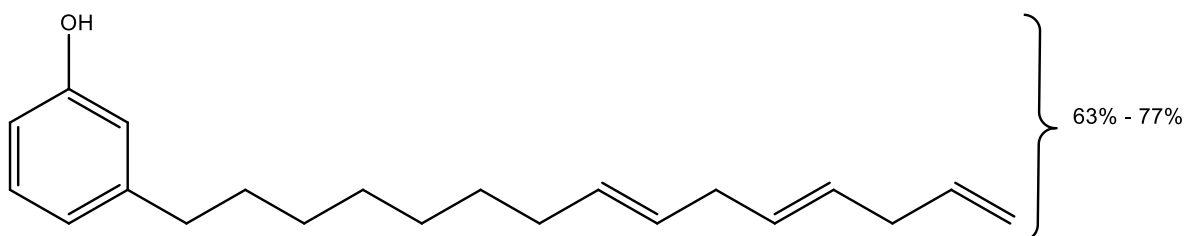


Figura 4.2 - Molécula de cardanol com cadeia lateral com três insaturações

Quanto aos carbonos 8', 9', 11' e 12' da cadeia lateral, os seus prótons são representados em conjunto no espectro de ^1H NMR, com integral de **4,54**. Por estarem representados em conjunto não é possível extrapolar as percentagens dos outros dois tipos de insaturações, mas é possível concluir qual a predominante.

Dado que de 63% a 77% dos prótons das ligações duplas da cadeia lateral, representados a 6,0 ppm e 5,2 ppm, pertencem às moléculas que têm três insaturações, esse valor tem de ser retirado para se saber qual o valor de integral pertencente aos outros dois tipos de insaturações, que têm no total **4** prótons.

Retira-se ao integral **4,54** a percentagem de prótons correspondentes às moléculas com três insaturações $4,54 - [(4H^+ \times 0,63) \vee (4H^+ \times 0,77)] \approx 2,0$. O integral pertencente às cadeias com uma e duas insaturações é de aproximadamente **2**. O que significa que existem aproximadamente **2** prótons para os dois tipos de insaturações da cadeia lateral.

Fazendo as contas pelas percentagens $4H^+ \times (1 - 0,63) = 1,48H^+ \vee 4H^+ \times (1 - 0,77) = 0,92H^+$, com estes valores conclui-se que existe excesso de integral de duplas, quando comparado com a quantidade de prótons ($2 > 1,48H^+ \vee 2 > 0,92H^+$) e por esse motivo o tipo predominante é o que tem duas insaturações, sendo que as moléculas estão representadas na **Figura 4.3**.

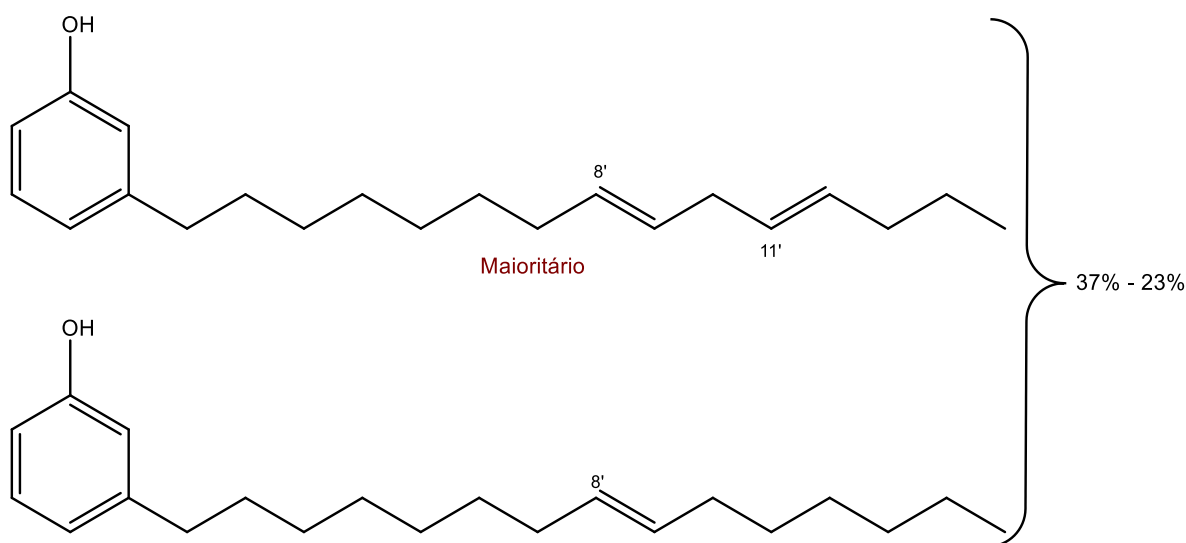
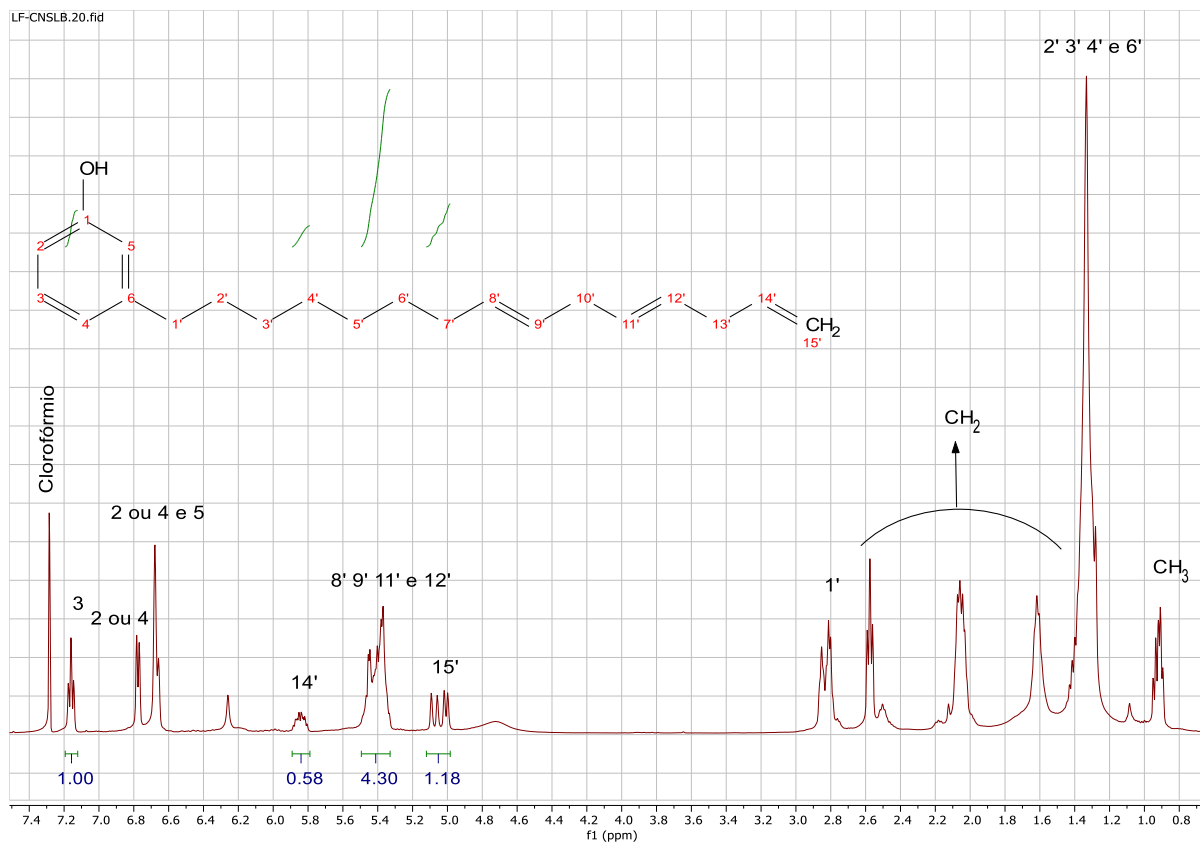
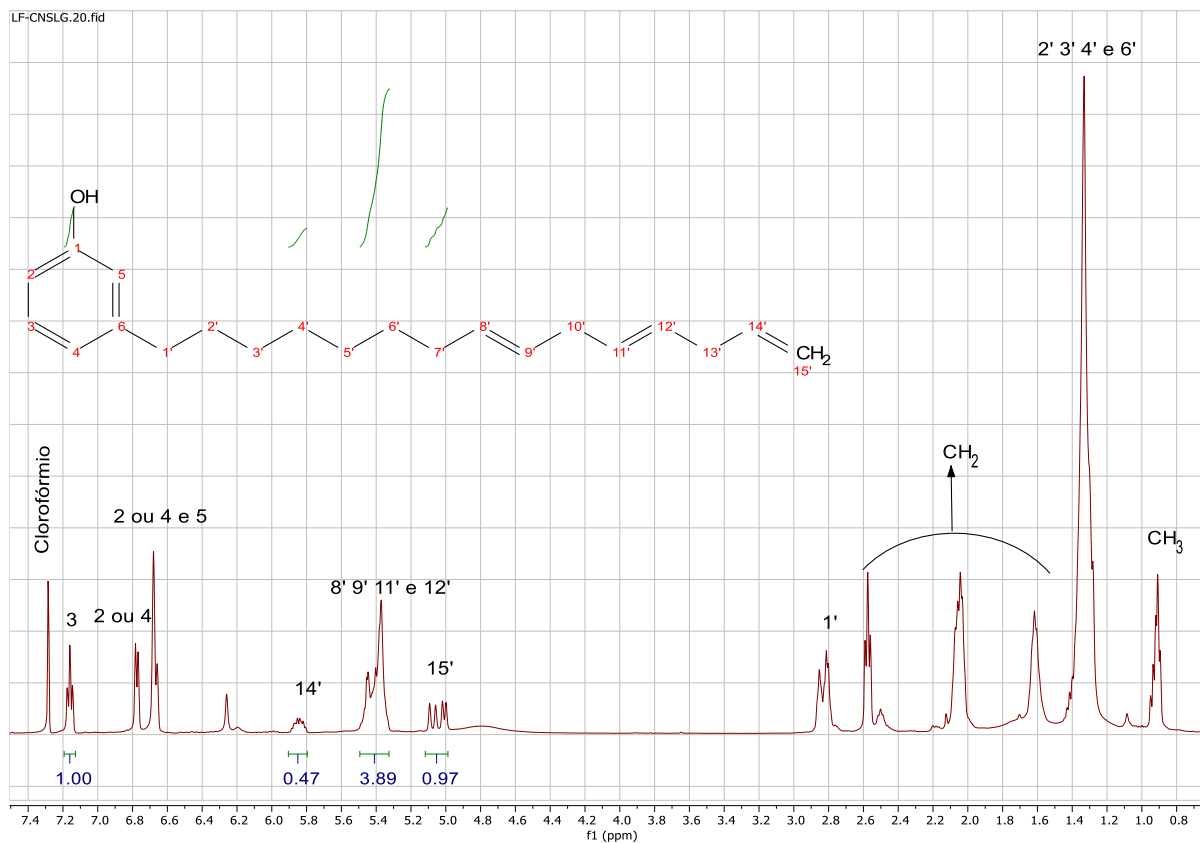


Figura 4.3 - Molécula de cardanol com cadeia lateral com duas e uma insaturações

Por uma questão de comparação e também por resultados adquiridos *à priori* da dissertação em questão, foi efetuada a análise por ^1H NMR de duas outras amostras de CNSL, uma com origem diferente da utilizada para o estudo e de outra com a mesma origem, da Guiné e do Brasil, respetivamente, apresentados na **Figura 4.4** e **Figura 4.5**.



Tendo sido verificado *à priori* da atual dissertação que o óleo da Guiné na fase de polimerização era mais lento a atingir a viscosidade pretendida quando comparado com outras amostras de óleo, esta diferença de reatividade fica justificada quando a análise dos ^1H NMR é feita.

O ^1H NMR do CNSL da Guiné, apresentado na **Figura 4.4** tem integrais menores para os prótons ligados aos carbonos 14' e 15', dando uma percentagem de apenas **47% a 48,5% das moléculas com 3 insaturações na cadeia lateral**. O segundo óleo do Brasil analisado apresenta percentagens mais próximas do óleo em estudo com **58% a 59% das moléculas com três insaturações**.

Ao analisar os valores obtidos nas percentagens dos prótons do carbono 14' e 15' da amostra da Guiné e o que foi referido no **subcapítulo 2.2.4**, conclui-se que o mesmo iria acontecer se se procedesse à hidrogenação do CNSL ou do seu polímero, as duplas da cadeia lateral seriam reduzidas e com estas a reatividade excessiva que se verifica nas amostras de pó de resina fenólica. Tendo isto como evidência, procedeu-se à hidrogenação da amostra de CNSL e do seu polímero.

Na **Tabela 4.1**, estão apresentados os pHs e viscosidades de Cilindro Coaxial dos óleos analisados. Através desta tabela pode-se concluir que as diferenças de pH poderão estar relacionadas com quantidades diferentes dos constituintes, nomeadamente o pH mais baixo deverá corresponder a uma maior percentagem de ácido anacárdico. Relativamente às diferenças a nível de viscosidade, a uma maior a viscosidade de um óleo, estará associada uma maior quantidade de material polimerizado. Por este motivo o óleo do Brasil cujo espectro de ^1H -NMR é apresentado na **Figura 4.5** poderá ter um menor número de ligações duplas terminais e uma viscosidade superior ao óleo utilizado na dissertação, por a sua polimerização se ter iniciado espontaneamente.

Tabela 4.1 - Valores de pH e viscosidade de Cilindro Coaxial dos diferentes CNSL

CNSL	Guiné	Brasil	Utilizado nos ensaios (Brasil)
pH	8,8	9,2	9,5
Viscosidade de Cilindro Coaxial (cP)	226 cP	505 cP	254 cP

4.2 Polímero de CNSL

Foram produzidos em laboratório polímeros de CNSL para posterior fabrico de *tablete* de resina fenólica, e destes polímeros foi medida a viscosidade de Cone e Prato e viscosidade Cilindro Coaxial, os pHs e os *gel time*, expressos na **Tabela 4.2**. Também foram efetuadas as suas caracterizações por ^1H NMR, cujos espectros estão expressos na **Figura 4.6**, na **Figura 4.7** e na **Figura 4.10**. Fabricaram-se três polímeros de CNSL no total, dois com viscosidades diferentes, de CNSL não alterado, e um de polímero de CNSL hidrogenado.

Tabela 4.2 - Propriedades dos diferentes polímeros de CNSL produzidos

Designação do Polímero	B-168/21	B-059/21	B-058/21
Tipo de CNSL	Hidrogenado	Natural	Natural
Viscosidade de Cilindro Coaxial Pretendida (cP)	18 000	18 000	40 000
Viscosidade de Cilindro Coaxial Final (cP)	3 019	16 407	41 091
Viscosidade de Cone e Prato Final a 75°C (P)	1,09	4,15	7,61
pH	4,38	3,12	3,1
Gel Time com Hexamina	-	26"92	26"03

Como já foi referido, as viscosidades de corte são uma aproximação e nem sempre se obtém a viscosidade de geometria de Cilindro Coaxial final exatamente igual à pretendida, mas isso de um modo geral não altera as características do polímero de CNSL face ao seu comportamento na produção de resinas. Era expectável que os valores de pH dos diferentes polímeros fossem iguais dado que foram fabricados do mesmo CNSL e têm a mesma proporção de ácido sulfúrico para polimerização, o que se verifica.

Nos *gel time* esperava-se que os tempos não fossem muito distintos, e como assim se verifica não se encontrou evidências que as viscosidades finais do polímero pudessem influenciar a reatividade com aldeído o que é razoável uma vez que esta depende mais do padrão de substituição do anel aromático do que das ligações duplas presentes na cadeia lateral. No entanto, teria sido prudente realizar este ensaio em triplicado de modo a confirmar as elações retiradas.

Os *gel time* efetuados com furfural invés de hexamina estão apresentados no **Anexo A1**, com estes observa-se o que se tem afirmado ao longo da dissertação, os tempos de reação são muito superiores por o furfural ser muito menos reativo que o paraformaldeído. Sendo que a hexamina é a fonte de formaldeído neste método.

Os detalhes sobre a hidrogenação do polímero de CNSL hidrogenado serão explícitos no **subcapítulo seguinte 4.3**.

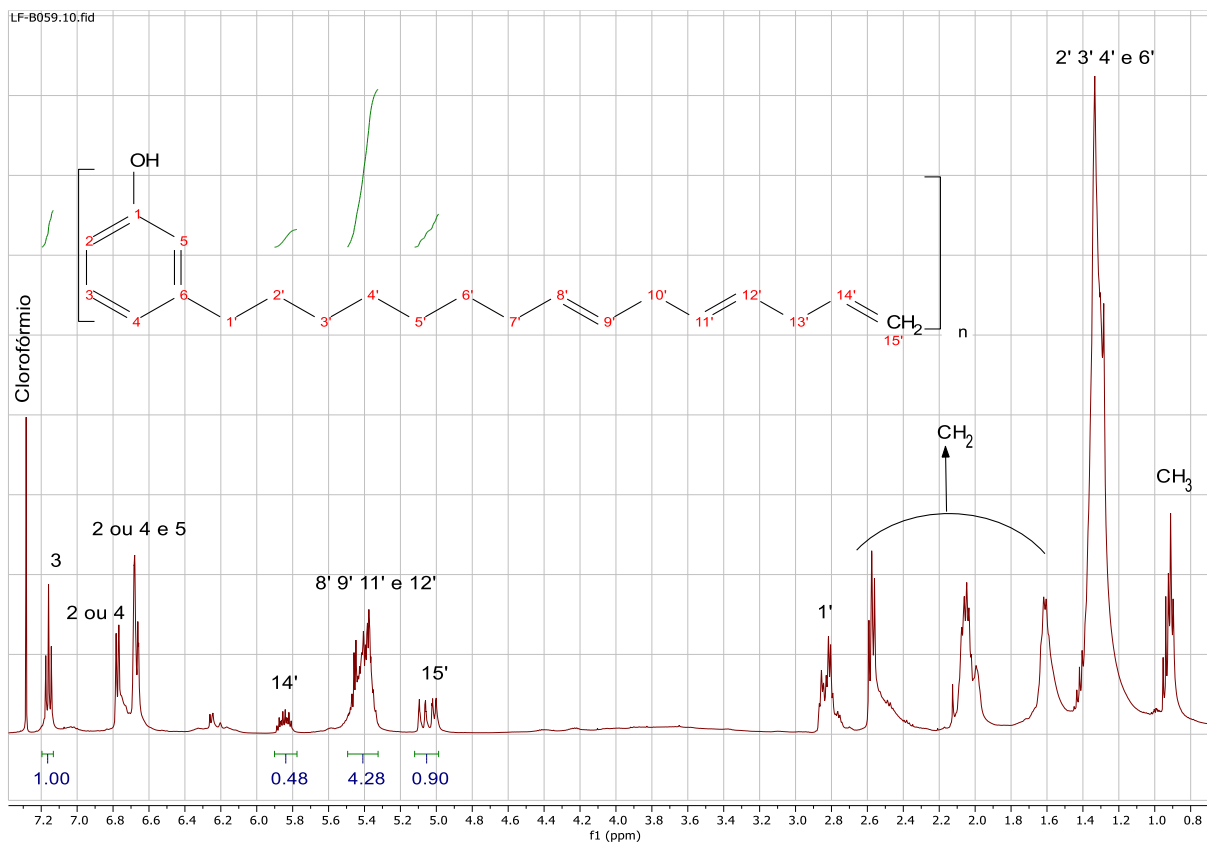


Figura 4.6 - Espectro de ^1H NMR do polímero de CNSL B-059/21, de viscosidade 18 000cP

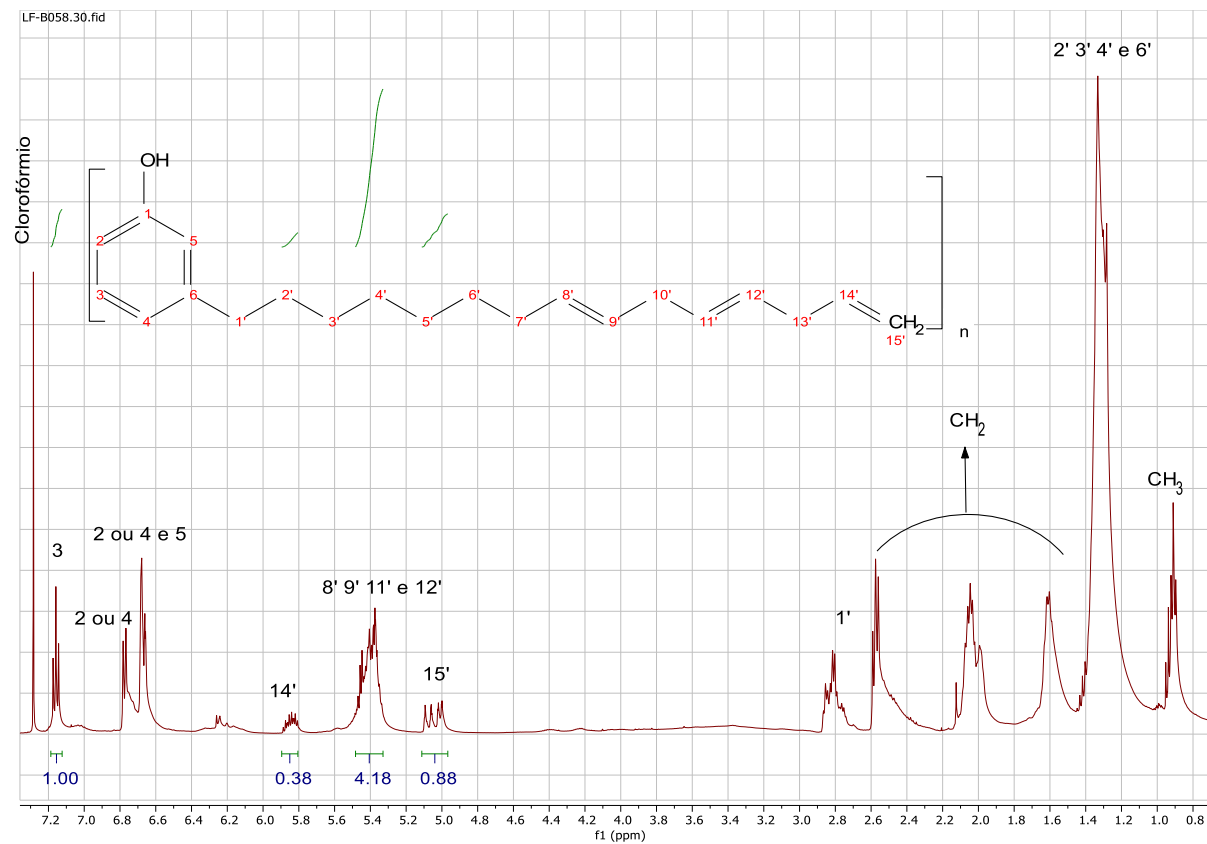


Figura 4.7 - Espectro de ^1H NMR do polímero de CNSL B-058/21, de viscosidade 40 000cP

Pela análise dos dois Espectros de ^1H NMR é possível observar que ambos os polímeros de CNSL têm redução de integral das duplas da cadeia lateral após a polimerização, em comparação com a **Figura 4.1**. No próton do carbono 14' observa-se uma redução de **0,63 para 0,48** no polímero B-159/21 e uma **redução para 0,38** no B-158/21. Verifica-se também que os valores de integral entre os dois polímeros de CNSL são diferentes, como seria expectável, por o B-058/21 ter uma viscosidade **2,5 vezes superior** à do B-059/21, tendo também um consumo de duplas superior.

4.3 Hidrogenação de CNSL e Polímero de CNSL

Para a aplicação da hidrogenação propôs-se que fosse feita ao CNSL e a um dos seus polímeros, nomeadamente o menos viscoso. Com a hidrogenação do CNSL pretende-se principalmente remover as ligações duplas do carbono 14' por completo e reduzir as duplas dos carbonos 8' e 11', deixando as moléculas com reatividade suficiente para que ainda se possa fazer a sua polimerização com ácido sulfúrico. Por outro lado, aquando da hidrogenação do polímero de CNSL pretende-se reduzir as ligações duplas ao máximo, pois já se obteve o grau de polimerização pretendido.

Após a repetição do procedimento de hidrogenação foram produzidas no total 308,82g de CNSL hidrogenado e 382,25g de polímero de CNSL hidrogenado. Após as suas produções as amostras foram analisadas através de ^1H NMR, representados na **Figura 4.8** e na **Figura 4.11**.

4.3.1 Hidrogenação de CNSL

Hidrogenou-se primeiramente o CNSL em estudo, para proceder à sua polimerização e ao fabrico de resina fenólica. Antes de se fazer a polimerização do CNSL com ácido sulfúrico analisou-se a amostra de óleo hidrogenado por ^1H NMR de modo a entender quantas ligações duplas permaneciam na cadeia lateral por molécula após a hidrogenação, o espectro está apresentado na **Figura 4.8**.

Pela análise de ^1H NMR, verifica-se que a ligação dupla do carbono 14' deixa de existir – evidenciado pelas circunferências a preto - e que o integral correspondente às ligações duplas dos carbonos 8' e 11' baixou de **4,54** para o valor de **2,9**. Sabendo que antes da hidrogenação existiam **2+2 protões** nas duas ligações duplas e que o integral do próton do carbono 3, de valor 1, corresponde a um próton, o integral dos protões das duplas centrais corresponderá a **2,9 protões**.

Assim conclui-se que existe cerca de $2,9/2 = 1,45$ **ligações duplas/molécula de cardanol**, ou seja, pouco mais de uma ligação dupla por molécula. Deste modo foi reduzida a reatividade deste óleo significativamente, sem lhe retirar a possibilidade de ser polimerizado.

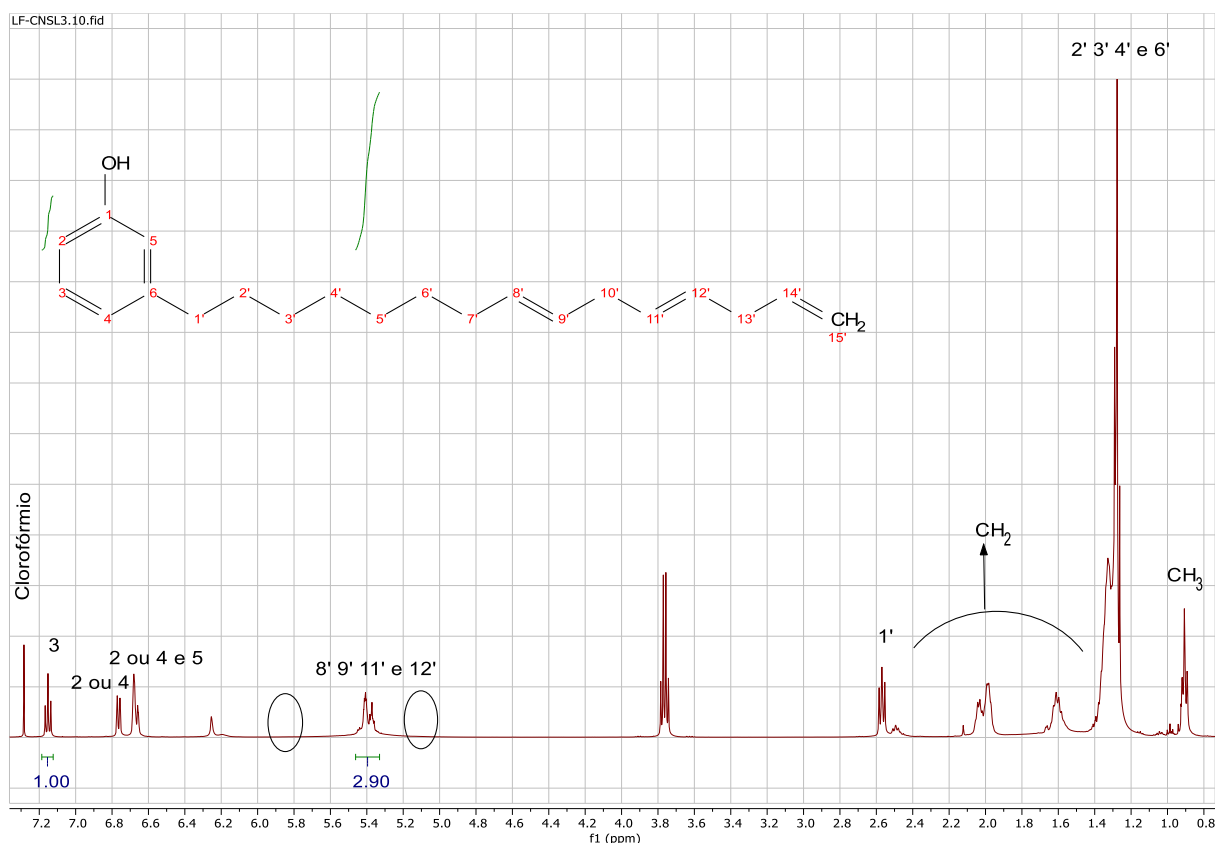


Figura 4.8 - Espectro de ^1H NMR de CNSL após hidrogenação

Era expectável que com a hidrogenação efetuada, a polimerização do óleo fosse muito lenta e, apesar de se ter verificado uma subida lenta da viscosidade do óleo, esta, a certa altura, deixou de aumentar e começou a verificar-se a presença de grumos sólidos na zona da haste de agitação. Isto demonstra que o CNSL não hidrogenou de forma homogénea, tendo algumas moléculas do óleo ficado sem ligações duplas, outras com uma ou com duas, não proporcionando um aumento de viscosidade homogéneo do polímero ficando certas partes sólidas e outras líquidas. O polímero ficou com uma viscosidade de 3 019 cP sem as partes sólidas, que estão apresentadas na **Figura 4.9**.



Figura 4.9 - Grãos formados durante o processo de polimerização do CNSL hidrogenado

Após a análise dos grãos formados durante a polimerização não foi possível tirar conclusões sobre que composto se tinha formado.

O ^1H NMR do CNSL hidrogenado após a polimerização demonstra menos ligações duplas, o que confirma que as mesmas foram parcialmente consumidas durante a polimerização, como se pode verificar na **Figura 4.10**.

Pela análise do ^1H NMR é possível concluir que foram consumidas ligações duplas centrais, em comparação com o valor indicado na **Figura 4.8** – o integral baixou de 2,90 para 2,09 –, mas verifica-se que o óleo ainda tinha duplas para serem consumidas. Este resultado demonstra que a pré-hidrogenação do óleo de CNSL não é vantajosa para o processo.

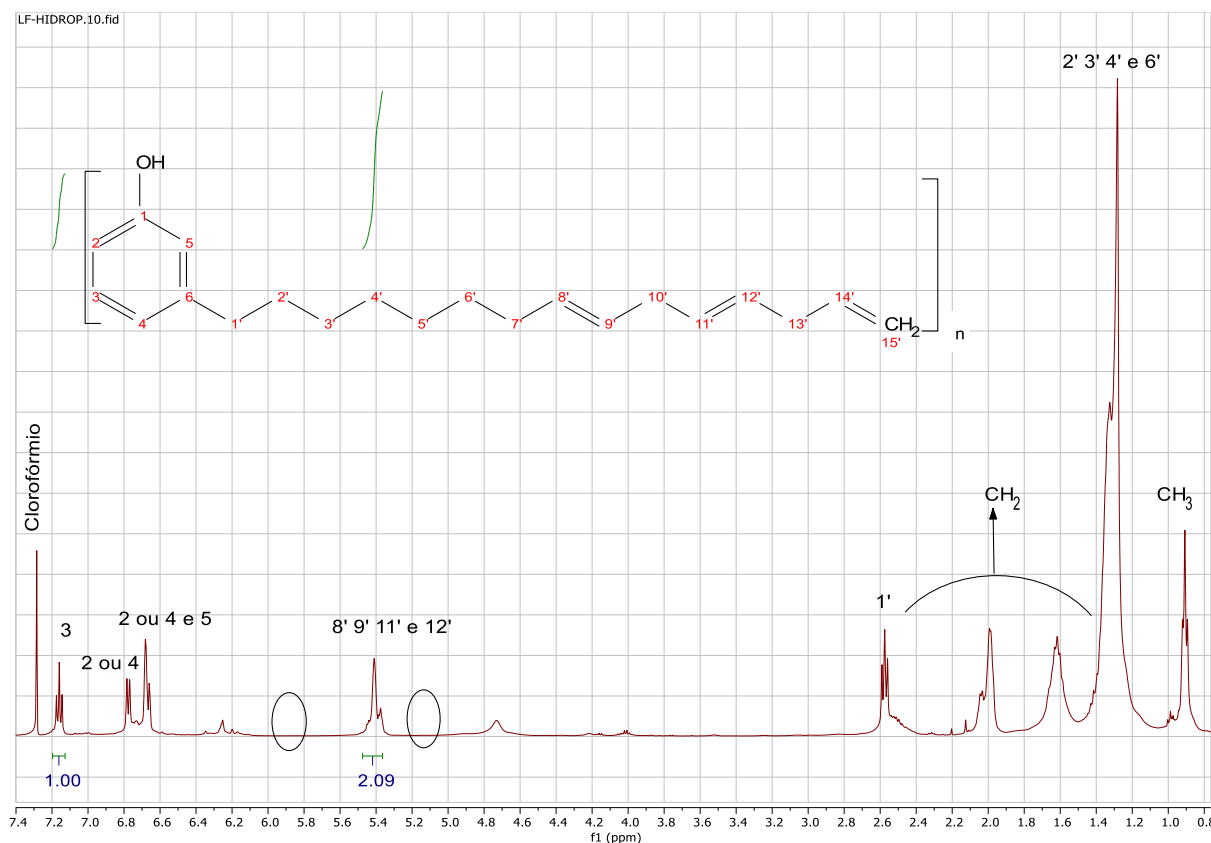


Figura 4.10 - Espectro de ^1H NMR do CNSL hidrogenado após a polimerização

4.3.2 Hidrogenação de Polímero de CNSL

Na **hidrogenação do polímero de CNSL**, tal como na hidrogenação de CNSL, verifica-se um decréscimo significativo das ligações duplas, com o desaparecimento da dupla do carbonos 14' – mais uma vez evidenciado pelas circunferências a preto – e com a diminuição das duplas centrais, dos carbonos 8' e 11' de 4,28 para 1,15 como se pode verificar na **Figura 4.11**, fazendo a comparação com o espectro de ^1H NMR do polímero de CNSL, de viscosidade 18 000cP, antes da hidrogenação apresentado na **Figura 4.6**. Ficando então cerca de metade das moléculas com uma ligação dupla na cadeia lateral ($1,15/2 = 0,58$ **ligação dupla/molécula**). Com este polímero de CNSL hidrogenado foram fabricadas *tabletes* de resina fenólica através de paraformaldeído.

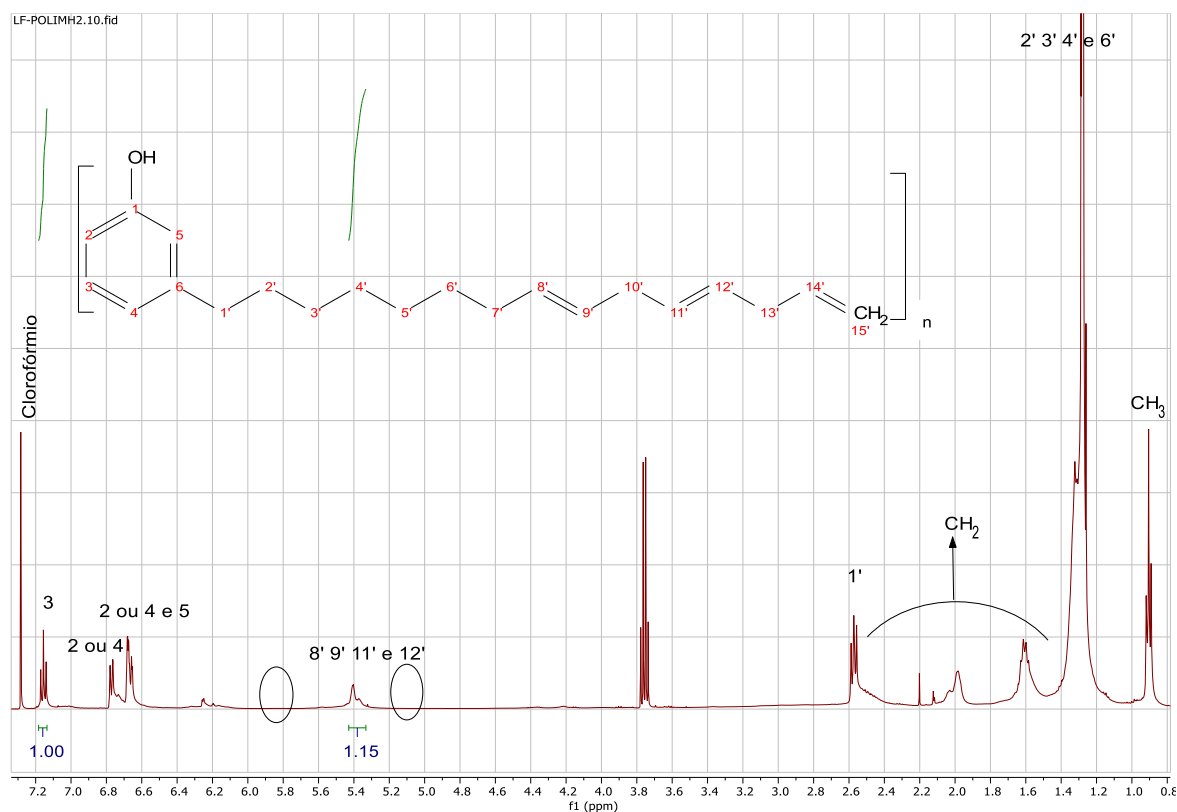


Figura 4.11 - Espectro de ^1H NMR do polímero de CNSL hidrogenado

4.4 Resinas Fenólicas

A partir dos três polímeros de CNSL, foram fabricados, em laboratório, várias *tabletes* de resina fenólica, explicitadas na **Tabela 4.3** com as respectivas formulações, temperaturas de reação e o resultado final, se reagiu ou não.

Tabela 4.3 - Formulações das *tabletes* de resina fenólica fabricadas em laboratório

Amostra /Ensaio	Viscosidade do Polímero (cP)	Quantidade de paraformaldeído (g) para 100g de polímero	Quantidade de furfural (g) para 100g de polímero	Aditivos (g)	T. de reação (°C)	Reagiu? ⁽¹⁾
B-061/21	40 000	10	-	-	180	Sim
B-062/21	40 000	8,3	-	-	180	Sim
B-063/21	40 000	7,9	-	-	180	Sim
B-069/21	18 000	10	-	-	180	Sim
B-070/21	18 000	8,3	-	-	180	Sim

Amostra /Ensaio	Viscosidade do Polímero (cP)	Quantidade de paraformaldeído (g) para 100g de polímero	Quantidade de furfural (g) para 100g de polímero	Aditivos (g)	T. de reação (°C)	Reagiu? ⁽¹⁾
B-071/21	18 000	7,9	-	-	180	Sim
B-085/21	18 000	5	20	-	210	Sim
B-086/21	18 000	-	20	0,4 PTSA	210	Sim
B-087/21	18 000	-	20	8,1 NaOH aq. 40%	210	Não
B-088/21	18 000	-	20	3,3 NaOH aq. 40%	210	Não
B-163/21	18 000	10	-	-	180	Sim
B-164/21	18 000	8,3	-	-	180	Sim
B-165/21	18 000	7,9	-	-	180	Sim
B-166/21	18 000 hidrogenado	10	-	-	180	Sim
B-169/21	CNSL	10	-	3 H ₂ SO ₄ aq. 50%	180	Não
B-170/21	CNSL	8,3	-	4 H ₂ SO ₄ aq. 50%	180	Não
B-171/21	CNSL	7,9	-	5 H ₂ SO ₄ aq. 50%	180	Não
B-172/21	CNSL	10	-	2,5 PTSA	210	Não
B-173/21	CNSL	10	-	2,5 ácido oxálico	210	Não
B-174/21	CNSL	10	-	3 ácido sucínico	210	Não

Amostra /Ensaio	Viscosidade do Polímero (cP)	Quantidade de paraformaldeído (g) para 100g de polímero	Quantidade de furfural (g) para 100g de polímero	Aditivos (g)	T. de reação (°C)	Reagiu? ⁽¹⁾
B-175/21	CNSL	10	-	4 (1:1 de H ₂ SO ₄ e etanol a 70%)	210	Sim
B-187/21	2 700	10	-	-	180	Sim
B-188/21	3 500	10	-	-	180	Sim
B-192/21	3 019	10	-	-	180	Não
B-205/21	18 000 hidrogenado	8,3	-	-	180	Sim
B-206/21	18 000 hidrogenado	7,9	-	-	180	Sim

⁽¹⁾ A resina quando reage apresenta a aparência demonstrada na **Figura 3.4**, sólida, rija, brilhante e uniforme.

Das amostras que reagiram moeu-se a resina fenólica, efetuou-se as análises de caracterização, como a percentagem de extraíveis por acetona e a análise por FTIR em pastilhas de KBr, e efetuaram-se as análises para determinação da estabilidade térmica do pó de resina fenólica, como a percentagem de voláteis a diferentes temperaturas e os ensaios de determinação da estabilidade térmica.

Para além da análise das amostras de pó de resina fenólica, fabricadas em laboratório, também foram analisadas amostras de pó de resinas fenólicas produzidas industrialmente e com formulações iguais, expressas na **Tabela 4.4**.

Nos capítulos seguintes os pós de resinas fenólicas analisados aparecem organizados pelo polímero de CNSL utilizado e pelo aldeído utilizado.

Tabela 4.4 - Formulações de pó de resinas fenólicas produzidas industrialmente

Amostra/Ensaio	Viscosidade do Polímero (cP)	Quantidade de paraformaldeído (g) para 100g de polímero	Quantidade de furfural (g) para 100g de polímero	Aditivos (g)
AR07420	18 000	8,3	-	-
AR07520	18 000	7,9	-	-
AR07620	18 000	10	-	-
AR07720	40 000	10	-	-
AR09419	18 000	-	20	0,4 PTSA
F210069	18 000	5	20	-

4.4.1 Resinas Fenólicas de polímero de CNSL com $\mu = 18\ 000\ \text{cP}$

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos pós de resinas fenólicas fabricados a partir de polímero de CNSL com viscosidade igual a 18 000cP, incluindo os pós de resinas fenólicas do polímero de CNSL hidrogenado, com a mesma viscosidade.

Os pós fabricados ao longo da dissertação são categorizados como resinas fenólicas **Novolak**, pois além do catalisador empregue ser um ácido, o ácido sulfúrico, as proporções utilizadas são sempre com maior quantidade de fenol em relação ao aldeído (polímero de CNSL > Aldeído).

4.4.1.1 Com Paraformaldeído

Foram fabricadas com paraformaldeído 6 pós de resinas fenólicas, três com polímero de CNSL tradicional e outros três com polímero de CNSL hidrogenado. Para cada um dos três pós foi alterada a quantidade de **paraformaldeído entre 10g, 8,3g e 7,9g por cada 100 g de polímero de CNSL** e concluiu-se sobre como a alteração no polímero e a quantidade de paraformaldeído modifica os resultados das análises e consequentemente o seu comportamento quando exposto a temperaturas elevadas, os resultados estão expressos na **Tabela 4.5**.

As amostras B-069/21, B-070/21 e B-071/21 têm formulações iguais às amostras B-163/21, B-164/21 e B-165/21, respectivamente, por as primeiras terem sido gastas ao longo das análises, foi necessária mais resina para completar o trabalho.

Tabela 4.5 - Resultados das análises dos polímeros de CNSL com $\mu = 18\ 000\text{cP}$ e paraformaldeído

		Quant de Paraf. (g)	Voláteis 105°C (%)	Voláteis 162°C (%)	Extraíveis por Acetona (%)
Industriais	AR07620	10	0,92 $\pm 0,02$	1,75 $\pm 0,05$	1,02
	AR07420	8,3	0,95 $\pm 0,01$	1,81 $\pm 0,11$	1,17
	AR07520	7,9	1,04 $\pm 0,01$	1,82 $\pm 0,14$	1,31
Lab. não hidrogenados	B-069/21 ou B-163/21	10	-0,02 $\pm 0,07$	-2,34 $\pm 0,89$	1,09 $\pm 0,09$
	B-070/21 ou B-164/21	8,3	0,14 $\pm 0,07$	-1,72 $\pm 0,10$	1,64 $\pm 0,05$
	B-071/21 ou B-165/21	7,9	0,14 $\pm 0,07$	-1,54 $\pm 0,10$	1,96 $\pm 0,08$
Lab. hidrogenados	B-166/21	10	0,02 $\pm 0,04$	-0,93 $\pm 0,05$	1,06
	B-205/21	8,3	-0,03 $\pm 0,003$	-0,63 $\pm 0,03$	1,73
	B-206/21	7,9	-0,02 $\pm 0,01$	-0,51 $\pm 0,02$	3,10

Começando pelas **amostras laboratoriais**, ao observar-se os resultados é possível concluir que quando existe oxidação do pó de resina fenólica, os valores das análises de percentagem de voláteis tornam-se negativos, pois o ganho de massa por oxidação é superior à perda dos voláteis existentes no mesmo. Verifica-se que a preponderância da oxidação se nota mais quando a análise de percentagem de voláteis é desenvolvida a temperaturas mais elevadas, a 162°C.

Os valores de percentagem de voláteis a 162°C tornam-se menos negativos quanto menor a quantidade de paraformaldeído, consequentemente conclui-se assim que quanto maior a quantidade de paraformaldeído por 100g de polímero de CNSL, maior a oxidação verificada. Isto coaduna com a oxidação apresentada na **Figura 2.21**, pois quanto maior a quantidade de paraformaldeído adicionada mais álcoois resultantes da adição ao formaldeído existirão ligados ao anel aromático.

A tendência referida no parágrafo anterior, verifica-se nas amostras hidrogenadas e não hidrogenadas, apesar de se verificar outra diferença entre os dois tipos de amostra. As amostras hidrogenadas têm percentagens de voláteis menos negativas o que indica que a hidrogenação previne alguma da oxidação, nomeadamente a que ocorre a nível da cadeia lateral (**Figura 2.22**), mas esta afirmação terá de ser comprovada com o ensaio de determinação da estabilidade térmica do pó de resina fenólica.

Relativamente à percentagem de extraíveis por acetona apresentada na **Tabela 4.5**, é possível observar um acréscimo de extrato com menores quantidades de paraformaldeído, de 1,06% para 1,73% e para 3,10%, nas amostras de 10g, 8,3 g e 7,9g de paraformaldeído por 100g de polímero de CNSL, respetivamente. Posto isto, conclui-se que quanto menor a quantidade de paraformaldeído por 100g de polímero de CNSL, menor o grau de polimerização do composto e por isso os oligómeros não consumidos são dissolvidos por acetona, resultando numa percentagem superior. A nível de moagem da resina fenólica verificou-se que, quando as mesmas são fabricadas com menores quantidades de paraformaldeído, ficavam mais *emborrachadas*, sendo um pouco mais difícil de quebrar, esta falta de rigidez está relacionada com um grau de polimerização menor.

Nas **amostras industriais** não se verifica a oxidação referida em nenhuma das análises de voláteis, suspeita-se que por estas percentagens serem tão elevadas, ou seja, perto de 1% ou acima de 1%, possa ter havido absorção de humidade desde que estas foram produzidas, pois em valores de percentagens de voláteis, adquiridos *à priori* desta dissertação verificava-se que as percentagens de voláteis eram inferiores aos obtidos. No entanto a tendência dos valores de percentagem de extraíveis por acetona mantêm-se igual à registada *à priori* e na mesma ordem de grandeza da observada nas amostras laboratoriais.

Na **Tabela 4.6** e **Tabela 4.7** e da **Figura 4.12** à **Figura 4.17** encontram-se os resultados referentes aos ensaios das curvas de voláteis das amostras de pó de resinas fenólicas hidrogenadas e não hidrogenadas com permanências de 1 hora e 2 horas na estufa.

Tabela 4.6 - Valores de percentagens da curva de voláteis das amostras não hidrogenadas, permanência de 1h

1 hora (%)	70°C	90°C	105°C	120°C	140°C	162°C	180°C
B-069/21	0,39 ±0,02	-0,57 ±0,04	-0,59	-0,90 ±0,02	-1,19 ±0,04	-1,04 ±0,04	0,43 ±0,01
B-070/21	-	0,08 ±0,01	0,10 ±0,02	0,04 ±0,01	-0,24 ±0,02	-0,47 ±0,02	-0,32 ±0,01
B-071/21	-	0,03 ±0,004	0,13	0,08 ±0,02	-0,14 ±0,01	-0,33 ±0,08	-0,18 ±0,002

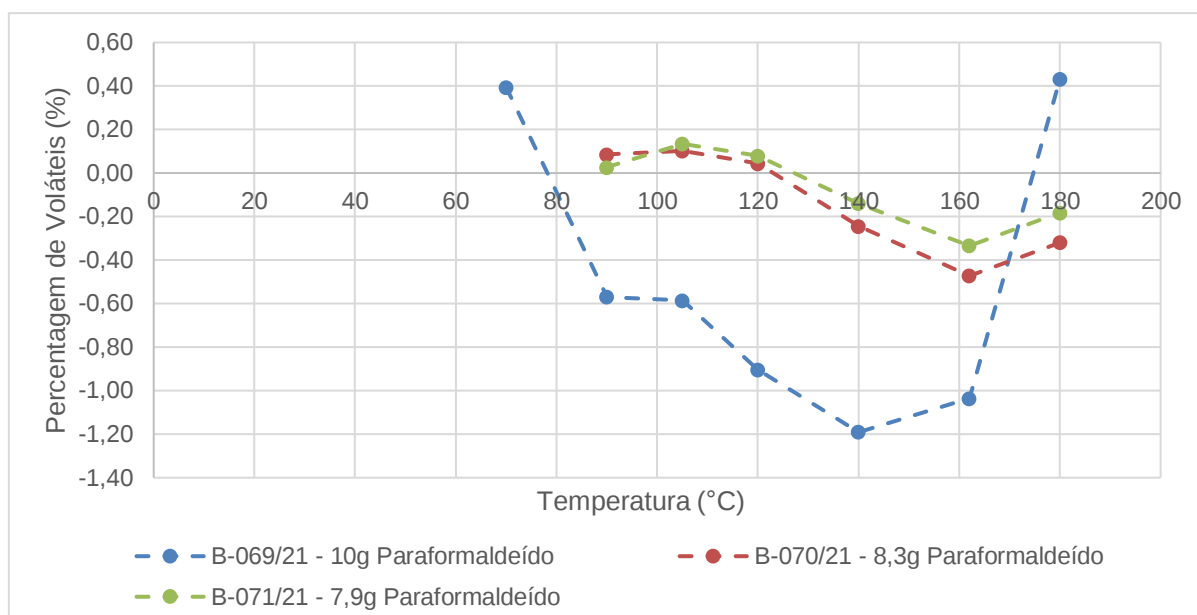


Figura 4.12 - Gráfico das percentagens de voláteis das amostras não hydrogenadas (1h na estufa)

A partir da **Figura 4.12** é possível perceber que a tendência das percentagens de voláteis das amostras não hydrogenadas, com 1 hora de permanência na estufa, é para ser mais negativa quanto maior a quantidade de paraformaldeído por cada 100g de polímero de CNSL, com uma grande diferença das amostras de 7,9g e 8,3g para a de 10g. A mesma tendência foi verificada quando se efetuou os ensaios de percentagens de voláteis a 105°C e 162°C. Retém-se também que a temperatura à qual se atinge o pico de oxidação é a 140°C para a amostra de 10g paraformaldeído por 100g de polímero de CNSL e de 162°C para as outras duas amostras, ou seja, com maior quantidade de paraformaldeído mais a amostra oxida e mais rápido acontece.

Tabela 4.7 - Valores de percentagens das curvas de voláteis, permanência de 2h

2 horas (%)	70°C	90°C	105°C	120°C	140°C	162°C	180°C
B-069/21	0,28 ±0,03	-1,04 ±0,03	-1,37 ±0,04	-1,70 ±0,04	-1,81 ±0,03	-1,55 ±0,03	-0,07 ±0,05
B-070/21	-	0,01 ±0,01	0,01 ±0,01	-0,19 ±0,003	-0,69 ±0,01	-1,26 ±0,04	-1,07 ±0,01
B-071/21	-	0,03 ±0,02	0,06 ±0,02	-0,11 ±0,01	-0,50 ±0,03	-1,04 ±0,05	-0,94 ±0,01
B-166/21	-	0,02	-	-0,22	-0,41	-0,93	-0,45
B-205/21	-	0,07	-	0,06	-0,03	-0,63	-0,09
B-206/21	-	0,08	-	0,01	-0,05	-0,51	0,04

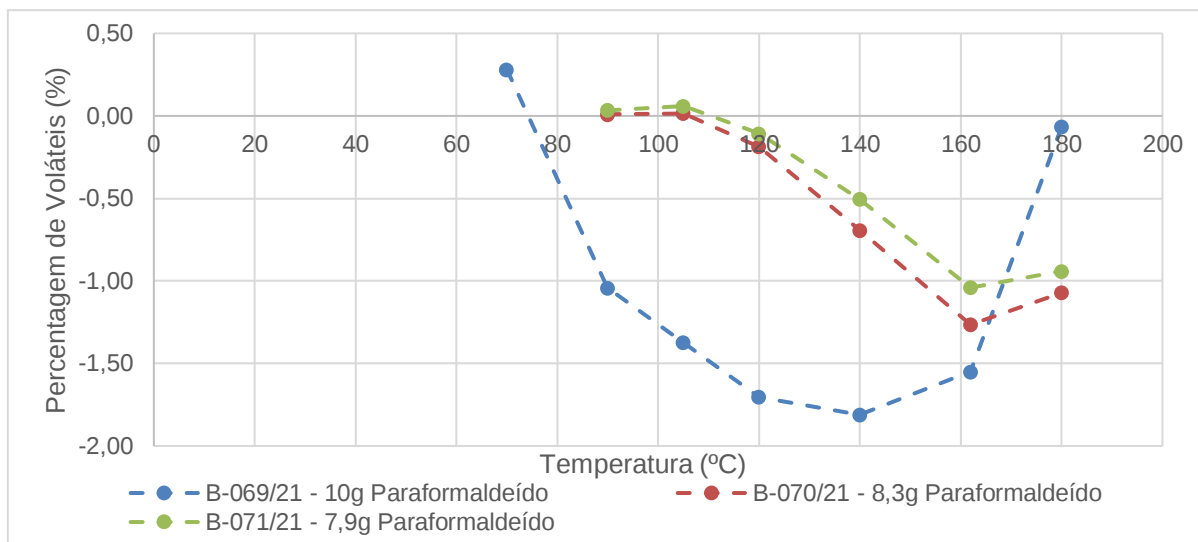


Figura 4.13 - Gráfico das percentagens de voláteis das amostras não hidrogenadas (2h na estufa)

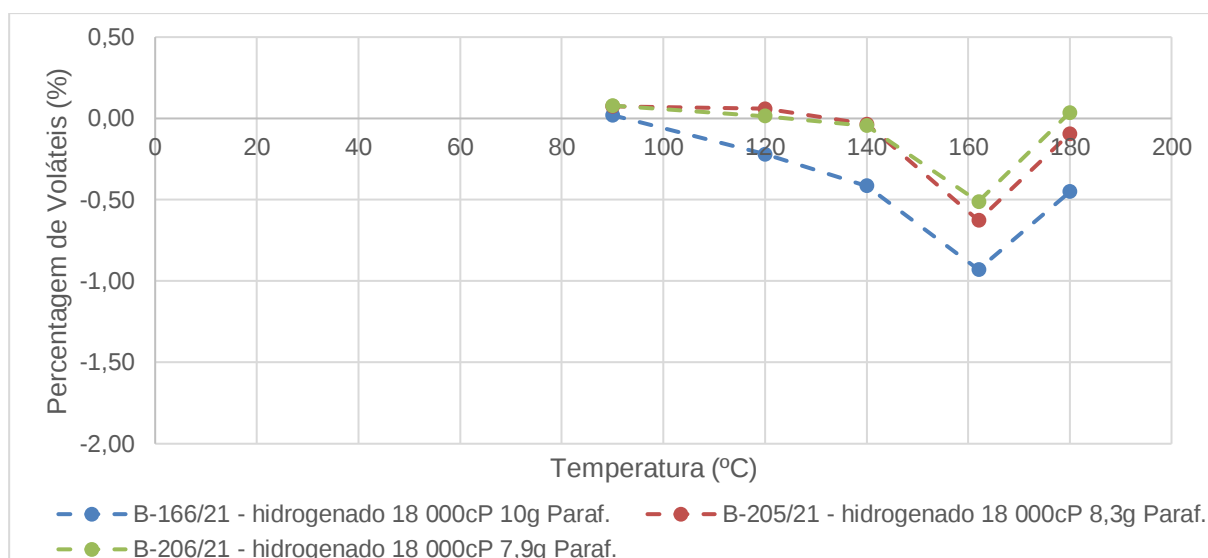


Figura 4.14 - Gráfico das percentagens de voláteis das amostras hidrogenadas (2h na estufa)

Na **Figura 4.13** e **Figura 4.14** verifica-se a mesma tendência verificada na **Figura 4.12**, apesar de na **Figura 4.13** se verificar valores mais negativos, como seria de esperar por ter uma permanência de 2 horas na estufa e por se tratar das mesmas amostras de pó de resina fenólica não hidrogenadas. De igual modo ao observado no teste com permanência de 1 hora, picos de oxidação a 2 horas dão-se a 140°C para a amostra de 10g de paraformaldeído por 100g de polímero de CNSL e a 162°C para as restantes.

Na **Figura 4.14** registam-se valores de percentagens de voláteis menos negativos, graças à hidrogenação e verifica-se uma normalização no comportamento da curva de percentagens de voláteis da amostra de 10g por 100g de polímero de CNSL que anteriormente não acontecia, ou seja, a curva de voláteis desta amostra tem um comportamento semelhante às das amostras de 8,3g e 7,9g por 100g

de polímero de CNSL apesar de continuar a ter valores de percentagem mais negativos. Neste caso os picos de oxidação encontram-se todos a 162°C.

Na **Figura 4.15**, **Figura 4.16** e **Figura 4.17** observa-se a melhoria dos valores observados nas percentagens de voláteis através da hidrogenação, através de gráficos que permitem a comparação entre as amostras não hidrogenadas e hidrogenadas com as mesmas quantidades de paraformaldeído por 100g de polímero de CNSL. A oxidação não é eliminada por completo do pó de resina fenólica através da hidrogenação do seu polímero de CNSL, mas verifica-se uma melhoria significativa da mesma. Indicia que as resina fenólicas de polímero hidrogenado de CNSL terão uma maior probabilidade de ser aprovados que os não hidrogenados quando se efetuar os ensaios de estabilidade térmica.

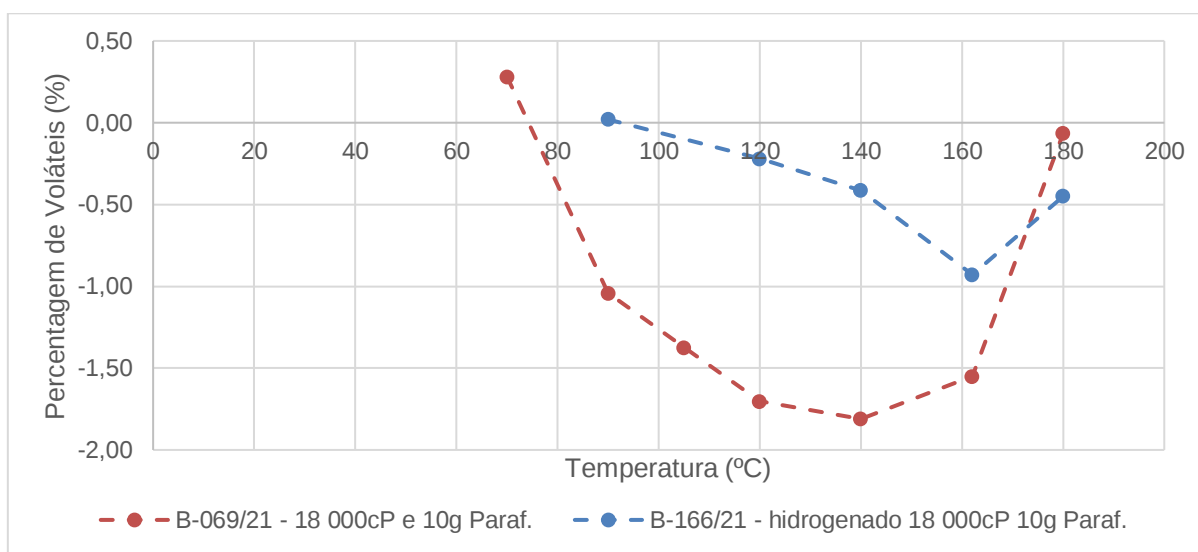


Figura 4.15 - Gráfico de comparação das curvas de voláteis das amostras de 10g de Paraformaldeído (2h na estufa)

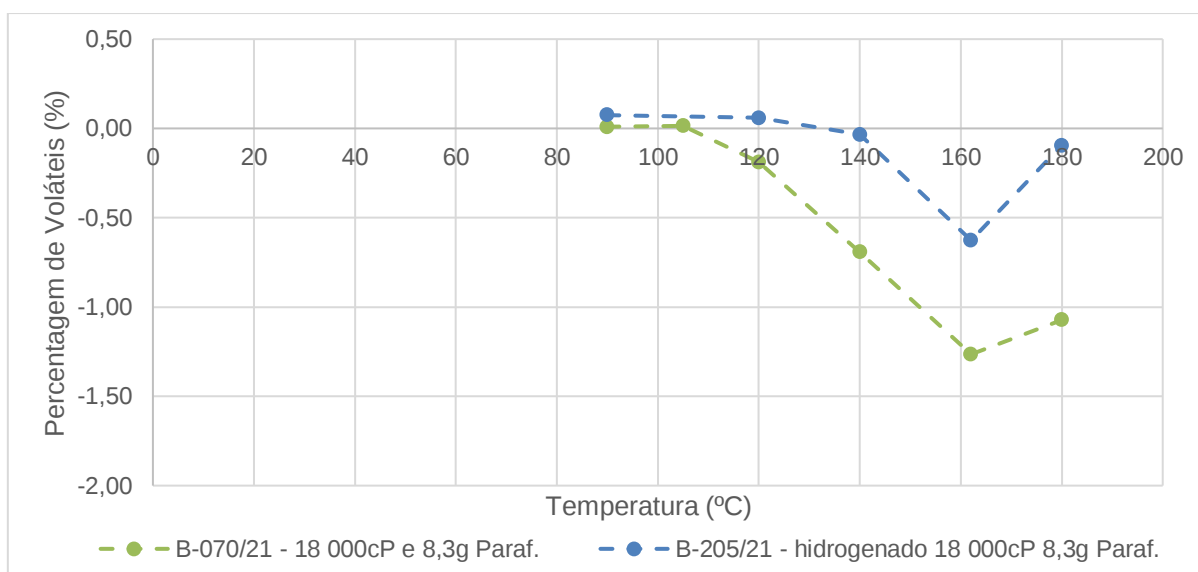


Figura 4.16 - Gráfico de comparação das curvas de voláteis das amostras de 8,3g de Paraformaldeído (2h na estufa)

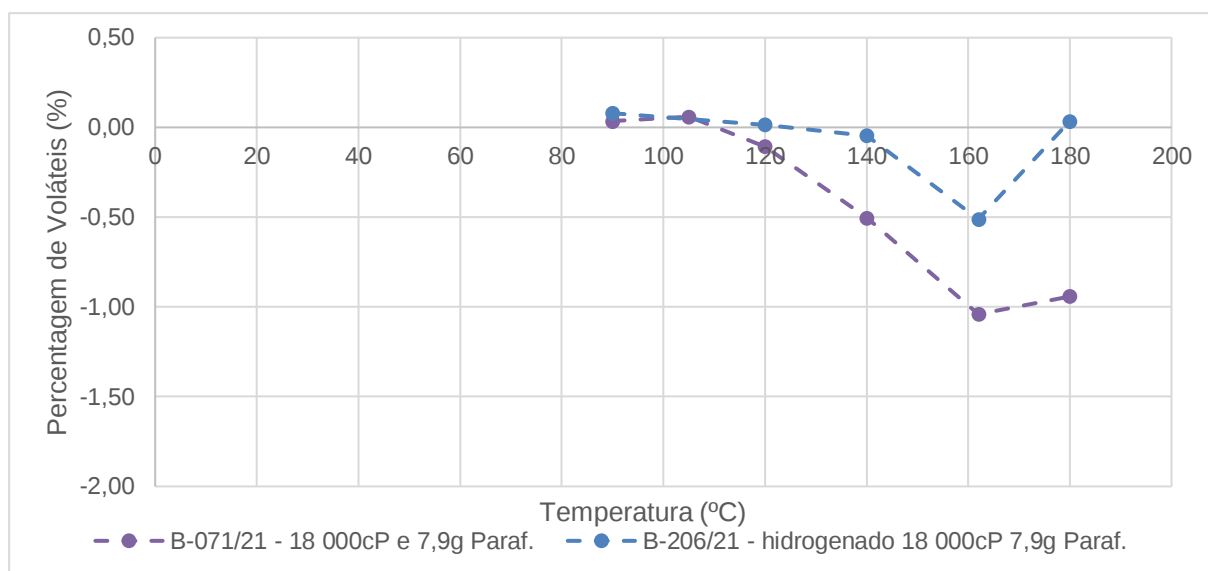


Figura 4.17 - Gráfico de comparação das curvas de voláteis das amostras de 7,9g de Paraformaldeído (2h na estufa)

Da **Figura 4.18** à **Figura 4.20** estão representados os gráficos das determinações de estabilidade térmica dos pós de resinas fenólicas de polímero de CNSL hidrogenado e não hidrogenado, **ensaio de 50g a 140°C**. Todos os ensaios em que a temperatura da resina fenólica atingiu os 190°C as estufas foram desligadas e inertizadas com azoto. Após esta ação a maioria das amostras continuam a aumentar a sua temperatura até esta atingir o máximo.

A altura que se desligou a estufa está representada por um círculo vermelho. As linhas laranjas a tracejado representam a temperatura a que decorreu o ensaio e a linha vermelha a tracejado a temperatura a que o pó chumbará o ensaio.

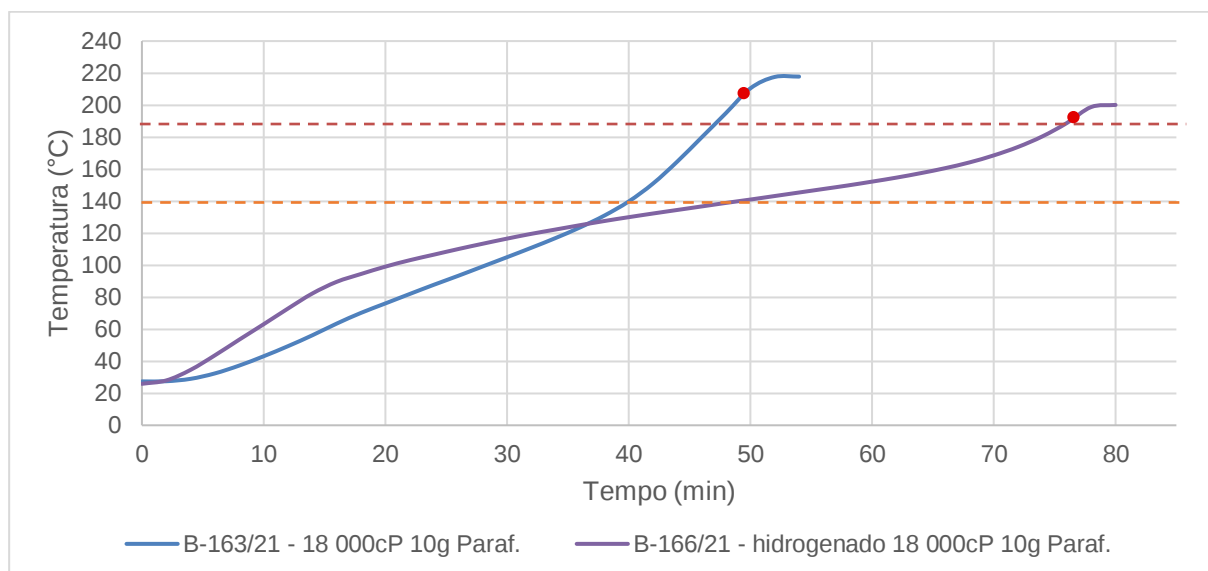


Figura 4.18 - Gráfico do ensaio de 50g a 140°C de estabilidade térmica das amostras de 10g de Paraformaldeído

Na **Figura 4.18** observa-se que ambas as amostras de 10g de paraformaldeído por 100g de polímero de CNSL reprovaram no ensaio, pois ultrapassaram a temperatura de 190°C, no entanto verifica-se que a amostra hidrogenada demora mais tempo a atingir a temperatura. A $T_{\text{máx.}}$ (B-163/21) = 217,8°C e a $T_{\text{máx.}}$ (B-166/21) = 200,1°C.

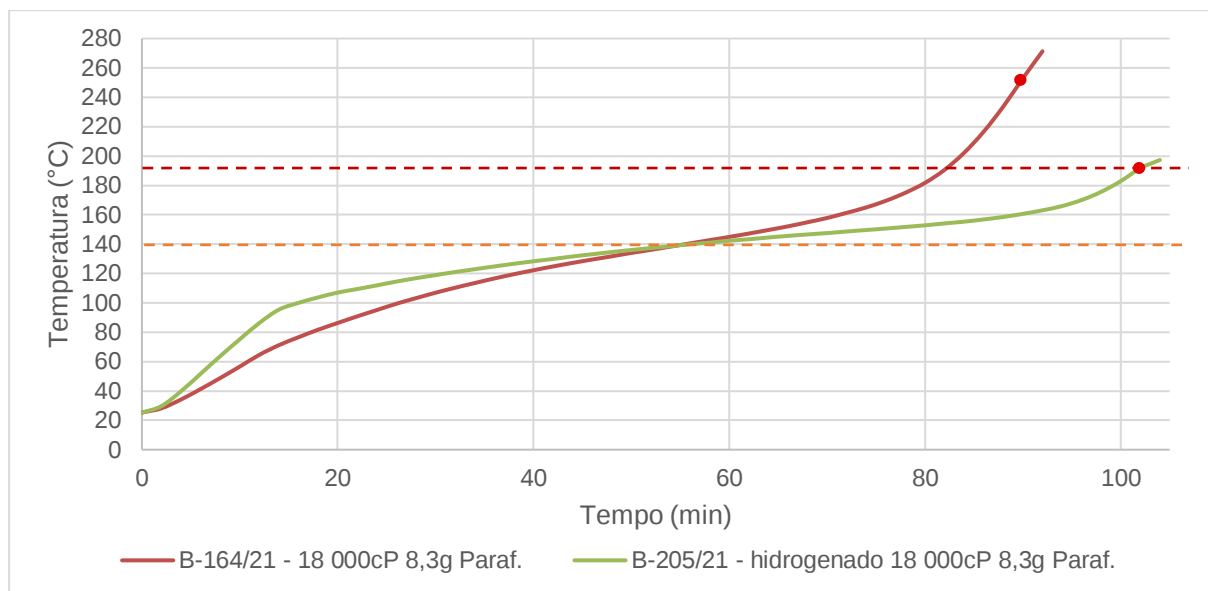


Figura 4.19 - Gráfico do ensaio de 50g a 140°C de estabilidade térmica das amostras de 8,3g de Paraformaldeído

No caso da **Figura 4.19**, verifica-se para as amostra preparadas com 8,3 g de paraformaldeído por 100g de polímero de CNSL exatamente o mesmo comportamento que nas amostras de 10g, ambas reprovaram, no entanto, a amostra hidrogenada voltou a aquecer mais lentamente que a não hidrogenada. A $T_{\text{máx.}}$ (B-164/21) = 271,3°C e a $T_{\text{máx.}}$ (B-205/21) = 197,3°C.

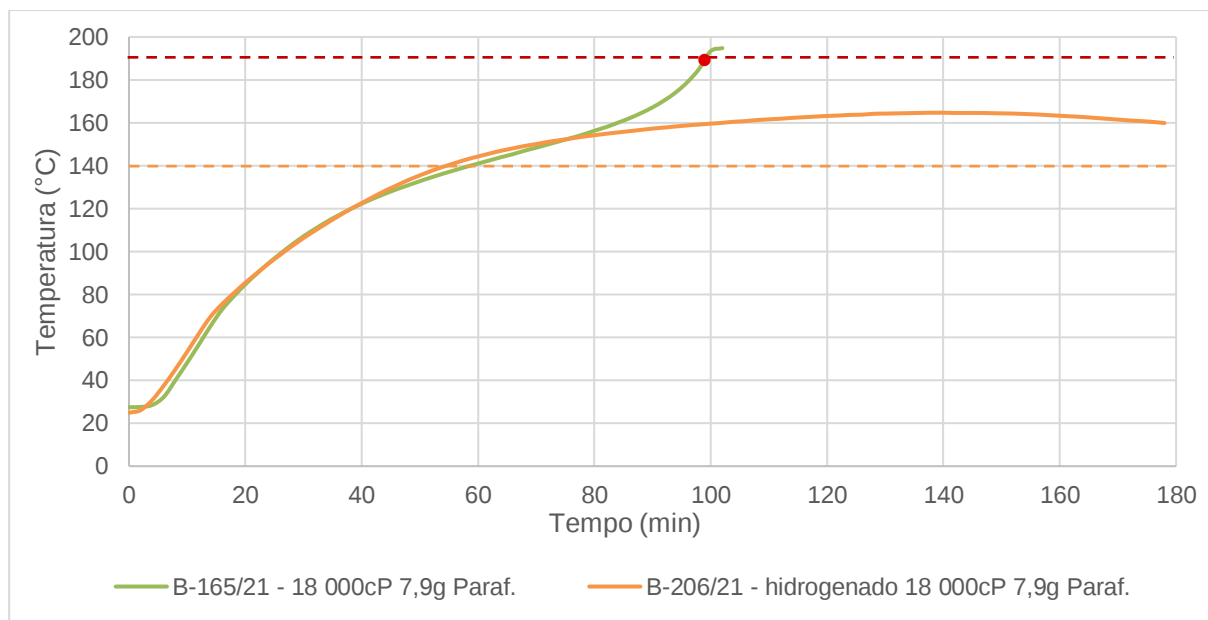


Figura 4.20 - Gráfico do ensaio de 50g a 140°C de estabilidade térmica das amostras de 7,9g de Paraformaldeído

Por fim na **Figura 4.20**, para as amostras preparadas com de 7,9g de paraformaldeído por 100g de polímero de CNSL, a amostra hidrogenada não reprovou no ensaio, tendo chegado a uma temperatura máxima de 164,7°C, assim, verifica-se que na amostra de 7,9g de paraformaldeído por 100g de polímero de CNSL o aumento da estabilidade térmica do pó de resina fenólica é significativa ao ponto de se poder passar ao ensaio de estabilidade térmica seguinte. A amostra não hidrogenada reprovou no ensaio com uma $T_{\text{máx.}} = 194,8^{\circ}\text{C}$.

No **anexo A2** encontram-se os gráficos dos ensaios de estabilidade térmica das **amostras dos pós de resinas fenólicas industriais**, pois por serem ensaios diferentes dos aplicados às amostras de laboratório não se encontraram comparações pertinentes.

Na **Figura 4.21** e **Figura 4.22** estão apresentados os espectros obtidos por análise através de infravermelhos dos pós resinas fenólicas de polímero não hidrogenado e hidrogenado com as várias quantidades de paraformaldeído, respetivamente. Nestas figuras estão assinaladas as bandas mais relevantes a partir de linhas a tracejado com as moléculas ou grupos funcionais que as representam, demonstrados à sua direita. Os grupos funcionais assinalados nos espectros de infravermelhos remetem à oxidação da molécula pelos álcoois resultantes da adição ao formaldeído ligados ao anel aromático, demonstrada na **Figura 2.21**.

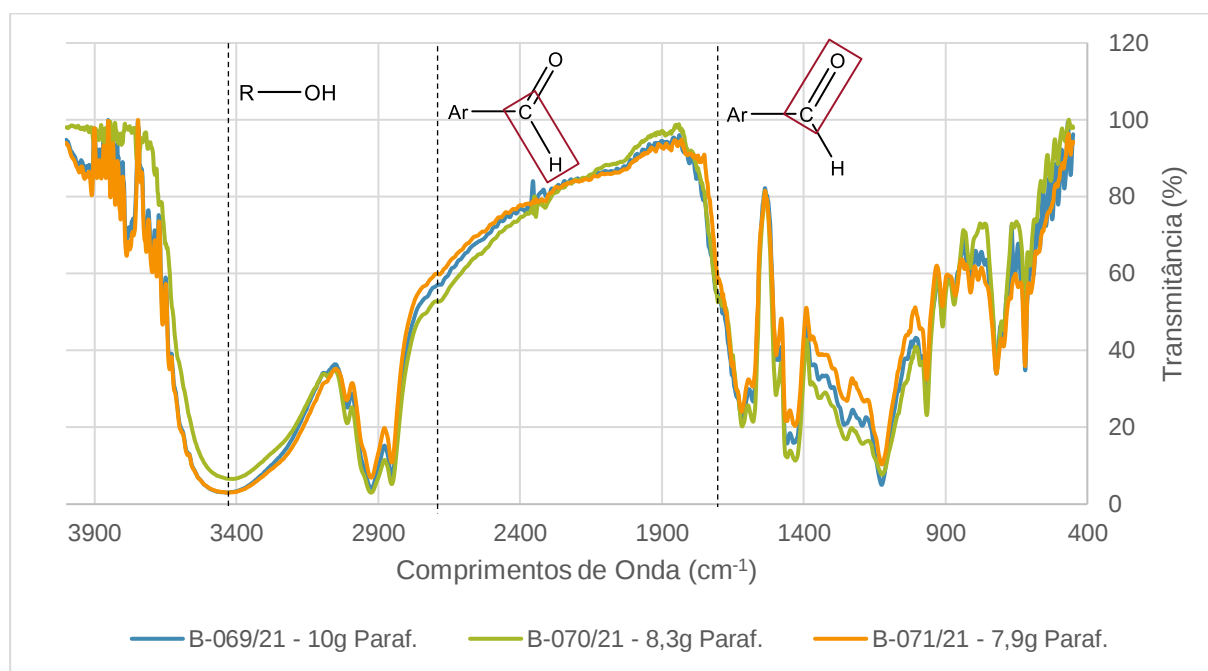


Figura 4.21 - Espectro de análise por infravermelho das resinas fenólicas de polímero não hidrogenado

Na **Figura 4.21** estão destacados, através de linhas pretas a tracejado, os grupos hidroxilo, a aproximadamente 3450 cm^{-1} , que inclui as moléculas de água que ainda possam estar presentes na resina fenólica, os grupos hidroxilo ligados ao anel aromático e os possíveis álcoois resultantes da adição ao formaldeído ligados ao anel aromático, não sendo possível distingui-los e consequentemente não sendo possível tirar conclusões relevantes relativamente a esta banda.

Também são destacadas as ligações C-H de grupos funcionais aldeído ligados ao anel aromático resultantes da oxidação de grupos hidroxilo primários, a aproximadamente $2\ 600\text{ cm}^{-1}$, onde se verifica uma alteração com a quantidade de paraformaldeído que foi adicionada, sendo que a banda mais intensa é a da amostra B-070/21 com 8,3g de paraformaldeído por 100g de polímero de CNSL. Era expectável que a amostra B-069/21 com 10g de paraformaldeído por 100g de polímero de CNSL fosse a que tivesse esta banda mais intensa por ter maior quantidade de paraformaldeído e assim se deteta-se mais grupos aldeído ligados ao anel aromático, não se encontrando nenhuma relação entre a quantidade e as bandas observadas [4], [18], [23], [31], [32], [34], [36].

Em relação à terceira e última banda de interesse, a aproximadamente $1\ 700\text{ cm}^{-1}$, esta é relativa à vibração da ligação C=O dos mesmos grupos funcionais aldeído ou de ácidos carboxílicos – resultantes da oxidação dos primeiros – ligados ao anel aromático. Nesta banda observa-se que a mais intensa é a da amostra de 10g de paraformaldeído por 100g de polímero, seguida da amostra de 8,3g e por fim da de 7,9g, como seria de esperar dado que a oxidação mais intensa é sempre verificada na amostra de 10g [4], [18], [23], [31], [32], [34], [36].

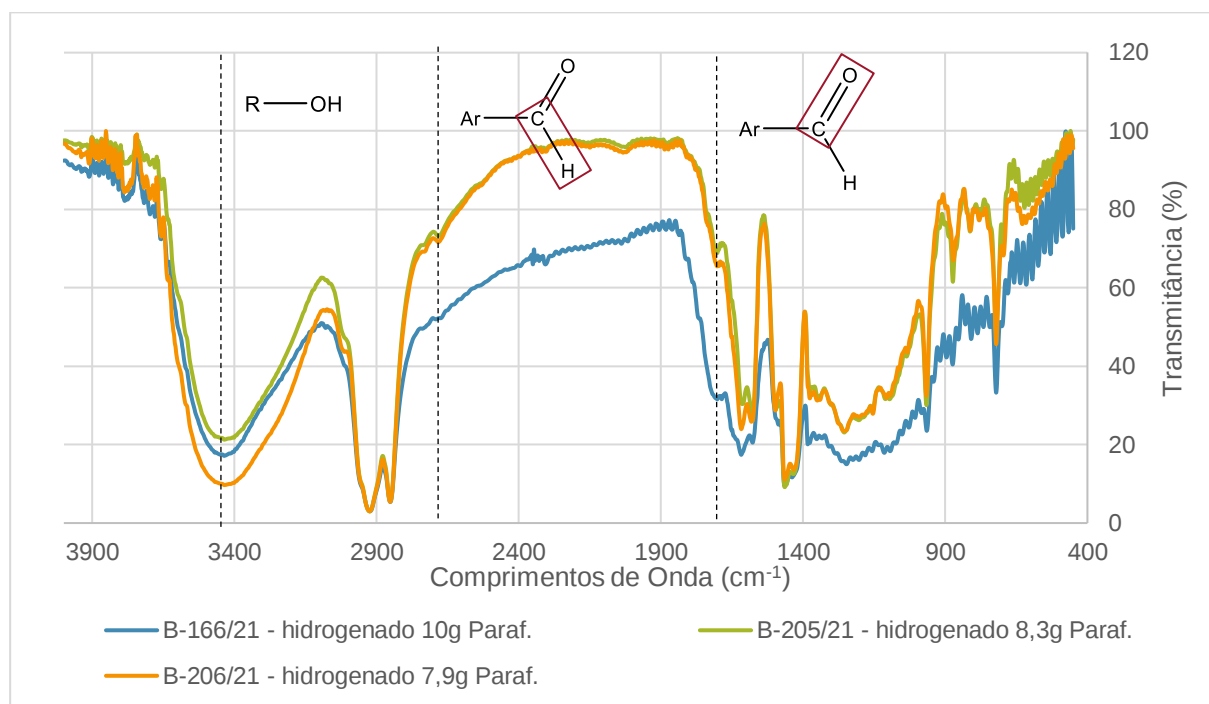


Figura 4.22 - Espectro de análise por infravermelho das resinas fenólicas de polímero hidrogenado

Na **Figura 4.22** encontra-se os espectros de FTIR das resinas fenólicas do polímero hidrogenado com as respetivas quantidades de paraformaldeído (assinala-se as mesmas bandas referidas na **Figura 4.21**). Mais uma vez, não há conclusões relevantes relativamente à banda dos grupos hidroxilo. Na segunda banda, a aproximadamente $2\ 600\text{ cm}^{-1}$, observa-se que a intensidade da mesma é igual nas amostras hidrogenadas de 8,3g e 7,9g de paraformaldeído por 100g de polímero de CNSL e superior na amostra de 10g de paraformaldeído por 100g de polímero de CNSL, em relação às anteriores. Esta diferença é o expectável dado que com maior adição de paraformaldeído na amostra

maior probabilidade de estes álcoois resultantes da adição ao formaldeído existirem e haver consequente oxidação dos mesmos [4], [18], [23], [31], [32], [34], [36].

Em relação à banda da vibração da ligação C=O dos grupos aldeído ou dos grupos de ácido carboxílico – resultantes da oxidação dos primeiros - ligados ao anel aromático, observa-se que, como era expectável, a banda da amostra de 10g por 100g de polímero de CNSL é mais intensa que a das restantes, seguida da amostra de 8,3g e por fim 7,9g. Querendo isso dizer que existe maior quantidade destes grupos ligados ao anel aromático que foram oxidados na amostra de 10g de paraformaldeído por 100g de polímero de CNSL. Comparando estes espectros com os resultados dos ensaios de estabilidade térmica pode-se traçar uma relação entre o ensaio e a banda da ligação C=O dos grupos aldeído ou dos grupos de ácido carboxílico – resultantes da oxidação dos primeiros - ligados ao anel aromático, pois quanto menores as bandas menor a tendência da resina para fenólica oxidar, que foi o observado na amostra de 7,9g por 100g de polímero hidrogenado de CNSL [4], [18], [23], [31], [32], [34], [36].

As discrepâncias encontradas entre os espectros das amostras de pó de resina fenólica de polímero de CNSL hidrogenado devem-se à não normalização das pastilhas feitas com KBr.

Fazendo a comparação dos espectros entre hidrogenados e não hidrogenados com a mesma quantidade de paraformaldeído verifica-se que as amostras têm espectros diferentes também por serem compostos diferentes.

Na **Figura 4.23** e **Figura 4.24** estão, respetivamente, os espectros de análise por infravermelhos de comparação entre as amostras de pó de resina fenólica de 10g de paraformaldeído por 100g de polímero de CNSL não hidrogenado e hidrogenado, com o respetivo pó após os ensaios de voláteis a 105°C e 162°C, de modo a concluir sobre as alterações que acontecem na estrutura do mesmo.

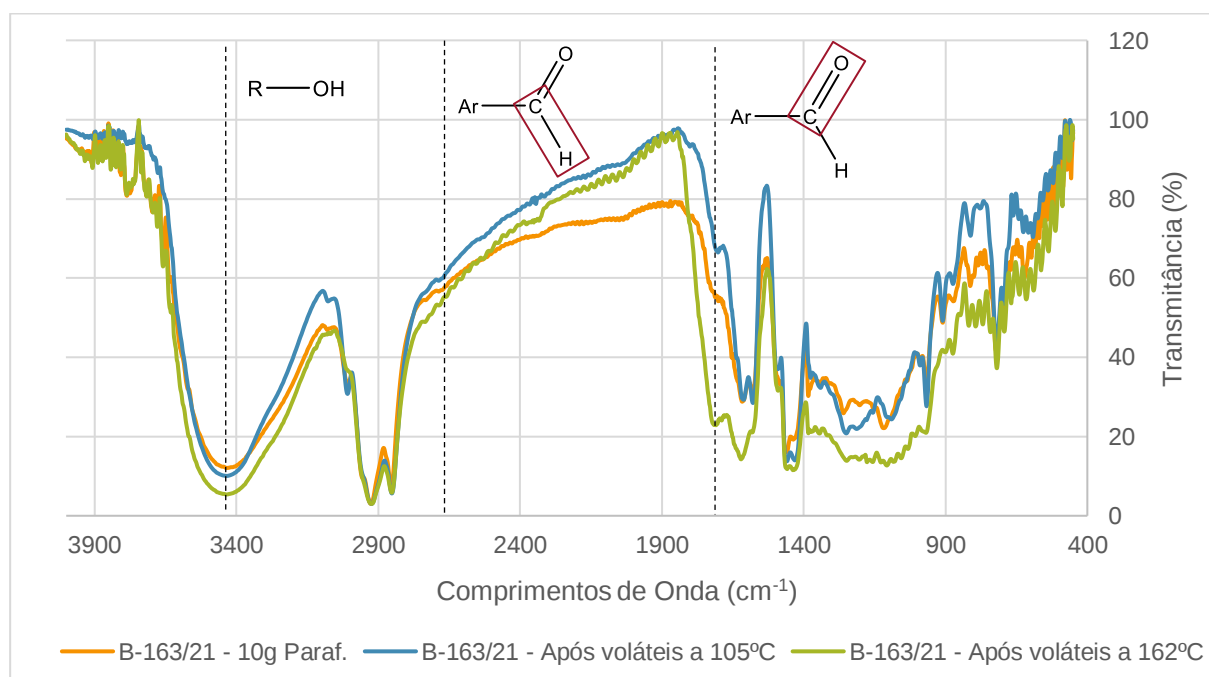


Figura 4.23 - Espectro de comparação FTIR da amostra B-163/21 antes e após voláteis a 105°C e 162°C

Na **Figura 4.23**, relativamente à amostra não hydrogenada, verifica-se na segunda banda destacada que esta vai desvanecendo com os ensaios de voláteis, sendo que após o ensaio a 162°C esta praticamente já não existe. Com esta diminuição verifica-se simultaneamente um aumento da terceira banda destacada, sendo que após o ensaio a 162°C os grupos funcionais aldeído ligados ao anel aromático podem ter sido totalmente convertidos em grupos funcionais de ácido carboxílico. Isto significa que com a exposição ao calor os grupos aldeído podem ser completamente oxidados a ácido [4], [18], [23], [31], [32], [34], [36].

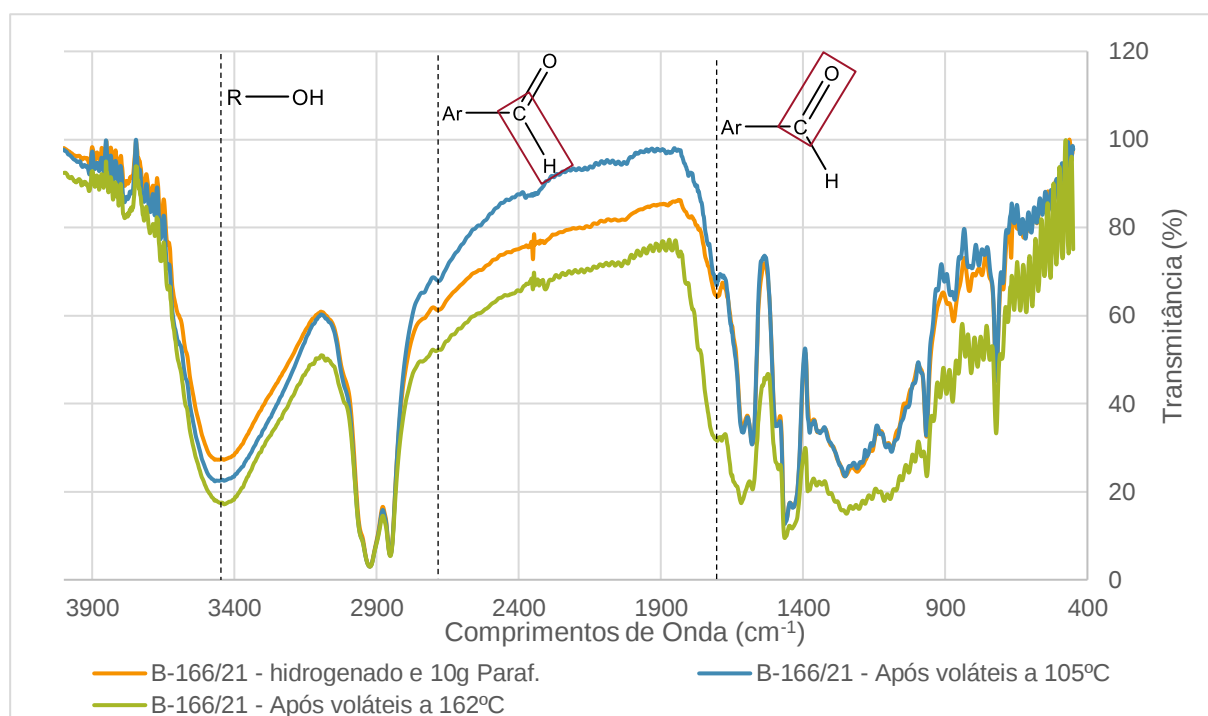


Figura 4.24 - Espectro de comparação FTIR da amostra B-166/21 antes e após voláteis a 105°C e 162°C

Relativamente à **Figura 4.24**, da amostra hydrogenada, verifica-se um comportamento semelhante ao verificado na amostra não hydrogenada após os ensaios de voláteis a 105°C e 162°C, ou seja, uma diminuição na ligação C-H dos grupos aldeído ligados ao anel aromático e a sua possível oxidação para grupos ácido carboxílico com o aumento da ligação C=O. A semelhança neste comportamento era de esperar, dado que a hydrogenação não afeta a oxidação que ocorre nos álcoois resultantes da adição de formaldeído ao anel aromático.

De um modo geral esperava-se que fosse possível associar de forma mais precisa os espectros de FTIR com as diferenças de estabilidade térmica que se vão verificando com as alterações de formulações aplicadas às resinas fenólicas.

No **anexo A3** encontram-se os espectros de FTIR das amostras de pó de resinas fenólicas industriais com paraformaldeído, pois concluiu-se que os espectros dos mesmos não eram comparáveis aos laboratoriais.

4.4.1.2 Com Furfural

Na **Tabela 4.8**, estão expressos os resultados obtidos com os pós de resinas fenólicas fabricados com furfural e polímero de CNSL tradicional. Existem duas formulações diferentes, uma com furfural e paraformaldeído e outra com furfural e PSTA, e dois tempos de permanência na estufa para fabrico da *tablete* de resina fenólica, 24 horas e 5 horas. O tempo normal de permanência na estufa para o fabrico da *tablete* de resina fenólica com paraformaldeído ou furfural é de 5 horas.

Tabela 4.8 - Resultados das análises dos polímeros de CNSL com $\mu = 18\ 000\text{cP}$ e furfural

		Quant. de Paraf. (g)	Quant. de Furfural (g)	Quant. de PTSA (g)	Voláteis 105°C (%)	Voláteis 162°C (%)	Extraíveis por Acetona (%)
Industriais	F210069	5	20	-	0,34 $\pm 0,01$	0,49 $\pm 0,02$	4,27
	AR09419	-	20	0,4	0,45 $\pm 0,03$	0,51 $\pm 0,02$	8,44
24 horas	B-085/21	5	20	-	-0,01 $\pm 0,14$	-1,65 $\pm 0,14$	3,02
	B-086/21	-	20	0,4	0,16 $\pm 0,12$	-0,17 $\pm 0,05$	7,99
5 horas	B-085/21	5	20	-	-0,01 $\pm 0,15$	-1,54 $\pm 0,10$	4,02
	B-086/21	-	20	0,4	0,15 $\pm 0,09$	0,11 $\pm 0,09$	13,60

Começando pela análise dos valores de resultados das **amostras industriais** verifica-se que, tal como no caso das amostras industriais de paraformaldeído, não se obtém os mesmos resultados nas percentagens de voláteis em relação aos valores das amostras laboratoriais verificando-se que as percentagens de voláteis são positivas e semelhantes nas duas temperaturas de ensaio - **por exemplo da amostra AR09419, 0,45 a 105°C e 0,51 a 162°C**. Quanto às percentagens de extraíveis por acetona, estas são mais elevadas que as obtidas quando se usa paraformaldeído (comparação de percentagens de **8,44% para cerca de 2%**), mas na mesma gama de valores das amostras de com furfural produzidas em laboratório.

Pela análise da tabela pode-se concluir que as **amostras laboratoriais** que têm paraformaldeído apresentam valores negativos de percentagens de voláteis a 105°C em relação às amostras com furfural e PTSA, o que significa que o uso de furfural resulta num aumento de estabilidade das amostras.

Nos voláteis a 162°C, verifica-se que ambos os tipos de amostras ganham massa, mas este efeito é mais notório quando o paraformaldeído está presente, tal como observado no ensaio anterior.

Em relação aos valores de extraíveis por acetona verifica-se que as percentagens são menores com maior tempo na estufa. Com mais tempo na estufa a reação continua a dar-se consumindo os oligómeros que ficam por ligar quando se faz a reação com apenas 5 horas. Poderia, no entanto, resultar em alguma oxidação da resina fenólica, mas isso será verificado com a análise por espectros de infravermelho. Verifica-se também que a presença de paraformaldeído na amostra reduz a percentagem de extraíveis, por este provocar uma maior reticulação na estrutura que o furfural.

Na **Figura 4.25** e **Figura 4.26**, encontram-se os espectros de FTIR das amostras de furfural com paraformaldeído e furfural com PTSA, respetivamente.

Começando pela **Figura 4.25**, verifica-se que a amostra que ficou na estufa 24 horas apresenta uma quantidade menor de grupos hidroxilo ($3\,450\text{ cm}^{-1}$), possivelmente associada ao facto de ter ficado mais tempo exposta a temperatura e ter libertado moléculas de água que pudessem ter ficado retidas na estrutura. Quanto à ligação C-H dos grupos aldeído ligados ao anel aromático ($2\,600\text{ cm}^{-1}$) não se verifica discrepância entre as amostras, mas na banda da ligação C=O do grupo aldeído ou grupo ácido carboxílico – resultante da oxidação do primeiro – ligado ao anel aromático ($1\,700\text{ cm}^{-1}$) verifica-se diferenças, pois a banda encontra-se mais definida na amostra de 24 horas significando que o tempo que a amostra fica exposta a temperatura influencia a sua oxidação, ou seja mais grupos C=O mais oxidada a amostra [4], [18], [23], [31], [32], [34], [36].

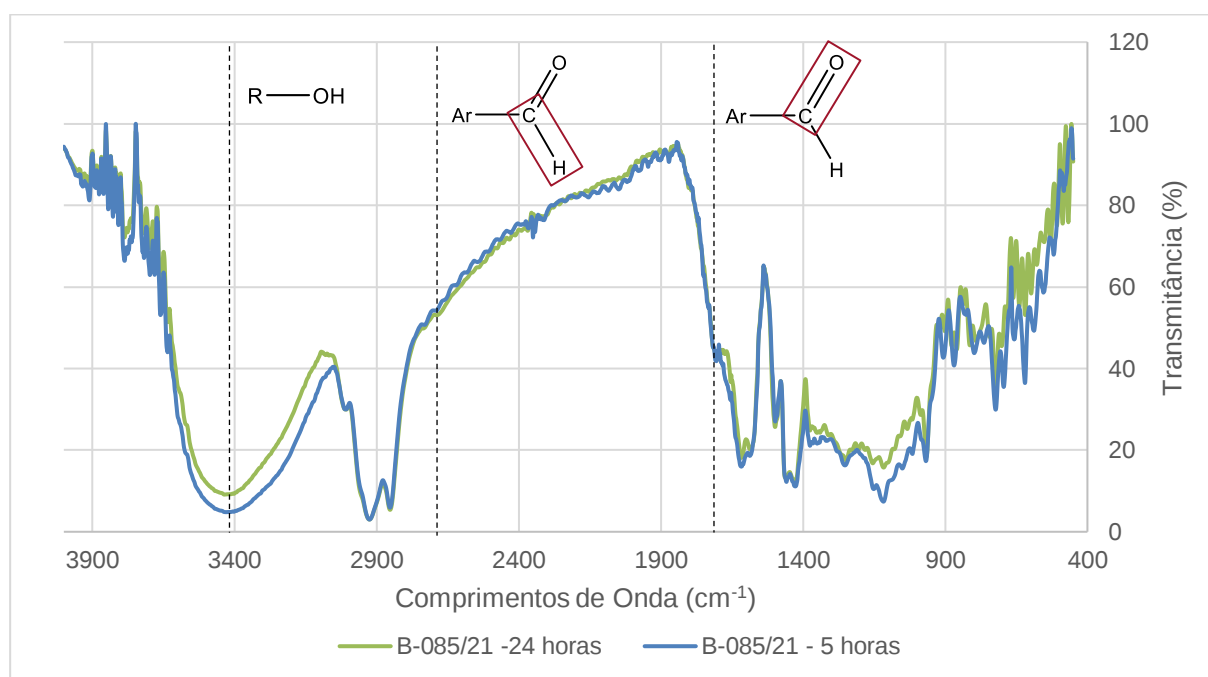


Figura 4.25 - Espectro de análise por infravermelho das resinas fenólicas com paraformaldeído e furfural

Por fim na **Figura 4.26**, não se verificam diferenças significativas entre as duas amostras apesar da diferença de tempo dentro da estufa que estas têm.

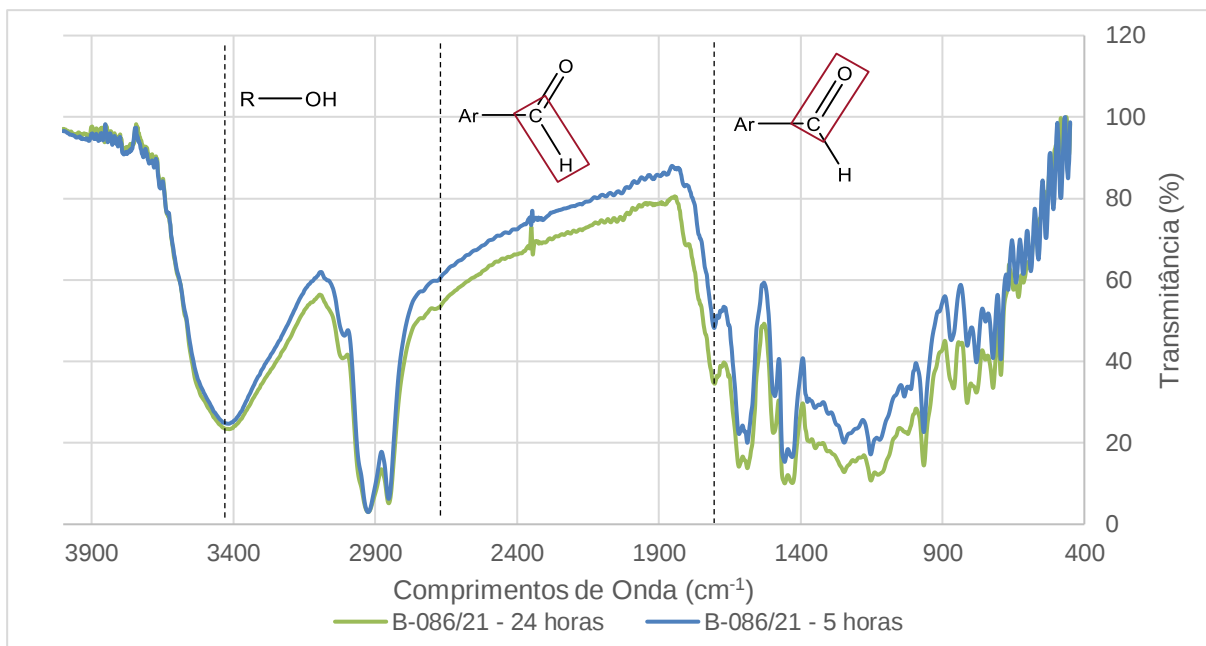


Figura 4.26 - Espectro de análise por infravermelho das resinas fenólicas com furfural e PTSA

No **anexo A3** encontram-se os espectros de FTIR das amostras de pó de resinas fenólicas industriais com furfural, pois concluiu-se que os espectros das mesmas não eram comparáveis aos laboratoriais.

4.4.1.3 Comparações

Na **Figura 4.27** estão apresentados os pós de resina fenólica castanho, fabricado com paraformaldeído (à esquerda), e o pó de resina fenólica negro, fabricado com furfural (à direita).



Figura 4.27 - Comparação visual entre pó castanho (Paraformaldeído) e pó negro (Furfural)

As diferenças mais importantes a referir sobre os dois tipos de resinas apresentados nos **subcapítulos 4.4.1.1 e 4.4.1.2** é que se verifica uma melhoria na estabilidade térmica quando se usa furfural ao invés de paraformaldeído, transparecendo-se nas percentagens de voláteis às diferentes temperaturas. A outra diferença é na percentagem de extraíveis, pois as amostras de furfural quando ficam apenas 5 horas na estufa têm percentagens muito superiores às produzidas com paraformaldeído

- de **13,60%** para aproximadamente **2%** - o que significa que o furfural é muito menos reativo que o paraformaldeído e precisa de mais tempo à temperatura de reação para chegar ao mesmo grau de reticulação.

O furfural, por ser menos reativo, aparenta trazer mais benefícios à estrutura da resina fenólica que o paraformaldeído. A adicionar a isto, as melhorias verificadas com a aplicação da hidrogenação nas amostras de paraformaldeído também foram notórias e em trabalho futuro seria interessante aplicar a reticulação com furfural a polímero de CNSL hidrogenado.

4.4.2 Resinas Fenólicas de polímero de CNSL com $\mu = 40\ 000\ \text{cP}$

Na **Tabela 4.9** encontram-se os resultados das análises aos pós de resinas fenólicas que foram fabricados com o polímero de CNSL com $\mu = 40\ 000\ \text{cP}$ e paraformaldeído. No caso destas amostras foram efetuados dois ensaios diferentes para as percentagens de voláteis a 105°C e 162°C.

Tabela 4.9 - Resultados das análises dos polímeros de CNSL com $\mu = 40\ 000\ \text{cP}$ e paraformaldeído

		Quantidade de Paraf. (g)	Voláteis 105°C (%)		Voláteis 162°C (%)		Extraíveis por Acetona (%)
			Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2	
Industriais	AR07720	10	0,83 $\pm 0,01$	0,87 $\pm 0,09$	1,11 $\pm 0,03$	1,25 $\pm 0,02$	1,10
Laboratório	B-061/21	10	-0,23 $\pm 0,03$	-0,36 $\pm 0,01$	6,06 $\pm 2,48$	-1,88 $\pm 0,03$	1,03
	B-062/21	8,3	-0,05 $\pm 0,01$	0,07 $\pm 0,01$	-1,86 $\pm 0,01$	-1,41 $\pm 0,01$	1,36
	B-063/21	7,9	-0,05 $\pm 0,02$	0,17 $\pm 0,08$	-1,78 $\pm 0,02$	-1,11 $\pm 0,15$	1,70

O ensaio em duplicado da percentagem de voláteis às duas temperaturas deveu-se ao facto de no primeiro ensaio a amostra com 10g de paraformaldeído para 100g de polímero de CNSL, B-061/21, ter queimado. O pó de resina fenólica quando queima apresenta valores de percentagens fora do normal, positivos e muito elevados, como é o caso dos **6,06%** e pelo aspeto, que se pode verificar na **Figura 4.28**.

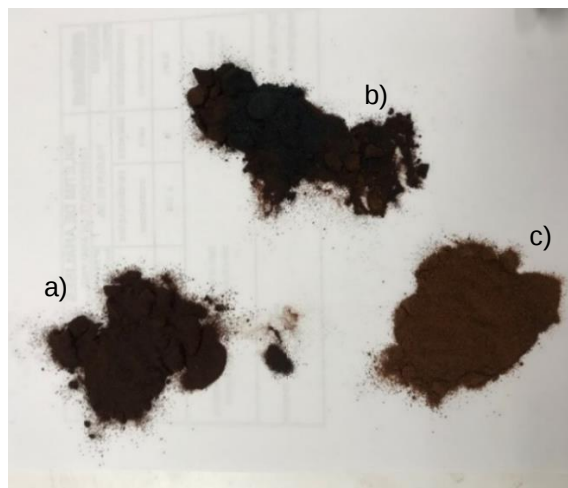


Figura 4.28 - Aparência do pó de resina fenólica após o ensaio de voláteis a a) 162°C, b) 162°C queimado e c) 105°C

Efetuuou-se o segundo ensaio uns dias depois, verificando-se a normalização dos valores de percentagem. Atribui-se a queima do pó de resina fenólica ao facto de a quantidade de 10g de paraformaldeído por 100g de polímero de CNSL ser muito elevada, e por esse motivo tornar a resina fenólica pouco estável ao ponto de autoignição quando exposta à temperatura de 162°C. Também se atribui ao facto de as análises terem sido realizadas no dia em que o pó foi fabricado, pois quando se repetiu o ensaio dos voláteis a 162°C dias mais tarde este não queimou. Isto indicia que os pós possam necessitar de um tempo de estabilização após o seu fabrico de modo que não ocorra a queima do pó durante a sua análise.

Em relação aos restantes valores dos ensaios de voláteis, estes mostram a mesma tendência que as resinas fenólicas fabricadas com polímero de CNSL com viscosidade de 18 000cP, os valores deixam de ser tão negativos com a diminuição da quantidade de paraformaldeído ou tornam-se mesmo positivos, como se verifica a 105°C nas amostras de 8,3g e 7,9g de paraformaldeído para 100g de polímero de CNSL. Nos valores de percentagem dos extraíveis por acetona também se verifica que os valores aumentam com a diminuição da quantidade de paraformaldeído.

Por fim, também se analisou uma amostra de pó de resina fenólica produzida industrialmente, AR07720, com a mesma formulação da amostra laboratorial B-061/21. Tal como se verificou nas amostras industriais de viscosidade de 18 000cP, os resultados das amostras industriais e laboratoriais não têm grande similaridade entre si, sem ser nas percentagens de extraíveis por acetona.

No **anexo A4** encontram-se os gráficos dos ensaios de estabilidade térmica do pó de resina fenólica industrial fabricada com polímero de viscosidade 40 000cP, pois por ter ensaios diferentes dos aplicados às amostras de laboratório não existem comparações pertinentes e no caso das amostras laboratoriais feitas com polímero de 40 000cP não foram efetuados ensaios de estabilidade térmica.

Na **Figura 4.29**, encontram-se os espetros de FTIR das amostras de viscosidade 40 000 cP, nas quais se verifica padrões referidos anteriormente, como não haver diferenças significativas nas bandas de grupos hidroxilo ($3\ 450\ \text{cm}^{-1}$). Nas bandas da ligação C–H dos grupos aldeído ligados ao anel aromático ($2\ 600\ \text{cm}^{-1}$) e na banda de vibração da ligação C=O de grupos aldeído ou grupos ácido

carboxílico – resultantes da oxidação do primeiro – ligados ao anel aromático verifica-se que as amostras mesmo com as variações das quantidades de paraformaldeído não têm diferenças pertinentes entre si, sendo que não era o expectável [4], [18], [23], [31], [32], [34], [36].

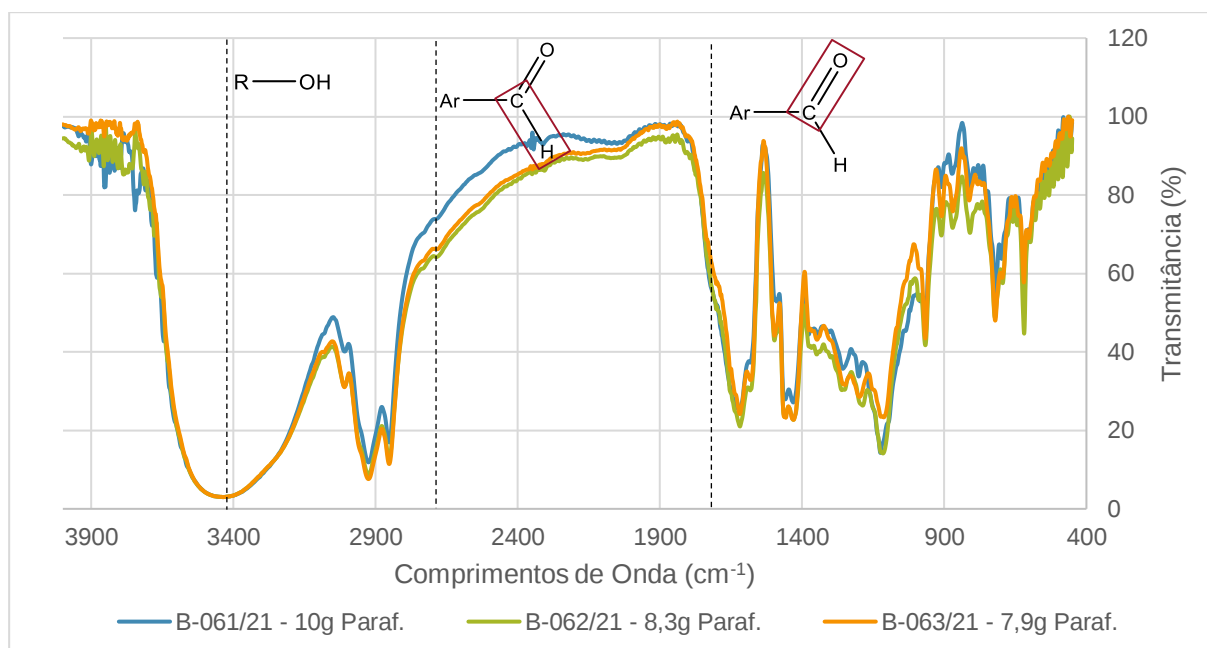


Figura 4.29 - Espectro de análise por infravermelho das resinas fenólicas de polímero de CNSL com $\mu = 40\ 000\text{cP}$

Na **Tabela 4.10**, encontra-se uma tabela resumo e de comparação dos pós de resinas fenólicas com as diferentes viscosidades de polímero de CNSL utilizadas e respetivas quantidades de paraformaldeído.

Começando pela percentagem dos extraíveis por acetona verifica-se que esta é menor nos pós de resinas fenólicas de viscosidade de 40 000 cP, isto deve-se ao facto de o polímero ter maior reticulação e por esse facto não ser tão facilmente dissolvido por acetona. Maior reticulação implica menor quantidade de oligómeros e consequentemente menor conteúdo para os extraíveis por acetona.

Relativamente às percentagens de voláteis, nota-se uma melhoria na estabilidade da resina fenólica quando exposta à temperatura de 162°C, no **Ensaio 2**, quando se utiliza o polímero de CNSL com a viscosidade superior, 40 000cP. Pelo mesmo motivo já referido com as resinas de polímero de CNSL hidrogenado, quanto maior a quantidade de ligações duplas consumidas mais estável será a resina fenólica produzida a partir desse mesmo polímero de CNSL.

Tabela 4.10 - Comparação entre resinas fenólicas fabricadas com $\mu = 18\ 000\ \text{cP}$ e $\mu = 40\ 000\ \text{cP}$

		Quant. de Paraf. (g)	Voláteis 105°C (%)		Voláteis 162°C (%)		Extraíveis por Acetona (%)
			1	2	1	2	
$\mu = 18\ 000\ \text{cP}$	B-069/21 ou B-163/21	10	-0,02 $\pm 0,07$	-	-2,34 $\pm 0,89$	-	1,09 $\pm 0,09$
	B-070/21 ou B-164/21	8,3	0,14 $\pm 0,07$	-	-1,72 $\pm 0,10$	-	1,64 $\pm 0,05$
	B-071/21 ou B-165/21	7,9	0,14 $\pm 0,07$	-	-1,54 $\pm 0,10$	-	1,96 $\pm 0,08$
$\mu = 40\ 000\ \text{cP}$	B-061/21	10	-0,23 $\pm 0,03$	-0,36 $\pm 0,01$	6,06 $\pm 2,48$	-1,88 $\pm 0,03$	1,03
	B-062/21	8,3	-0,05 $\pm 0,01$	0,07 $\pm 0,01$	-1,86 $\pm 0,01$	-1,41 $\pm 0,01$	1,36
	B-063/21	7,9	-0,05 $\pm 0,02$	0,17 $\pm 0,08$	-1,78 $\pm 0,02$	-1,11 $\pm 0,15$	1,70

4.4.3 Resina Fenólica de CNSL Hidrogenado e Polimerizado

Apesar de o polímero de CNSL hidrogenado não ter polimerizado como esperado, e ter formado grumos, tentou-se fabricar resina fenólica a partir do mesmo. Com isso em mente, começou-se por verificar se a resina reagia quando utilizado 10g de paraformaldeído por 100g de um polímero de CNSL não hidrogenado com viscosidade de aproximadamente 3 000 cP.

Tendo-se verificado que era possível fazer resina fenólica de um polímero de CNSL com viscosidade tão baixa, procedeu-se à reação do CNSL hidrogenado, que tinha sido polimerizado, com 10g de paraformaldeído por 100g de CNSL hidrogenado polimerizado, o aspeto da resina está apresentado na **Figura 4.30**.

Pelo aspeto observado na **Figura 3.4** e comparando com o observado na **Figura 4.30**, verifica-se que a formação desta resina não ocorreu da forma pretendida. A resina que se formou aparentava ter solidificado no exterior, mas quando se tentou quebrar para proceder à sua moagem apresentava uma textura esponjosa no seu interior, não tendo sido possível moer a mesma. No entanto, procedeu-se às análises das amostras com polímero de CNSL tradicional para demonstrar que se este não tivesse sido hidrogenado era possível fazer a sua reação e análise, expressas na **Tabela 4.11**.



Figura 4.30 - Resina obtida pela reação de 10g de paraformaldeído por 100g CNSL hidrogenado e polimerizado

Relativamente aos resultados obtidos (**Tabela 4.11**), era expectável que os valores das percentagens dos voláteis dos pós de resinas fenólicas em análise, de polímero de CNSL com viscosidade de 3 000cP, transparecessem menos estabilidade térmica. Isto porque foram fabricadas através de um polímero com uma viscosidade muito inferior à que normalmente é utilizada e, como se referiu no subcapítulo anterior, as amostras de 18 000 cP tinham percentagens mais negativas que as amostras de 40 000 cP nos voláteis a 162 °C.

No entanto verifica-se que os valores de voláteis das amostras de 3 000cP se encontram no mesmo intervalo de valores que as amostras feitas com polímeros de 18 000cP e 40 000cP.

Por fim, aos extratos por acetona retirados das amostras de 3 000cP verifica-se que estes são superiores, querendo isto dizer a diminuição da viscosidade do polímero afeta este parâmetro como já se esperava. Quanto menor a viscosidade do polímero utilizado maior a percentagem de extraíveis por acetona.

Tabela 4.11 - Resultados das resinas fenólicas fabricadas com polímero de CNSL de 3000 cP e comparação com as resinas de 18 000cP e 40 000cP

	Viscosidade (cP)	Quant. de Paraf. (g)	Voláteis 105°C (%)		Voláteis 162°C (%)		Extraíveis por Acetona (%)
			1	2	1	2	
B-187/21	2 700	10	0,09 ±0,01	-	-1,80 ±0,03	-	1,64
B-188/21	3 500	10	0,002 ±0,01	-	-2,05 ±0,02	-	1,19
B-069/21 ou B-163/21	18 000	10	-0,02 ±0,07	-	-2,34 ±0,89	-	1,09 ±0,09
B-061/21	40 000	10	-0,23 ±0,03	-0,36 ±0,01	6,06 ±2,48	-1,88 ±0,03	1,03

5 Conclusões e Trabalho Futuro

Esta dissertação teve como objetivo principal compreender e resolver os problemas de estabilidade térmica que se verificam nas resinas fenólicas, fabricadas com polímero de CNSL e paraformaldeído. Com o intuito de melhor entender o produto em uso, o CNSL, procedeu-se à sua análise por ^1H NMR, que permitiu entender que a quantidade de ligações duplas presentes na cadeia lateral por molécula influencia a sua reatividade e por consequência a estabilidade térmica que vem associada à mesma.

Para reduzir esta reatividade, efetuou-se a hidrogenação da cadeia lateral do CNSL, mas concluiu-se que a mesma não ocorreu uniformemente, não permitindo uma polimerização homogênea, resultando num produto líquido com grumos. A polimerização de CNSL até à viscosidade pretendida seguida de hidrogenação – com o objetivo de eliminar o máximo de duplas da cadeia lateral – revelou-se um método mais adequado.

Através do desenvolvimento desta solução, foi possível concluir que parte dos problemas de estabilidade térmica verificados na resina fenólica se deve à oxidação das ligações duplas da cadeia lateral, observando-se um menor ganho de massa na análise de percentagem de voláteis das amostras hidrogenadas. Verificou-se ainda, nos ensaios de estabilidade térmica, que a resina obtida a partir de 7,9 g de paraformaldeído por 100g de polímero hidrogenado de CNSL, apesar da sua temperatura ter atingido valores superiores à temperatura da estufa, não chegou a chumbar no ensaio, como todas as amostras produzidas com paraformaldeído.

Relativamente aos restantes problemas de estabilidade encontrados nos pós de resinas fenólicas de paraformaldeído, verificou-se que estão associados ao aldeído utilizado e isso é comprovado quando é utilizado um aldeído menos reativo como o furfural para a produção das resinas, e as percentagens de voláteis deixam de apresentar valores negativos.

Por fim, ao comparar os pós de resinas fenólicas com formulações iguais, produzidos industrialmente e laboratorialmente, verifica-se que estas não apresentam valores semelhantes de percentagem de voláteis, nem comportamentos semelhantes quanto ao ensaio de estabilidade térmica. Também aquando da comparação dos espectros de FTIR verifica-se que estas não têm bandas semelhantes. Estes comportamentos diferentes poderão estar relacionados com a maior exposição da resina aos elementos exteriores na produção industrial devido às diferentes escalas de produção e aos diferentes tempos decorridos entre produção e determinação de percentagem de voláteis para os dois tipos de amostras.

Como trabalho futuro sugere-se que se continue o trabalho aqui descrito, por ter demonstrado desenvolvimentos positivos no aumento da estabilidade térmica dos pós de resinas fenólicas com paraformaldeído, e também se sugere que se acrescente formulações novas. Como formulações novas, sugere-se o fabrico de pós de resinas fenólicas com polímero hidrogenado de CNSL e furfural ou mesmo continuar a utilizar paraformaldeído e adicionar aditivos que estabilizem a fórmula como o ácido bórico, ou mesmo antioxidantes à base de fosforo ou de enxofre. Na sequência destas alterações,

sugere-se a aplicação dos mesmos métodos de análise da presente dissertação de modo a comparar e a concluir sobre como beneficiou ou não o estudo.

Como não foram concluídos os ensaios de estabilidade térmica, sugere-se a produção de mais polímero hidrogenado de CNSL de modo a produzir mais resina com a formulação de 7,9 g de paraformaldeído por 100 g de polímero de CNSL e fazer os ensaios em falta. Ainda nesta linha de raciocínio, sugere-se fazer ensaios de estabilidade às amostras de resina de furfural com polímero de CNSL não hidrogenado.

Para futura aplicação em contexto industrial da hidrogenação do polímero de CNSL, sugere-se o eventual estudo de custo benefício do mesmo.

Bibliografia

- [1] P. Blazdell, «The mighty cashew», *Interdiscip. Sci. Rev.*, vol. 25, n. 3, pp. 220–226, 2000, doi: 10.1179/030801800679251.
- [2] M. C. Lubi e E. T. Thachil, «Cashew nut shell liquid (CNSL) - A versatile monomer for polymer synthesis», *Des. Monomers Polym.*, vol. 3, n. 2, pp. 123–153, 2000, doi: 10.1163/156855500300142834.
- [3] D. Balgude e A. S. Sabnis, «CNSL: An environment friendly alternative for the modern coating industry», *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 11, n. 2, pp. 169–183, 2014, doi: 10.1007/s11998-013-9521-3.
- [4] P. Campaner, D. D'Amico, L. Longo, C. Stifani, e A. Tarzia, «Cardanol-Based Novolak Resins as Curing Agents of Epoxy Resins», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, n. 5, pp. 2658–2667, 2010, doi: 10.1002/app.
- [5] M. Telascrêa, A. L. Leão, M. Z. Ferreira, H. F. F. Pupo, B. M. Cherian, e S. Narine, «Use of a Cashew Nut Shell Liquid resin as a potential replacement for phenolic resins in the preparation of panels - A review», *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 604, n. 1, pp. 222–232, 2014, doi: 10.1080/15421406.2014.968509.
- [6] «Resibras, resinas para abrasivos, resinas para cortiça, granulados borracha». https://www.resibras.pt/Resibras_Resibras_Resibras_Resibras_Resibras.html (acedido Out. 25, 2021).
- [7] L. Pilato, «Phenolic resins: 100 Years and still going strong», *React. Funct. Polym.*, vol. 73, n. 2, pp. 270–277, 2013, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2012.07.008.
- [8] K. Hirano e M. Asami, «Phenolic resins-100 years of progress and their future», *React. Funct. Polym.*, vol. 73, n. 2, pp. 256–269, 2013, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2012.07.003.
- [9] D. Valdez e E. Nagy, *Phenolic Resins: A Century of Progress*, 1.^a ed. Nova Iorque, EUA: Springer, 2010.
- [10] K. J. Anderson, «Bakelite: 80 years since the first synthetic resin», *MRS Bull.*, vol. 14, n. 7, p. 69, 1989, doi: 10.1557/S0883769400062242.
- [11] M. Nagel e R. Festa, «Dr. Baekland's Bakelite», vol. 57, n. 11, pp. 811–812, 1980.
- [12] A. Pizzi e C. C. Ibeh, *Phenol-Formaldehydes*, 3.^a ed. Epinal, França: Elsevier Inc., 2014.
- [13] V. M. Zakoshansky, «The cumene process for phenol-acetone production», *Pet. Chem.*, vol. 47, n. 4, pp. 273–284, 2007, doi: 10.1134/S096554410704007X.
- [14] R. J. Schmidt, «Industrial catalytic processes—phenol production», *Elsevier B.V.*, 2004, Acedido: Set. 29, 2021. [Em linha]. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/271346/1-s2.0-S0926860X00X03328/1-s2.0-S0926860X04007562/main.pdf?X-Amz-Security->

Token=IQoJb3JpZ2luX2VjEFYacXVzLWVhc3QtMSJGMEQCIHHcAoed5JrDmiUyIYmmEXInmLBFIBbyC3rXV6Pjy6E6AiBULMANL9IO7hnJLiBhBqDAACHxAsbBINtWLCTGPJk1vSqD.

- [15] G. J. Millar e M. Collins, «Industrial Production of Formaldehyde Using Polycrystalline Silver Catalyst», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, n. 33, pp. 9247–9265, 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.7b02388.
- [16] L. C. Nhien, N. V. D. Long, S. Kim, e M. Lee, «Design and optimization of intensified biorefinery process for furfural production through a systematic procedure», *Biochem. Eng. J.*, vol. 116, pp. 166–175, 2016, doi: 10.1016/j.bej.2016.04.002.
- [17] J. A. Kiernan, «Formaldehyde, Formalin, Paraformaldehyde and Glutaraldehyde: What they are and what they do», pp. 8–13, 1994.
- [18] T. Loureiro, R. M. M. Dip, E. Lucas, e L. Spinelli, «Cardanol Polymerization Under Acid Conditions By Addition And Condensation Reactions», *J. Polym. Environ.*, vol. 26, n. 2, pp. 555–566, 2018, doi: 10.1007/s10924-017-0969-6.
- [19] M. Lubic e E. T. Thachil, «Copolymerization of Cashew Nut Shell Liquid (CNSL) and phenol by condensation with hexamine», *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, vol. 52, n. 9, pp. 793–807, 2003, doi: 10.1080/713743717.
- [20] H. P. Bhunia, G. B. Nando, A. Basak, S. Lenka, e P. L. Nayak, «Synthesis and characterization of polymers from cashewnut shell liquid (CNSL), a renewable resource III. Synthesis of a polyether», *Eur. Polym. J.*, vol. 35, n. 9, pp. 1713–1722, 1999, doi: 10.1016/S0014-3057(98)00244-4.
- [21] P. H. Gedam e P. S. Sampathkumaran, «Cashew nut shell liquid: Extraction, chemistry and applications», *Prog. Org. Coatings*, vol. 14, n. 2, pp. 115–157, 1986, doi: 10.1016/0033-0655(86)80009-7.
- [22] F. H. A. Rodrigues, J. P. A. Feitosa, N. M. P. S. Ricardo, F. C. F. De França, e J. O. B. Carioca, «Antioxidant activity of Cashew Nut Shell Liquid (CNSL) derivatives on the thermal oxidation of synthetic cis-1,4-polyisoprene», *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 17, n. 2, pp. 265–271, 2006, doi: 10.1590/S0103-50532006000200008.
- [23] R. Srivastava e D. Srivastava, «Mechanical, chemical, and curing characteristics of cardanol–furfural-based novolac resin for application in green coatings», *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 12, n. 2, pp. 303–311, 2015, doi: 10.1007/s11998-014-9630-7.
- [24] N. L. Jadhav, S. K. C. Sastry, e D. V. Pinjari, «Energy efficient room temperature synthesis of cardanol-based novolac resin using acoustic cavitation», *Ultrason. Sonochem.*, vol. 42, n. December 2017, pp. 532–540, 2018, doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.12.001.
- [25] P. Rahmawati, A. H. Ramelan, S. D. Marliyana, N. S. Suharty, e S. Wahyuningsih, «Synthesis of Cardanol-Based Novolac Resin from Cashew Nut Shell Liquid», *J. Eng. Sci.*, vol. 15, pp. 23–33, 2019, doi: 10.21315/jes2019.15.3.

- [26] T. W. G. Solomons, C. B. Fryhle, e S. A. Snyder, *Organic Chemistry*, 12.^a ed. EUA: Wiley, 2016.
- [27] D. S. C. de Sousa, «Conceito de bio-refinaria aplicado ao processo de hidrogenação de óleo de peixe para a produção de um combustível alternativo», 2016.
- [28] D. Lomonaco *et al.*, «Study of technical CNSL and its main components as new green larvicides», *Green Chem.*, vol. 11, n. 1, pp. 31–33, 2009, doi: 10.1039/b811504d.
- [29] «ISO - ISO 2555:2018 - Plastics — Resins in the liquid state or as emulsions or dispersions — Determination of apparent viscosity using a single cylinder type rotational viscometer method». <https://www.iso.org/standard/70023.html> (acedido Set. 09, 2021).
- [30] «ASTM D1259 - 06(2018) Standard Test Methods for Nonvolatile Content of Resin Solutions». <https://www.astm.org/Standards/D1259.htm> (acedido Set. 09, 2021).
- [31] P. P. S. Chuayjuljit, P. Rattanametangkool, «Preparation of Cardanol-Formaldehyde Resins from Cashew Nut Shell Liquid for the Reinforcement of Natural Rubber», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 104, pp. 1997–2002, 2006, doi: 10.1002/app.
- [32] D. S. Ranjana Yadav, «Synthesis and Properties of Cardanol-Based Epoxidized Novolac Resins Modified with Carboxyl-Terminated Butadiene–Acrylonitrile Copolymer», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 114, pp. 1670–1681, 2008, doi: 10.1002/app.
- [33] D. M. Patil, G. A. Phalak, e S. T. Mhaske, «Enhancement of anti-corrosive performances of cardanol based amine functional benzoxazine resin by copolymerizing with epoxy resins», *Prog. Org. Coatings*, vol. 105, n. April, pp. 18–28, 2017, doi: 10.1016/j.porgcoat.2016.10.027.
- [34] K. de P. Costa, B. M. de Viveiros, M. A. S. Schmidt Junior, P. A. Z. Suarez, e M. J. C. Rezende, «Chemical transformations in technical cashew nut shell liquid and isolated mixture of cardanols, evaluation of the antioxidant activity and thermal stability of the products for use in pure biodiesel», *Fuel*, vol. 235, n. August 2018, pp. 1010–1018, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2018.08.111.
- [35] S. Y. Lin e C. W. Dence, *Methods in Lignin Chemistry*, 1.^a ed. Heidelberg, Berlim: Springer, 1992.
- [36] C. Sim, M. Hamdan, Z. Iasmail, e M. Ahmad, «Assessment of Herbal Medicines by Chemometrics - Assisted Interpretation of FTIR Spectra», *J. Anal. Chim. Acta*, 2004.

Anexos

A1 – Gel time das amostras com furfural

Antes da produção das amostras de pó de resina fenólica de furfural procedeu-se aos *gel time* com diferentes formulações com furfural e PTSA de modo a concluir sobre a reatividade e sucesso das mesmas. Os tempos obtidos através do método estão na **Tabela A1.1**.

Tabela A1.1 - Gel time das amostras com formulações com furfural

Amostra	1	2	3	4
Quantidade de polímero (g)	10	10	10	10
Quantidade de furfural (g)	2	2	2	2
Quantidade de PTSA (g)	-	0,04	-	0,04
Quantidade NaOH (aq. a 40%) (g)	-	-	2,44	2
Gel Time	2'37"52	2'08"16	Não reagiu	Não reagiu

Pelos valores da tabela, verifica-se que a reação com furfural se dá 30 segundos mais depressa quando se adiciona o PTSA e não se dá de todo quando se adiciona base, NaOH (aq. a 40%).

A2 – Ensaios de estabilidade térmica das amostras industriais de polímero de CNSL com $\mu = 18\,000\text{cP}$

Neste anexo encontram-se os ensaios de estabilidade térmica das amostras industriais de pó de resinas fenólicas de polímero de CNSL com viscosidade de 18 000cP.

Os ensaios apresentados na **Figura A2.1**, **Figura A2.2** e **Figura A2.3** são das amostras de 8,3g, 7,9g e 10g de paraformaldeído por 100g de polímero CNSL, respetivamente. As amostras de 8,3 g e 7,9g de paraformaldeído por 100g de polímero de CNSL foram sujeitas ao **ensaio de 540g a 100°C** e a amostra de 10g de paraformaldeído por 100g de polímero de CNSL foi sujeita ao **ensaio de 50g a 140°C**. As duas curvas no gráfico representam datas diferentes, sendo que a mais antiga foi realizada *à priori* da presente dissertação.

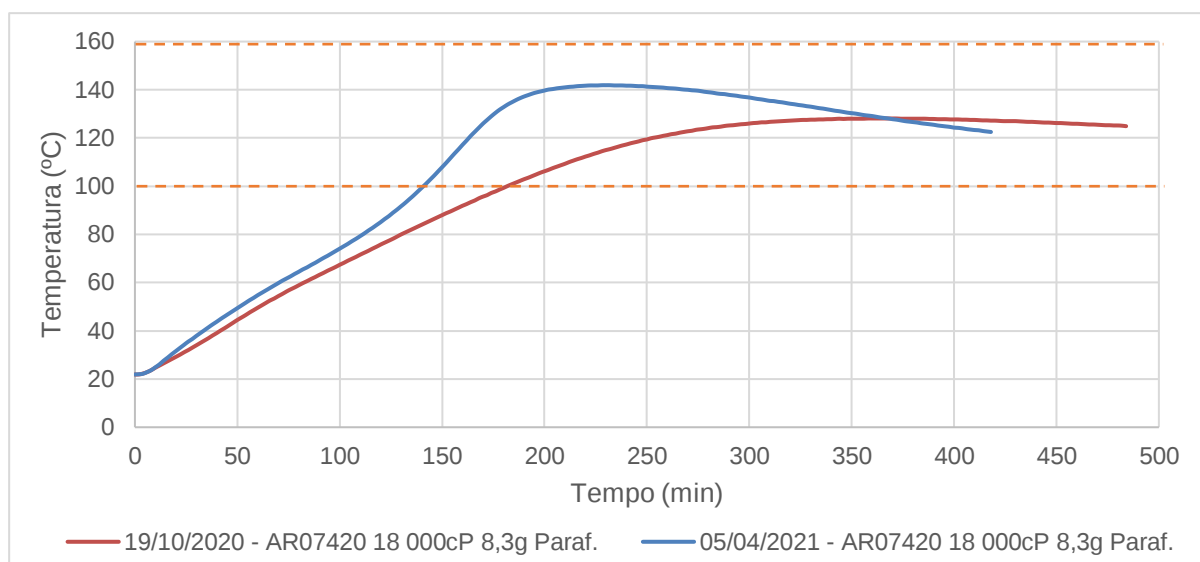


Figura A2.1 - Gráfico do ensaio de estabilidade térmica 540g a 100°C da amostra industrial AR07420

Pela observação da **Figura A2.1**, verifica-se que com a passagem de tempo desde o fabrico da resina fenólica que esta começa a ter um comportamento diferente aquando exposto ao calor, tal como se verificou nos ensaios de percentagens de voláteis que os valores de percentagem estavam fora do normal. O mesmo comportamento verifica-se nas restantes amostras cujos ensaios estão expressos nas **Figura A2.2** e **Figura A2.3**.

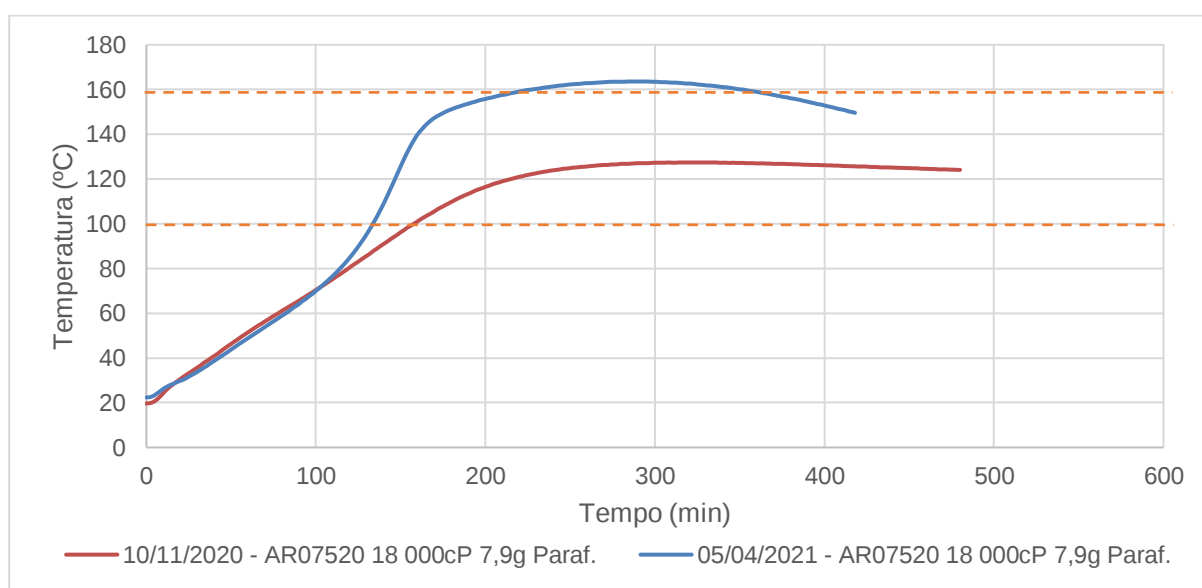


Figura A2.2 - Gráfico do ensaio de estabilidade térmica 540g a 100°C da amostra industrial AR07520

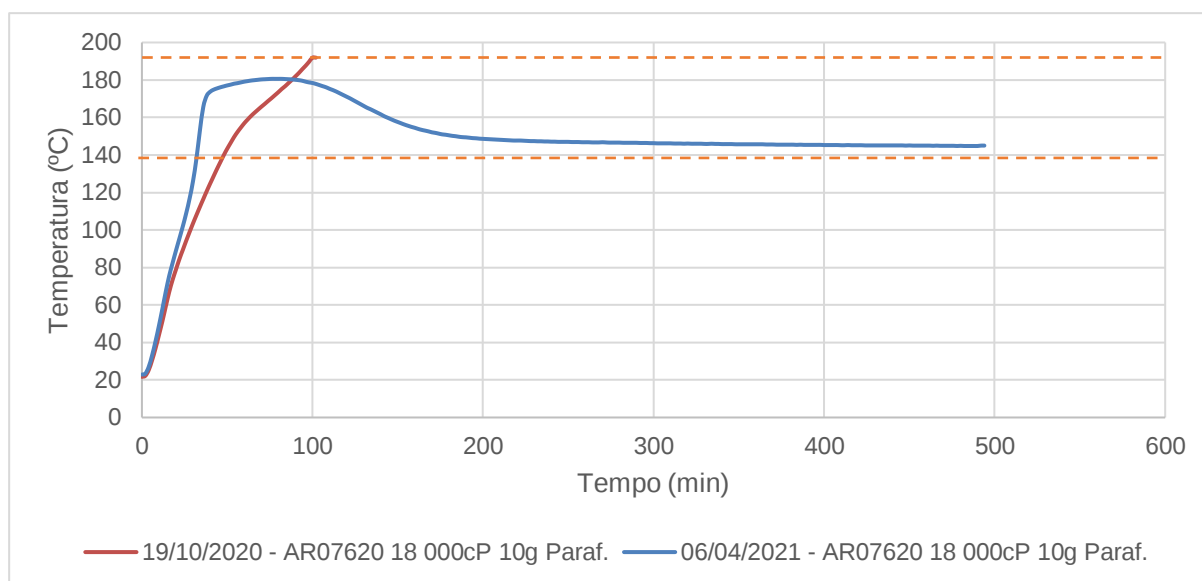


Figura A2. 3 - Gráfico do ensaio de estabilidade térmica 50g a 140°C da amostra industrial AR07620

A3 – Espetros de FTIR das amostras industriais

Na **Figura A3.1** e **Figura A3.2** estão apresentados os espetros de FTIR das amostras industriais de paraformaldeído e de furfural, respetivamente. Estes espetros não estão presentes no corpo principal do trabalho por se ter chegado a conclusão de que são muito diferentes dos homónimos fabricados em laboratório.

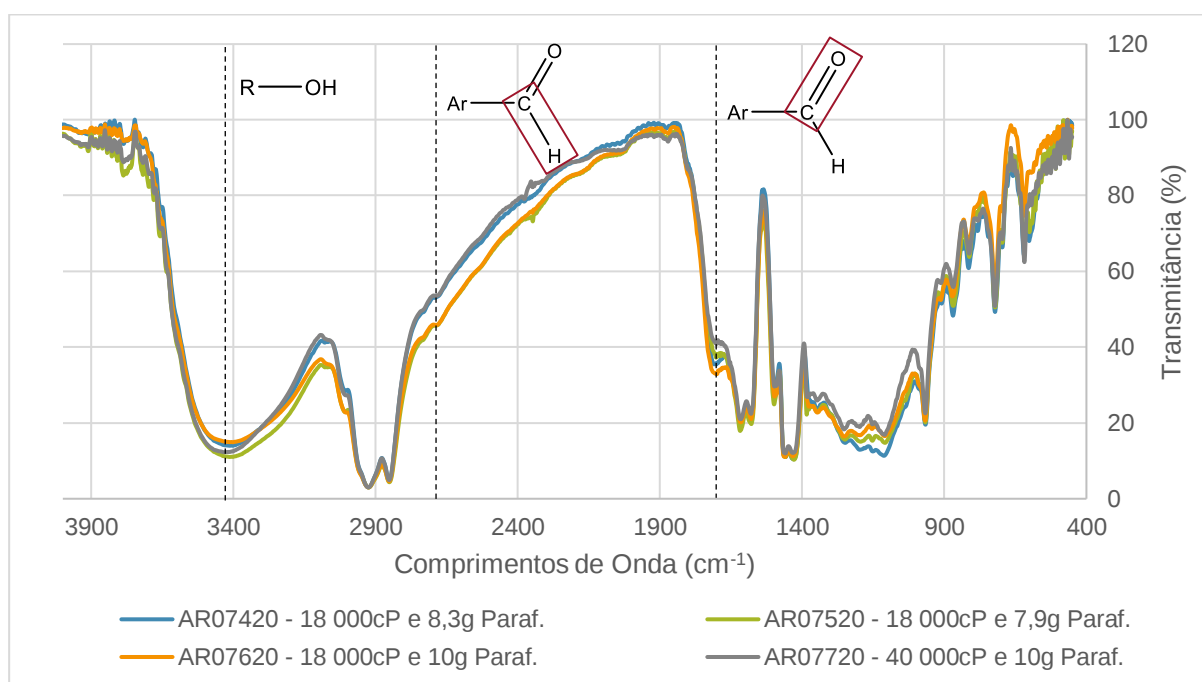


Figura A3.1 - Espectro de análise por infravermelho das resinas fenólicas industriais de paraformaldeído

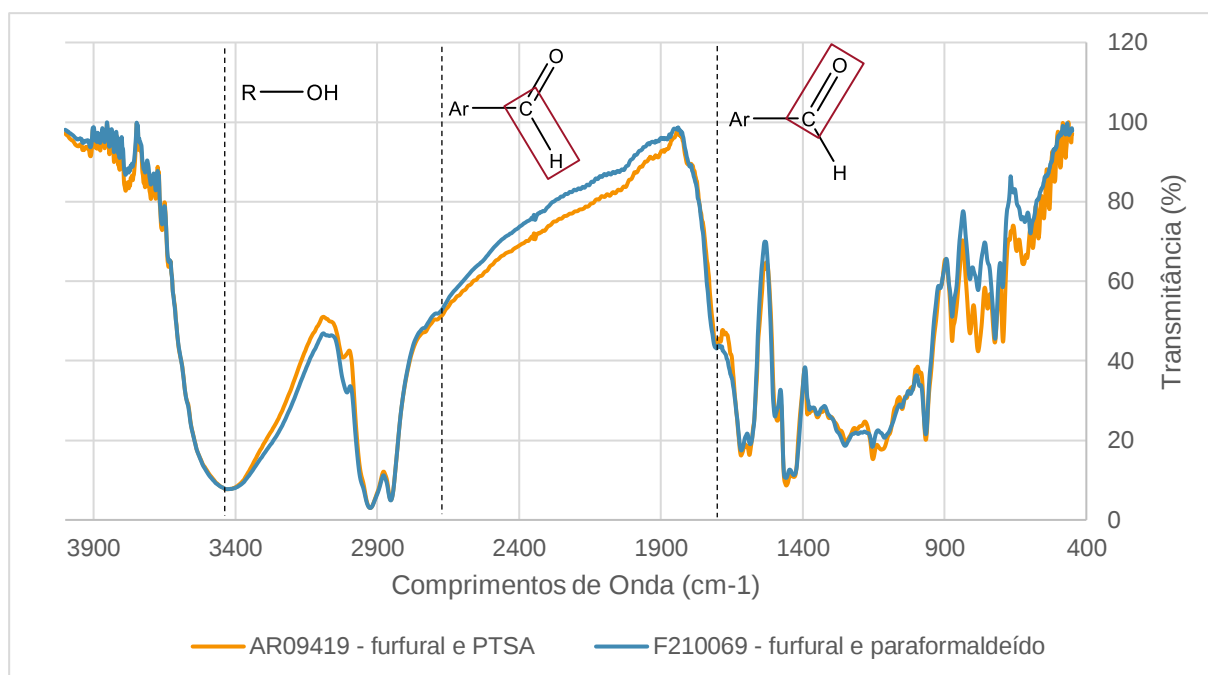


Figura A3.2 - Espectro de análise por infravermelho das resinas fenólicas industriais de furfural e PTSA e furfural e paraformaldeído

A4 – Ensaios de estabilidade térmica das amostras industriais de polímero de CNSL com $\mu = 40\ 000\text{cP}$

No presente anexo encontram-se os ensaios de estabilidade térmica da amostra industrial de polímero de CNSL com viscosidade de 40 000cP.

O ensaio apresentado na **Figura A4.1** é de **540g a 100°C** e o da **Figura A4.2** é de **50g e 140°C**, estes ensaios são da amostra AR07720. As duas curvas apresentadas em cada gráfico correspondem a datas diferentes em que se realizou o ensaio da amostra.

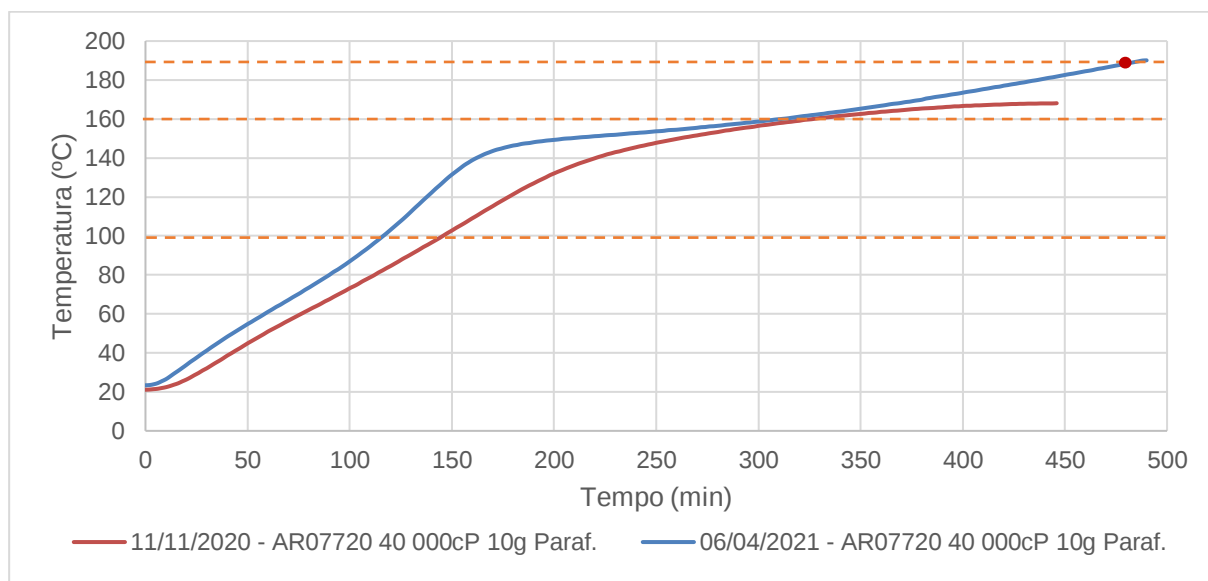


Figura A4.1 - Gráfico do ensaio de estabilidade térmica 540g a 100°C da amostra industrial AR07720

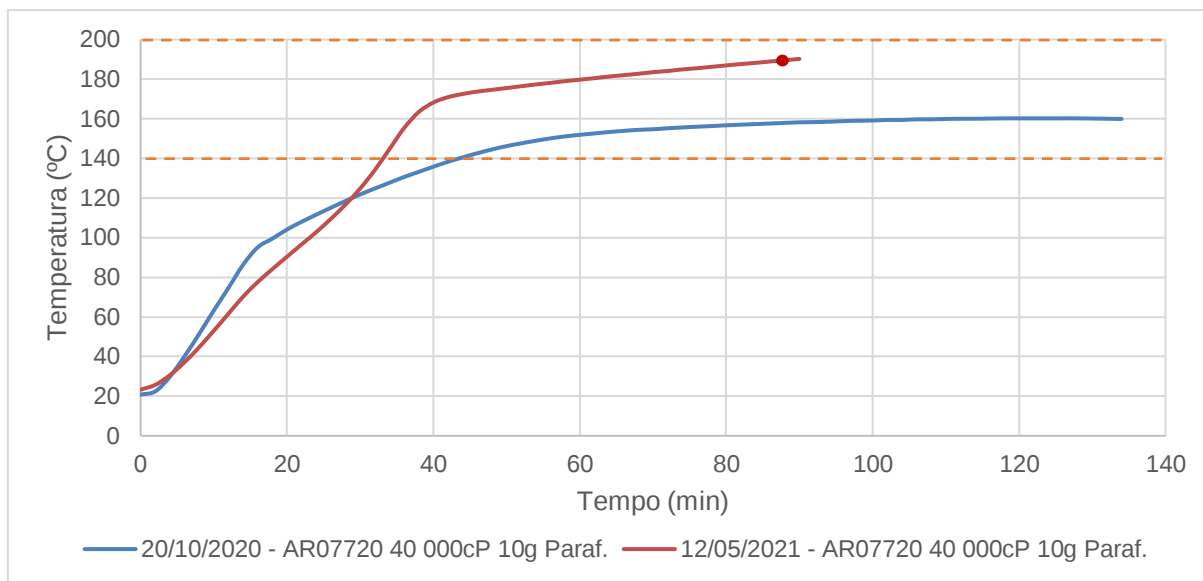


Figura A4.2 - Gráfico do ensaio de estabilidade térmica 50g a 140°C da amostra industrial AR07720

