

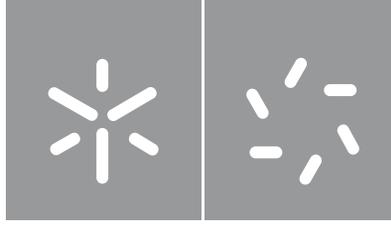


Anita Isabel Branco Pereira

**Melhoramento de processos de cura
de resinas utilizando o método
de DSC**

Universidade do Minho
Escola de Ciências





Universidade do Minho

Escola de Ciências

Anita Isabel Branco Pereira

**Melhoramento de processos de cura
de resinas utilizando o método
de DSC**

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química

Trabalho efetuado sob a orientação do

Doutor Emanuel José Esposito Pereira

e da

Professora Doutora Maria Manuela Silva Pires Silva

DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho

Licença concedida aos utilizadores deste trabalho



Atribuição-NãoComercial-Compartilhaqual
CC BY-NC-SA

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer à Professora Doutora Maria Manuela da Silva Pires Silva pela disponibilidade prestada ao longo desta dissertação, pelos comentários, sugestões e correções que partilhou comigo ao longo deste percurso.

Agradeço à empresa KGS Diamond pela oportunidade de estágio, que me permitiu enriquecer os conhecimentos adquiridos ao longo do meu percurso académico. Agradeço também ao orientador da empresa, Doutor Emanuel Pereira, pela disponibilidade, pelos esclarecimentos prestados e pelo apoio que deu ao longo deste percurso.

Um agradecimento especial à equipa de Investigação e Desenvolvimento da KGS Diamond por toda a ajuda, apoio, conhecimento transmitido ao longo das várias etapas deste estágio. Agradeço ainda à minha colega de estágio pelos bons momentos de entreajuda ao longo desta jornada.

Por último agradeço em especial aos meus pais, ao meu namorado e à minha amiga por toda a ajuda, incentivo e compreensão que me transmitiram ao longo do meu percurso académico que me permitiu finalizar mais uma etapa da minha vida.

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Melhoramento de processos de cura de resinas utilizando o método de DSC

Resumo

Nesta dissertação foi estudado o melhoramento do processo de cura de duas resinas (A e B) utilizando o método de calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

Numa primeira etapa executou-se a caracterização inicial das duas resinas estudadas, para melhor compreensão acerca do comportamento das mesmas pela técnica DSC. Numa segunda etapa para efetuar a melhoria do processo de cura, testou-se novos processos de cura para as duas resinas, nas quais foi retirado tempo à cura standard. Para a resina A foi efetuada a cura 1 (-30 min), cura 2 (-1 h), cura 3 (-1,5h) e para a resina B foi efetuada a cura 1 (-30 min) e cura 2 (-1h). A partir dos novos processos de cura, verificou-se que com o aumento de tempo que é retirado à cura, maior a área do pico exotérmico de cura, o que se reflete numa possibilidade de as resinas se encontrarem menos curadas do que as resinas curadas com a cura standard.

Numa terceira etapa realizaram-se testes de performance às duas resinas. Para a ferramenta que continha a resina A concluiu-se que o melhor resultado obteve-se para a cura 1 (-30 min), visto ter apresentado um aumento de poder de corte e um aumento no tempo de vida relativamente à ferramenta curada com a cura standard. Para a ferramenta que continha a resina B, o teste de performance foi inconclusivo.

Numa última etapa avaliou-se os consumos, e custos energéticos dos processos de cura otimizados das resinas, e concluiu-se que para a resina A, a cura 1 (-30 min) alcançou menores consumos energéticos traduzindo-se numa redução anual de 60 €, o que corresponde a uma poupança de 3,23% face ao processo de cura standard. Quanto à resina B, uma vez que não foi possível determinar qual o melhor processo de cura, não se realizou reduções a nível dos consumos e custos energéticos.

Os resultados obtidos permitiram a obtenção de ferramentas com melhor poder de corte, aumento do tempo de vida e ainda uma poupança a nível energético que pode também traduzir-se num aumento de produtividade da empresa.

Palavras-chave: processo de cura, método DSC, resinas, materiais abrasivos

Improving resin curing processes using the DSC method

Abstract

This dissertation studied the improvement of the curing process of two resins (A and B) using the differential scanning calorimetry (DSC) method.

In the first stage, the initial characterization of the two resins studied was carried out in order to gain a better understanding of their behavior using the DSC technique. In a second stage, in order to improve the curing process, new curing processes were assessed for the two resins, in which time was taken away from the standard curing. Resin A was cured 1 (-30 min), 2 (-1 h) and 3 (-1.5 h) and resin B was cured 1 (-30 min) and 2 (-1 h). Based on the new curing processes, it was found that the longer the curing time, the greater the area of the exothermic curing peak, which is reflected in the possibility that the resins are less cured than the resins cured with the standard cure.

In a third stage, performance tests were conducted on the two resins. For the tool containing resin A, it was concluded that the best result was obtained for cure 1 (-30 min), as it showed an increase in cutting power and an increase in lifetime compared to tool cured with the standard cure. For the tool containing resin B, the performance test was inconclusive.

In a final step, the energy consumption and costs of the optimized resin curing processes were evaluated, and it was concluded that for resin A, curing 1 (-30 min) achieved lower energy consumption, resulting in an annual reduction of €60, which corresponds to a saving of 3.23% compared to the standard curing process. As for resin B, since it was not possible to determine the best curing process, there were no reductions in energy consumption or costs.

The results obtained led to tools with better cutting power, longer tool life and energy savings, which can also be translated into increased productivity for the company.

Keywords: curing process, DSC method, resins, abrasive materials

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vi
Lista de Abreviaturas, Acrónimos e Siglas	x
Índice de Figuras.....	xi
Índice de Tabelas	xiii
1.Enquadramento e estrutura de tese	1
2.Fundamentos teóricos.....	2
2.1.Polímeros	2
2.1.1.História dos polímeros	4
2.2.Resinas fenólicas	4
2.2.1.Fenol.....	4
2.2.2.Formaldeído	6
2.2.3.Propriedades das resinas fenólicas.....	7
2.2.3.1.Resina <i>novolac</i>	7
2.2.3.2.Resina <i>Resol</i>	8
2.3.Mecanismos de síntese de resinas fenólicas.....	9
2.3.1.Mecanismo de reação de síntese de fenol-formaldeído em meio básico (<i>reso</i>).....	9
2.3.2.Mecanismo de reação de síntese do fenol-formaldeído em meio ácido (<i>novolac</i>)	10
2.3.3.Cura de resinas fenólicas	11
2.4.Resina de poli(uretano) (PU)	13
2.4.1.Isocianatos	15
2.4.2.Polióis	17
2.4.3.Síntese e cura de resina PU	18
2.5.Abrasivos.....	18
2.5.1.Abrasivos aglomerados	19
2.5.2.Abrasivos revestidos	20
2.5.3.Ferramentas abrasivas.....	21
2.6.Sílica coloidal fumada	23
2.7.Carboneto de Silício (SiC).....	25
2.7.1.História.....	25
2.7.2.Características do SiC	25
2.7.3.Aplicações	26
2.8.Diamante.....	27
2.8.1.Aplicações	28

2.9.Técnica de caracterização.....	28
2.9.1.Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)	28
2.9.2.Equipamento DSC	30
2.9.3.Vantagens da técnica.....	30
2.9.4.Fatores associados às curvas de DSC	31
2.9.4.1.Tipo de cadinho.....	31
2.9.4.2.Atmosfera inerte	33
2.9.4.3.Velocidade de aquecimento	33
3.Parte experimental	35
3.1.Equipamento DSC	35
3.2.Software <i>Proteus</i>	36
3.3.Materiais	37
3.4.Procedimento experimental.....	37
3.4.1.Descrição das amostras.....	37
3.4.2.Preparação de amostras para DSC.....	39
3.5.Metodologia	39
3.5.1.Método I	40
3.5.2.Método II	41
3.5.3.Método III	42
3.5.4.Método IV	43
3.5.5.Método V	44
3.6.Programa de cura A.....	45
3.7.Programa de cura B.....	45
4.Análise e Discussão de Resultados Experimentais	46
4.1.Caracterização inicial das amostras em produção	46
4.1.1.Caracterização inicial da resina A.....	47
4.1.1.1.Análise I (resina base).....	47
4.1.1.2.Análise II (mistura A não curada)	49
4.1.1.3.Análise III (painéis de mistura A curada em equipamentos diferentes)	50
4.1.1.4.Análise IV (patamar de 120°C)	53
4.1.2.Caracterização inicial da resina B.....	54
4.1.2.1.Análise V (resina base).....	54
4.1.2.2.Análise VI (mistura não curada).....	55
4.1.3.Método selecionado	57
4.2.Análises de melhoria do processo de cura das amostras	58
4.2.1.Melhoria do processo de cura da resina A	59

4.2.1.1.Análise VII (Cura standard)	59
4.2.1.2.Análise VIII (Cura 1 -30 min)	60
4.2.1.3.Análise IX (Cura 2 -1 hora)	62
4.2.1.4.Análise X (cura 3 -1,5 hora)	63
4.2.2.Comparação entre programa de cura das análises VII, VIII, IX e X.....	65
4.2.3.Melhoria do processo de cura da resina B.....	66
4.2.3.1.Análise XI (cura standard)	66
4.2.3.2.Análise XII (cura 1 -30 min)	67
4.2.3.3.Análise XIII (cura 2 -1 hora)	69
4.2.4.Comparação entre programa de cura das análises XI, XII e XIII.....	70
4.3.Testes de performance das ferramentas.....	71
4.3.1.Ferramenta A.....	71
4.3.2.Ferramenta B	75
4.4.Eficiência energética	77
4.4.1.Consumos e custos energéticos de materiais curados com o programa de cura A	77
4.4.2.Consumos e custos energéticos de materiais curados com o programa de cura B	79
5.Conclusão.....	80
6.Perspetivas futuras	81
7.Referências bibliográficas	82

Lista de Abreviaturas, Acrónimos e Siglas

CBN	Nitreto de boro cúbico (do inglês <i>Cubic Boron Nitride</i>)
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento (do inglês <i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
HDI	Diisocianato de hexametileno (do inglês <i>hexamethylene diisocyanate</i>)
HMTA	Hexametilenotetramina (do inglês <i>Hexamethylenetetramine</i>)
IDPI	Diisocianato de isoforona (do inglês <i>isophorone diisocyanate</i>)
MDI	Metileno difenil diisocianato (do inglês <i>methylene diphenyl diisocyanate</i>)
PE	Poli(etileno) (do inglês <i>poly(ethylene)</i>)
PU	Poli(uretano) (do inglês <i>poly(urethane)</i>)
PP	Poli(propileno) (do inglês <i>poly(propylene)</i>)
PS	Poli(estireno) (do inglês <i>poly(styrene)</i>)
PUI	Ionómeros de poli(uretano) (do inglês <i>poly(urethane) ionomers</i>)
PVC	Poli(cloreto) de vinilo (do inglês <i>poly(vinyl) chloride</i>)
TDI	Diisocianato de tolueno (do inglês <i>toluene diisocyanate</i>)
T _{onset}	Temperatura inicial de um evento térmico
T _{endset}	Temperatura final de um evento térmico
TPUs	Poli(uretano) termoplástico (do inglês <i>thermoplastic poly(urethane)</i>)
WPU	Poli(uretano) à base de água (do inglês <i>waterborne poly(urethane)</i>)

Índice de Figuras

Figura 1. Esquema representativo de um tipo de classificação de polímeros baseado em [3,4].	3
Figura 2. Representação esquemática da cura de uma resina termofixa. (A) Fase A; (B) Transição entre a fase A e a fase B; (C) Fase B ; (D) Fase C onde a resina termofixa está totalmente curada [24].	12
Figura 3. Sequência de reações de cura da resina fenol formaldeído novolac com o agente de cura HMTA [25].	13
Figura 4. Esquema representativo dos tipos de poliuretanos (PUs) e algumas das suas aplicações baseado em [27].	15
Figura 5. Algumas das estruturas de isocianatos mais utilizados. Adaptado de [31,32].	15
Figura 6. Estruturas de dois tipos de polióis. Adaptado de [37].	17
Figura 7. Alguns exemplos de abrasivos aglomerados [42].	19
Figura 8. Estrutura de um abrasivo revestido; (A) suporte/substrato, (B) revestimento base, (C) grão abrasivo, (D) revestimento, (E) revestimento adicional [44].	20
Figura 9. Exemplos de alguns abrasivos revestidos [42].	21
Figura 10. Composição de um disco abrasivo. Adaptado de [45].	21
Figura 11. Exemplo de uma ferramenta diamantada (disco abrasivo) da empresa KGS Diamond [1].	23
Figura 12. Diagrama de formação de partículas de sílica pirogênica [52].	24
Figura 13. Sílica pirogênica [55].	24
Figura 14. (A) SiC verde; (B) SiC preto [43].	26
Figura 15. Imagem de microscopia eletrônica de varrimento de partículas de diamante [65].	27
Figura 16. Termograma típico de DSC com alguns eventos térmicos. Adaptado de [34].	29
Figura 17. (A) Equipamento de DSC de fluxo de calor, (B) Equipamento de DSC de compensação de potência; (A) Cadinho com amostra, (R) Cadinho de referência. Adaptado de [30].	30
Figura 18. Cadinhos de alumínio (Perkin-Elmer).	32
Figura 19. Cadinhos de aço de alta pressão (Perkin-Elmer).	32
Figura 20. Termograma de uma resina fenólica onde se observa o deslocamento da curva para temperaturas superiores com o aumento das velocidades de aquecimento. Adaptado de [23].	34
Figura 21. Equipamento DSC 214 polyma [78].	35
Figura 22. Forno Arena do DSC 214 polyma [78].	36
Figura 23. Diagrama de temperatura do processo de cura a uma velocidade de aquecimento de 20°C/min.	40
Figura 24. Diagrama de temperatura do processo de cura a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.	41
Figura 25. Diagrama de temperatura do processo de cura a uma velocidade de aquecimento de 5°C/min.	42
Figura 26. Diagrama de temperatura do processo de cura, 1º varrimento a uma velocidade de aquecimento de 2°C/min e o 2º varrimento a uma velocidade de aquecimento de 100°C/min.	43
Figura 27. Diagrama de temperatura do processo de cura com um patamar de 120°C seguido de uma descida de 50°C a uma velocidade de aquecimento de 10°C /min.	44
Figura 28. Representação das etapas de caracterização inicial de amostras de produção.	46

Figura 29. Termogramas da amostra I (Fig.29A - primeiro varrimento; Fig.29B - segundo varrimento) e amostra II (Fig.29C -primeiro varrimento; 29D -segundo varrimento).....	47
Figura 30. Termograma da amostra III (A - primeiro varrimento; B-segundo varrimento), amostra IV (C - primeiro varrimento; D-segundo varrimento),amostra V (E-primeiro varrimento; F-segundo varrimento).....	49
Figura 31. Termograma da amostra VI (Fig.31A),amostra VII (Fig.31B),amostra VIII (Fig.31C) curadas no Equipamento 1, termograma da amostra IX (Fig.31D) e da amostra X(Fig.31E) curadas no Equipamento 2 a velocidades de aquecimento distintas.....	51
Figura 32. Termograma da amostra XI (Fig.32A) e da amostra XII (Fig. 32B) a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.....	53
Figura 33. Termograma da amostra XIII (Fig. 33A) e a amplificação da reação de cura da amostra XIII (Fig.33B) a uma velocidade de aquecimento de 5°C/min.	55
Figura 34. Termograma da amostra XIV (Fig. 34A) e amplificação da reação de cura da amostra XIV (Fig.34B) a uma velocidade de aquecimento de 5°C/min.	56
Figura 35. Esquemática das etapas de análise de melhoria de cura de resinas.	58
Figura 36. Termograma da amostra XVI (Fig.36A) e amplificação da reação de cura (Fig.36B) a uma velocidade de aquecimento de 5°C/min.....	59
Figura 37. Termograma da amostra XVIII (Fig.37A) e a amplificação da reação de cura (Fig.37B) a uma velocidade de aquecimento de 5°C/min.	61
Figura 38. Termograma da amostra XXII (Fig.38A) e amplificação da reação de cura (Fig.38B) a uma velocidade de aquecimento de 5°C/min.....	62
Figura 39. Termograma da amostra XXVI (Fig.39A) e amplificação da reação de cura (Fig. 39B) a uma velocidade de aquecimento de 5°C/min.....	64
Figura 40. Termograma da amostra XXVIII (Fig.40A) e amplificação da reação de cura (Fig.40B) a uma velocidade de aquecimento de 5°C/min.....	66
Figura 41. Termograma da amostra XXXII (Fig.41A) e amplificação da reação de cura (Fig.41B) a uma velocidade de aquecimento de 5°C/min.....	68
Figura 42. Termograma da amostra XXXIII (Fig.42A) e amplificação da reação de cura (Fig.42B) a uma velocidade de aquecimento de 5°C/min.....	69
Figura 43. Disco da ferramenta A utilizado no teste de performance.....	72
Figura 44. Representação do percurso realizado pelo braço robótico durante o teste.	72
Figura 45. Dados dos testes de performance da resina A realizados no robot dos discos com cura standard (Fig.45A), com cura 1 (Fig.45B), com cura 2 (Fig.45C) e com cura 3 (Fig.45D).	73
Figura 46. K-loc da ferramenta A utilizado no teste de performance.....	74
Figura 47. Coloração do Dekton para o início do teste (Fig. 47A); Início do teste com o testador de K-loc(Fig.47B). .	74
Figura 48. Dados dos testes de performance da resina A realizados à mão de K-locs com cura standard (Fig.48A), com cura 1 (Fig.48B), com cura 2 (Fig.48C) e com cura 3 (Fig.48D).	75
Figura 49. Disco da ferramenta B utilizado no teste de performance.	76
Figura 50. Consumo energético anual dos processos de cura realizados no equipamento 1.	78
Figura 51. Custos energéticos associados aos programas de cura realizados no equipamento 1.....	79

Índice de Tabelas

Tabela 1. Aplicações do SiC em materiais tendo por base algumas das suas propriedades [62].	26
Tabela 2. Equipamento utilizado e a respetiva marca, modelo e incerteza.	37
Tabela 3. Material utilizado na preparação das amostras.	37
Tabela 4. Descrição das amostras utilizadas para a caracterização inicial de amostras por DSC.	38
Tabela 5. Descrição das amostras utilizadas na melhoria do processo de cura por DSC.	38
Tabela 6. Programa de temperatura de DSC para o método I.	40
Tabela 7. Programa de temperatura de DSC para o método II.	41
Tabela 8. Programa de temperatura de DSC para o método III.	42
Tabela 9. Programa de temperatura do DSC para o método IV.	43
Tabela 10. Programa de temperatura do DSC para o método V.	44
Tabela 11. Etapas do programa de cura standard A e a sua respetiva duração.	45
Tabela 12. Etapas do programa de cura standard B e a sua respetiva duração.	45
Tabela 13. Dados relativos aos eventos térmicos presentes na amostra I e amostra II.	48
Tabela 14. Dados relativos aos eventos térmicos presentes na amostra III, amostra IV e amostra V.	50
Tabela 15. Dados relativos aos eventos térmicos presentes nas amostras VI, VII e VIII curadas no equipamento 1, e nas amostras IX e X curadas no equipamento 2.	52
Tabela 16. Dados relativos aos eventos térmicos presentes na amostra XI e amostra XII.	54
Tabela 17. Dados relativos à reação de cura presentes na amostra XV, XVI e XVII, a média e o coeficiente de variação.	60
Tabela 18. Dados relativos à reação de cura presentes na amostra XVIII, XIX e XX, a média e o coeficiente de variação.	62
Tabela 19. Dados relativos à reação de cura presentes na amostra XXI, XXII e XXIII, a média e o coeficiente de variação.	63
Tabela 20. Dados relativos à reação de cura presentes na amostra XXIV, XXV e XXVI, a média e o coeficiente de variação.	65
Tabela 21. Dados dos valores médios das amostras triplicadas na análise VII, VIII, IX e X.	65
Tabela 22. Dados relativos à reação de cura presentes na amostra XXVII, XXVIII e XXIX, a média e o coeficiente de variação.	67
Tabela 23. Dados relativos à reação de cura presentes na amostra XXX, XXXI e XXXII, a média e o coeficiente de variação.	69
Tabela 24. Dados relativos à reação de cura presentes na amostra XXXIII, XXXIV e XXXV, a média e o coeficiente de variação.	70
Tabela 25. Dados dos valores médios das amostras triplicadas na análise XI, XII e XIII.	71
Tabela 26. Levantamento energético da empresa em 2022 e 2023.	78

1. Enquadramento e estrutura de tese

A KGS DIAMOND é uma empresa familiar, líder mundial de abrasivos diamantados e tecidos electroliticamente metalizados, foi fundada em 1906 na Suíça, e produz abrasivos desde 1952. O nome KGS DIAMOND proveniente de um conceito alemão, traduz-se na expressão "Ferramentas diamantadas para cerâmica, vidro e pedra".

A KGS tem mais de 20 escritórios de vendas e distribuição pela Europa, América do Norte, Oriente Médio, Singapura, Índia, China e Austrália. Até ao momento a KGS possui seis fábricas sediadas na Suíça, Holanda, Hungria, Emirados Árabes Unidos e Índia. Em 2008 nasceu em Portugal uma fábrica da KGS DIAMOND, situada em Viana do Castelo, nomeadamente no Parque Empresarial de Lanheses, especializada em abrasivos diamantados e convencionais [1].

A empresa teve como principal objetivo, com a realização desta dissertação alcançar um melhoramento dos processos de cura de resinas pelo método de DSC para diminuir o impacto energético e aumentar a produtividade. Para a elaboração desta dissertação, o estágio foi realizado no Departamento de Investigação e Desenvolvimento da empresa, onde foi realizada a caracterização inicial das resinas utilizadas, o desenvolvimento de novos processos de cura, a avaliação dos mesmos e os impactos energéticos inerentes aos processos de cura.

As ferramentas abrasivas, nomeadamente os discos abrasivos são predominantemente constituídos por resina, juntamente com outros elementos como partículas abrasivas (diamante, SiC), sílica, entre outros constituintes relevantes. As resinas desempenham um papel crucial nas ferramentas, ao servirem como matriz, possibilitando que a ferramenta adquira uma estrutura de maior rigidez e uma coesão mais pronunciada entre os grãos abrasivos. A habilidade de conferir tal rigidez à resina é obtida por meio do processo de cura, o qual promove a formação dessa estrutura específica com a solidificação da resina. O processo de cura pode ser caracterizado por meio da técnica de calorimetria diferencial de varrimento, proporcionando uma compreensão mais profunda das transformações físico-químicas envolvidas.

Esta dissertação encontra-se dividida em seis capítulos. O primeiro capítulo é constituído por uma pequena introdução onde é realizada a apresentação da empresa onde a dissertação foi desenvolvida, e os seus objetivos. O capítulo dois contempla os fundamentos teóricos referentes a resinas, materiais abrasivos, partículas abrasivas e a técnica de caracterização utilizada para avaliar as resinas em estudo.

No capítulo três é fornecida informação acerca da parte experimental da dissertação, onde são referidos os materiais, os procedimentos efetuados, a metodologia aplicada e os programas de cura das resinas utilizadas. O capítulo quatro abrange a análise e discussão dos resultados, na qual são apresentados os resultados obtidos e é realizada uma pequena análise dos mesmos. No capítulo cinco são apresentadas as conclusões mais importantes acerca da dissertação, bem como as suas limitações. O capítulo seis inclui todas as referências bibliográficas consultadas ao longo da dissertação.

2. Fundamentos teóricos

Neste capítulo serão abordados temas relevantes para a compreensão geral desta dissertação. Inicialmente são referidos sumariamente os polímeros, sendo posteriormente referidas as resinas, um dos materiais principais desta dissertação, com particular ênfase nas resinas fenólicas descrevendo a sua constituição, propriedades, os tipos existentes e ainda os mecanismos de cura, assim como das resinas de poli(uretano). A empresa onde foi realizado o estudo utiliza materiais abrasivos, sendo por isso realizada uma descrição dos abrasivos existentes assim como das ferramentas abrasivas. Para além disso, foram abordados outros constituintes de ferramentas abrasivas, como a sílica coloidal fumada, e partículas abrasivas como o carboneto de silício e o diamante, sendo estes constituintes de ferramentas abrasivas. Por fim é apresentada a técnica de caracterização aplicada ao processo de cura das resinas.

2.1. Polímeros

Os polímeros são sistemas constituídos por um conjunto de unidades monoméricas ligadas entre si por ligações covalentes. O processo utilizado para a conversão das unidades monoméricas em polímeros é designado de polimerização. Os tipos de polimerização mais conhecidos são a polimerização de adição e a policondensação [2].

Um dos tipos de classificação geral de polímeros, é que estes subdividem-se em polímeros naturais ou sintéticos conforme o esquema da **Figura 1**, os polímeros naturais proveem da natureza e estão presentes em animais e plantas. As proteínas como a queratina e a insulina, e os polissacarídeos como o amido e a celulose fazem parte de alguns dos exemplos de polímeros naturais. Os polímeros sintéticos são produzidos pelo homem por processos químicos e podem subdividir-se em dois tipos, os polímeros termofixos e os polímeros termoplásticos [3].

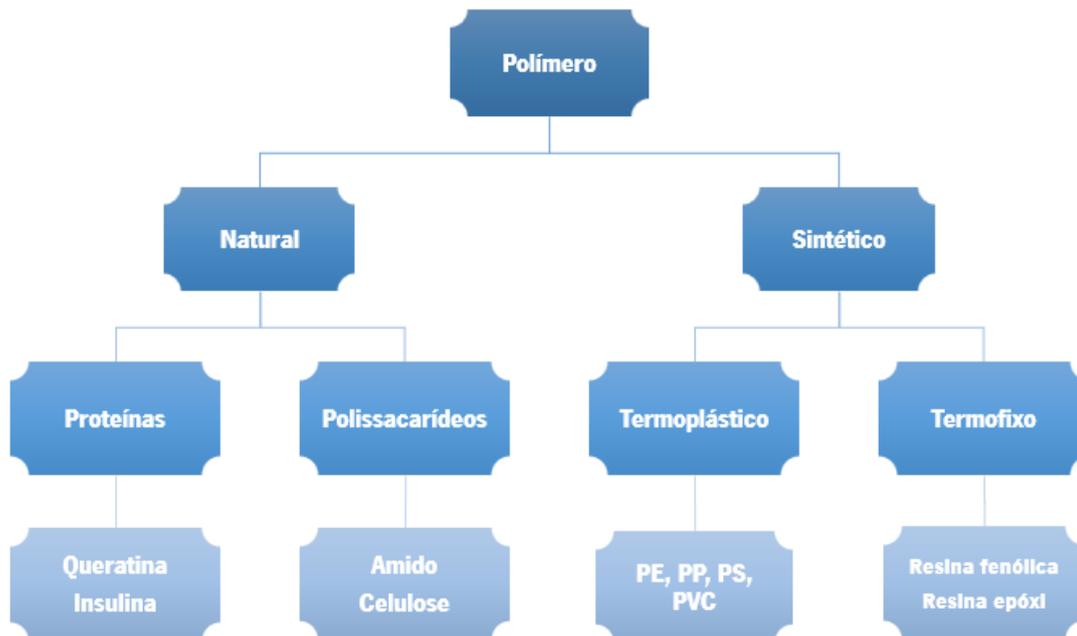


Figura 1. Esquema representativo de um tipo de classificação de polímeros baseado em [3,4].

A classe de termoplásticos refere-se a polímeros lineares que no estado sólido apresentam uma estrutura semicristalina ou amorfa. Quando estes polímeros sofrem aquecimento acima do seu ponto de fusão (no caso de termoplásticos semicristalinos) ou da temperatura de transição vítrea (no caso de termoplásticos amorfos), as cadeias poliméricas são livres para se moverem. Como exemplos típicos de polímeros termoplásticos temos poli(etileno) (PE), poli(propileno) (PP), poli(estireno) (PS) e poli(cloreto) de vinilo (PVC) [5].

Por outro lado, o polímero termofixo refere-se a uma classe de polímeros que é obtida a partir da cura ou reticulação de uma resina termofixa ou um pré-polímero utilizando calor ou energia de radiação, na presença de um endurecedor ou agente de reticulação juntamente com um iniciador e pode ou não, ser utilizado um catalisador. A reticulação ocorre quando as cadeias poliméricas se interligam segundo ligações químicas covalentes num processo típico que distingue os materiais termofixos denominado de ligação cruzada (*crosslinking*), e que permite ao polímero exibir uma configuração tridimensional [4].

A presença dessa estrutura reticulada permite ao polímero apresentar uma elevada rigidez, que se traduz num aumento de viscosidade, para além do facto dos termofixos serem insolúveis e infusíveis, apresentam uma maior dureza, e uma boa resistência ao calor e às deformações mecânicas em relação aos polímeros termoplásticos [3,5]. Estes polímeros podem ainda ser denominados por resinas

termofixas, como alguns dos exemplos mais comuns temos as resinas fenólicas, poliésteres insaturados, resinas epóxi e resinas ureia-formaldeído.

2.1.1. História dos polímeros

O primeiro polímero termofixo sintético foi desenvolvido e patenteado em 1907 pelo químico belga *Leo Hendrik Baekeland*, quando sintetizou pela primeira vez, uma resina à base de fenol e formaldeído para a produção de peças para sistemas elétricos devido à sua resistência ao calor e baixa condutividade elétrica, à qual posteriormente denominou por Bakelite em alusão à empresa que mais tarde formou [7,8]. A Bakelite foi comercializada em 1909-1910, tornando-se assim o primeiro material polimérico sintético a ter uma vasta aplicabilidade em materiais de construção, em alta tecnologia e ainda na indústria aeroespacial [9,10]. O desenvolvimento comercial deste material foi considerado o início da era e da indústria do plástico.

2.2. Resinas fenólicas

As resinas fenólicas encontram-se entre os polímeros termofixos mais antigos, e apresentam uma vasta gama de aplicações, nomeadamente na indústria como componente de abrasivos, tintas, aglutinantes, adesivos e entre outros [11]. A resina fenólica ou resina de fenol-formaldeído é uma resina estritamente sintética que pertence à família dos polímeros termofixos. Esta resina é obtida segundo a reação de policondensação de formaldeído (CH_2O) e fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) ou outros derivados [7].

2.2.1. Fenol

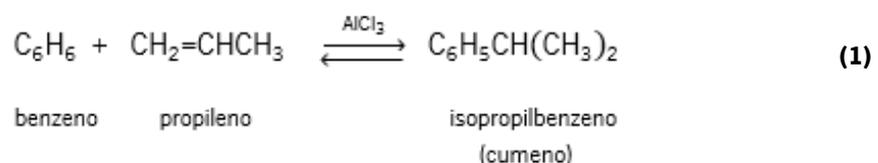
O fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) pertence a uma família de compostos aromáticos que apresenta o grupo hidroxilo (OH) ligado diretamente ao anel aromático. O fenol é altamente tóxico e irritante para a pele, olhos e mucosas após inalação ou exposição dérmica quando está presente em concentrações elevadas, para manusear este composto deve ser utilizado equipamento protetor. No estado sólido é incolor e funde a uma temperatura de aproximadamente 41°C podendo ser obtido por via natural ou sintética [7]. O fenol é solúvel na maioria dos solventes orgânicos, tais como, cetonas, álcoois, éteres, hidrocarbonetos aromáticos, porém é menos solúvel em hidrocarbonetos alifáticos. Este composto é maioritariamente

utilizado para a produção de resinas fenólicas, porém há compostos derivados de fenol que podem ser adequados para a sua substituição nas resinas de fenol-formaldeído, nomeadamente, bisfenol A, bisfenol B, resorcinol, cresol e xilenol [12].

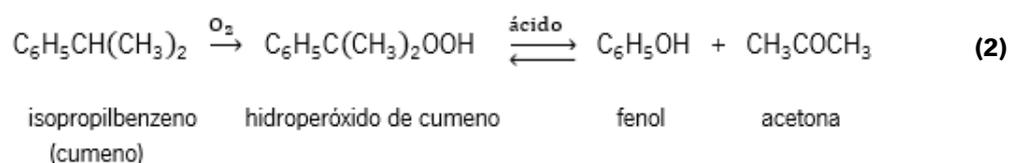
Até ao final do século XIX, o fenol era produzido a partir do carvão, no qual o fenol era recuperado a partir dos vapores de carbonização do carvão. Outras fontes naturais de fenol presentes são os subprodutos líquidos da gaseificação do carvão, no qual o fenol é recuperado por uma extração de solvente de fase aquosa, atualmente apenas uma pequena quantidade de fenol é produzida por estes processos [13].

A partir do século XX, a produção de fenol ocorria segundo processos sintéticos, para satisfazer a demanda crescente de fenol. Os primeiros processos sintéticos envolviam a sulfonação e cloração do benzeno, já não sendo, no entanto, atualmente aplicados uma vez que os processos mais atuais permitem produção em maior escala.

Atualmente a via mais predominante de síntese de fenol é o método cumeno também denominado processo de *Hock*, tendo este sido comercializado em 1952 por *H.Hook*. Para que esse composto seja sintetizado ocorre uma reação entre o benzeno e o propileno, no qual o cloreto de alumínio atua como catalisador, e leva à formação de um composto intermediário, o isopropilbenzeno (cumeno) apresentado na **Equação 1** [14].



Após a síntese do isopropilbenzeno, este composto é oxidado em hidroperóxido de cumeno que posteriormente se decompõe por acidificação em fenol e acetona conforme apresentado na **Equação 2** [14].



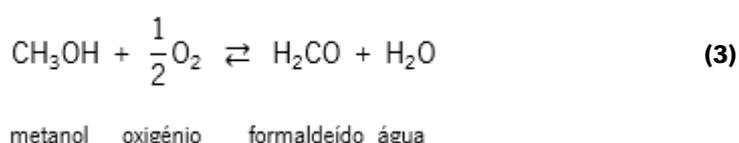
No entanto, tem vindo a ser desenvolvidas novas vias de síntese de fenol, não tendo ainda sido comercializadas, nomeadamente a oxidação direta do benzeno com óxido nitroso, e ainda a oxidação do ciclohexilbenzeno. O fenol tem aplicabilidade na desinfeção, na produção de utensílios, corantes, medicamentos, explosivos, na indústria automóvel, e na produção de resinas fenólicas [9].

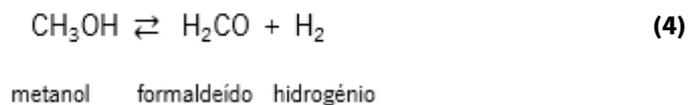
2.2.2. Formaldeído

O formaldeído (CH₂O) é um composto que pertence à família de aldeídos alifáticos e foi descoberto em 1859 por *Butlerov*, e desde o início do século XX tem vindo a ser produzido a nível comercial. Este composto está presente como componente natural em frutas, vegetais, carne e peixe. É um gás incolor e altamente reativo, pelo que habitualmente é manuseado em soluções aquosas. Para além disso, contém um odor pungente e é considerado um produto químico perigoso visto que provoca irritações oculares, na pele e no trato respiratório. Pelo facto de ser um composto perigoso é necessário tomar precauções no seu manuseio, nomeadamente utilização de proteção ocular e corporal e o formaldeído deve ser utilizado numa zona ventilada. Uma vez que pode ser aplicado numa larga escala de reações químicas e apresenta um custo baixo, o formaldeído tem se tornado um dos produtos químicos industriais mais importantes [15].

O formaldeído é o aldeído mais aplicado na síntese de resinas fenólicas. Existem compostos derivados do formaldeído que podem ser aplicados como substituto do mesmo nas resinas fenólicas, nomeadamente, paraformaldeído, acetaldeído e propionaldeído, glioxal e butiraldeído [12].

O formaldeído é um dos compostos mais importantes na indústria química, e como tal existem vários processos de síntese, no entanto estes podem ser subdivididos em dois grupos, tendo em conta o tipo de catalisador presente. No processo de síntese com catalisador de prata, a síntese de formaldeído pode ocorrer segundo duas vias, a oxidação parcial do metanol representada na **Equação 3**, utilizando temperaturas entre os 600-650°C, obtendo como subproduto a água e a reação de desidrogenação do metanol esquematizada na **Equação 4**, obtendo como subproduto hidrogénio [9,16].





No processo de síntese com catalisador de óxidos metálicos, o formaldeído é sintetizado a partir da oxidação do metanol a temperaturas entre 300 e 400°C , utilizando um catalisador de óxido de ferromolibdênio [15].

O formaldeído é ainda um componente essencial com uma vasta aplicabilidade em diversos tipos de indústria, como por exemplo, indústria alimentar, cosmética, na produção de peças automóveis, equipamentos desportivos, superfícies decorativas, chips de computadores. Para além disso é ainda aplicado no diagnóstico pré-natal e na preservação de vacinas [15].

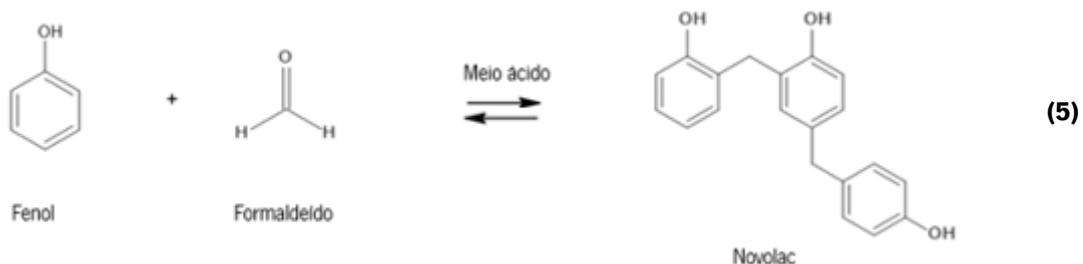
2.2.3. Propriedades das resinas fenólicas

As resinas fenólicas possuem uma elevada resistência mecânica e térmica, uma elevada resistência ao calor, ao impacto e a agentes químicos diversos assim como uma elevada dureza, durabilidade e isolamento elétrico. Adicionalmente, estas resinas são autoextinguíveis e detêm baixos índices de emissão de fumos e outros gases tóxicos. Em contrapartida apresentam desvantagens como, a dificuldade em controlar a viscosidade da resina e a toxicidade dos seus principais componentes [17]. As resinas fenólicas podem-se distinguir em dois tipos, nomeadamente, resinas *novolac* e resinas *resol*, que apresentam estruturas químicas diferentes, dependendo da natureza e concentração do catalisador, do pH do meio e da razão de fenol e formaldeído [7].

2.2.3.1. Resina *novolac*

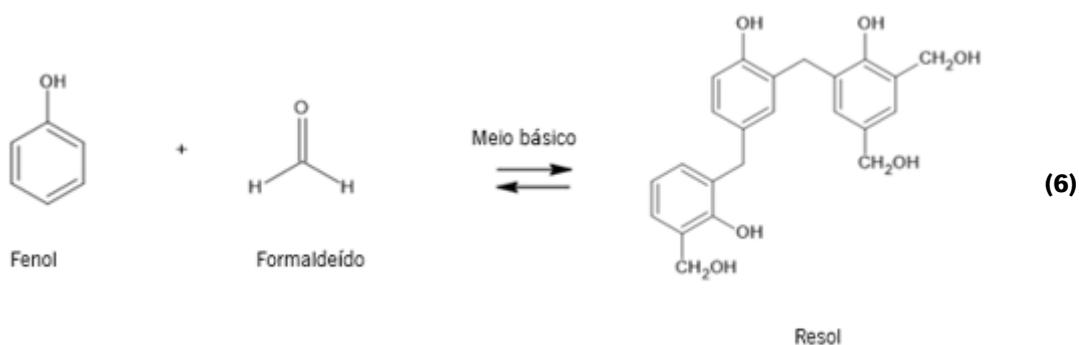
As resinas fenólicas *novolac* são resinas sintetizadas a partir da reação entre formaldeído com excesso de fenol utilizando um catalisador ácido, e apresentam um rácio de formaldeído-fenol de 0,75:1 a 0,85:1 [9,18]. Estas resinas são solúveis em solventes orgânicos, suscetível a fundir-se e só podem sofrer reticulação com a adição de um agente de cura, habitualmente o hexametilenotetramina (HMTA) juntamente com a ação do calor para que se forme um produto infusível [6].

Os catalisadores ácidos habitualmente utilizados nas resinas *novolac* são o ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido sulfônico (RSO_3H), ácido oxálico ($C_2H_2O_4$) ou eventualmente ácido fosfórico (H_3PO_4) [9]. A estrutura química deste tipo de resina encontra-se esquematizada na **Equação 5** [5].



2.2.3.2. Resina *Resol*

As resinas fenólicas *resol* são sintetizadas pela reação do fenol com excesso de formaldeído na presença de um catalisador alcalino, apresentando um rácio de formaldeído-fenol de 1,2:1 a 3,0:1 [9,18]. Estas resinas podem ser sólidas, líquidas, solúveis em água ou insolúveis, alcalinas ou neutras [9]. Estas resinas são estáveis à temperatura ambiente, e apresentam uma massa molar mais baixa do que as resinas *novolac*, sofrendo a reação de cura ou reticulação em condições de elevada temperatura com ou sem a presença de um ácido forte como agente de cura [6]. Os catalisadores básicos mais comuns são o hidróxido de sódio ($NaOH$), hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) e hidróxido de bário ($Ba(OH)_2$) [9]. A estrutura química deste tipo de resina fenólica está representada na reação da **Equação 6** [5].

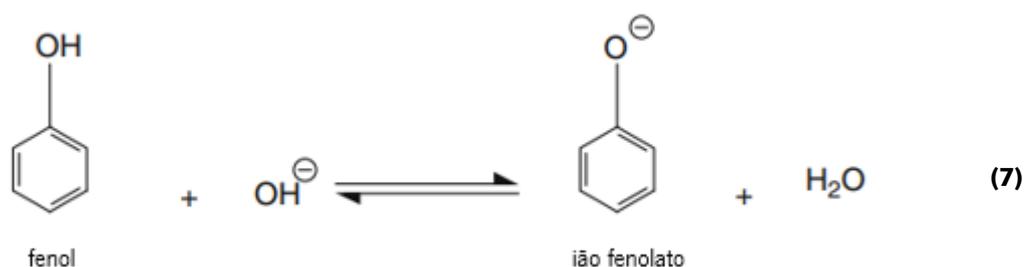


2.3. Mecanismos de síntese de resinas fenólicas

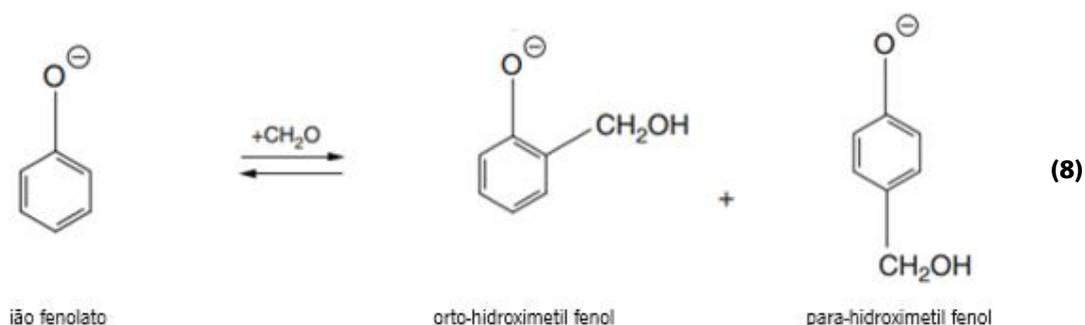
A síntese das resinas fenólicas ocorre em três etapas, no qual a primeira etapa é a ativação do fenol ou do formaldeído, a segunda etapa é a metilolação, ou seja, a adição do formaldeído ao fenol, e a terceira etapa é a condensação ou extensão da cadeia [15,19]. Como há diferenças nas etapas da síntese entre as resinas *resol* e as resinas *novolac* são abordadas separadamente.

2.3.1. Mecanismo de reação de síntese de fenol-formaldeído em meio básico (*resol*)

O processo de síntese de resinas *resol* é iniciado com a reação de formação do ião fenolato pela ação do catalisador (base) no qual o fenol é solubilizado no meio. A reação surge apresentada na **Equação 7** [20]. O ião fenolato é estabilizado devido ao deslocamento que ocorre das cargas negativas do anel, aumentando a densidade dos elétrões nas posições ativas do anel fenólico.



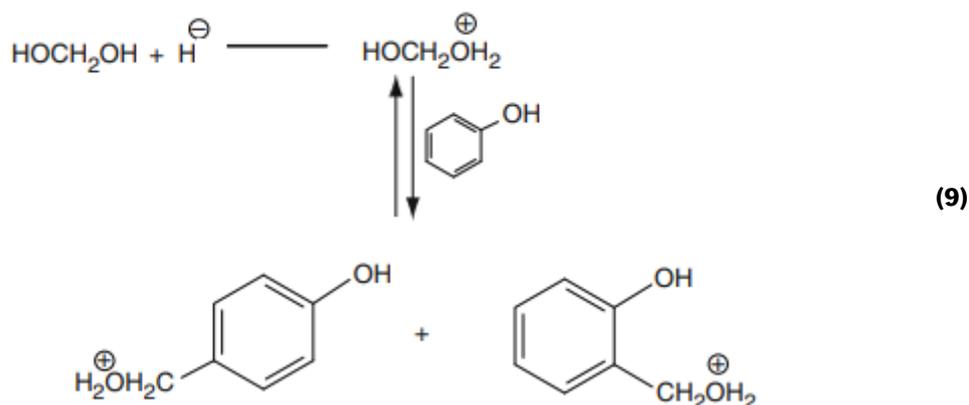
A segunda etapa da síntese da resina *resol* é denominada por metilolação e representa a reação do ião fenolato com o formaldeído, que permite a entrada de grupos hidroximetil nas posições ativas (orto e para) do anel originando orto- e para-hidroximetil fenóis. A reação surge representada na **Equação 8** [20].



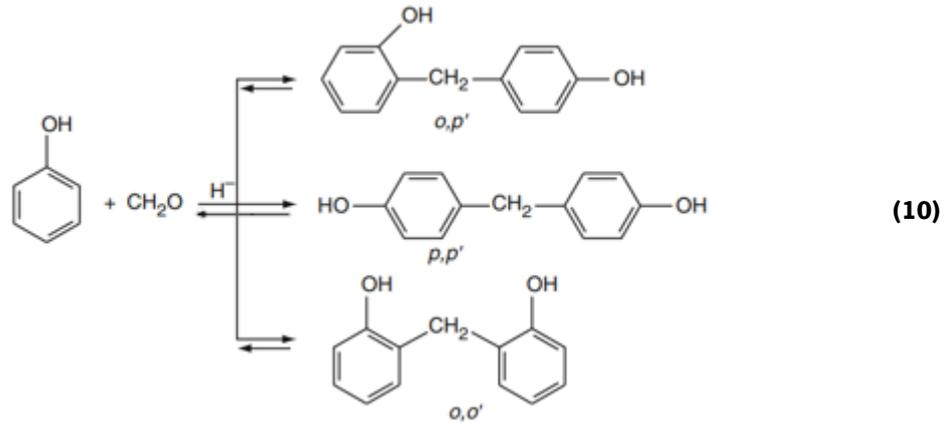
Uma vez que nestas resinas tipo *resol* o formaldeído encontra-se em excesso, pode ocorrer a substituição de até três grupos metilol no anel fenólico, aos quais se denomina monometilolfenol, dimetilolfenol e trimetilolfenol [21]. Na última etapa esses produtos sofrem reação de condensação com a ação da temperatura originando derivados de difenilmetano ligadas por pontes de metileno ou pontes de dimetil éter.

2.3.2. Mecanismo de reação de síntese do fenol-formaldeído em meio ácido (*novolac*)

O processo de síntese de resinas *novolac* é iniciado com a protonação do metileno glicol ativada pelo catalisador. A segunda etapa da síntese da resina *novolac* é denominada por metilolação e representa a reação do metileno glicol com as posições ativas (orto e para) do anel fenólico originando orto- e para-hidroximetil fenóis como compostos intermediários. A reação está presente na **Equação 9** [20].



Na etapa seguinte apresentada na **Equação 10**, os compostos intermediários obtidos reagem por condensação com as posições ativas de um anel fenólico formando uma mistura de isómeros de bisfenol F, no qual o isómero *o,p'* é o mais predominante e o *o,o'* é o menos predominante [20].



Nas resinas *novolac* a etapa da metilolação é mais lenta do que a etapa de condensação, pelo que ambas as reações ocorrem com pouca ou nenhuma acumulação de metilol, tornando assim mais difícil a reticulação da resina apenas com a ação do calor.

2.3.3. Cura de resinas fenólicas

A cura é um processo de solidificação irreversível que envolve a reação de reticulação das cadeias poliméricas, originando assim um polímero com uma elevada massa molecular, a cura nas resinas termoendurecidas pode ser iniciada por ação do calor (cura térmica) ou radiação ultravioleta (cura UV) [22]. Neste tipo de resinas, a resina é misturada com o catalisador iniciando assim o processo de cura que ocorre segundo uma reação exotérmica. Para além disso, podem ser adicionadas outras substâncias durante a reação de polimerização, como por exemplo, iniciadores, aceleradores, pigmentos e solventes. A presença de aditivos na mistura de resina pode afetar o seu processo de cura, pelo que certos aditivos podem diminuir o processo de cura, sendo estes nomeadamente o estireno e o oxigénio.

Nas resinas fenólicas o processo de cura divide-se em três etapas, sendo estas a fase A, fase B e fase C. De acordo com o esquema apresentado na **Figura 2**, na fase A ocorre o processo de condensação dos monómeros, que inclui a reação do fenol e formaldeído, que leva à formação de um pré-polímero. A transição da fase A para a fase B é denominada de gelificação, onde sucede o aumento de viscosidade devido ao aumento do peso molecular, pelo que na fase B começam a ocorrer reticulações. No entanto é na fase C que ocorre a maior parte da reticulação dos polímeros formando uma rede reticulada tridimensional [23].

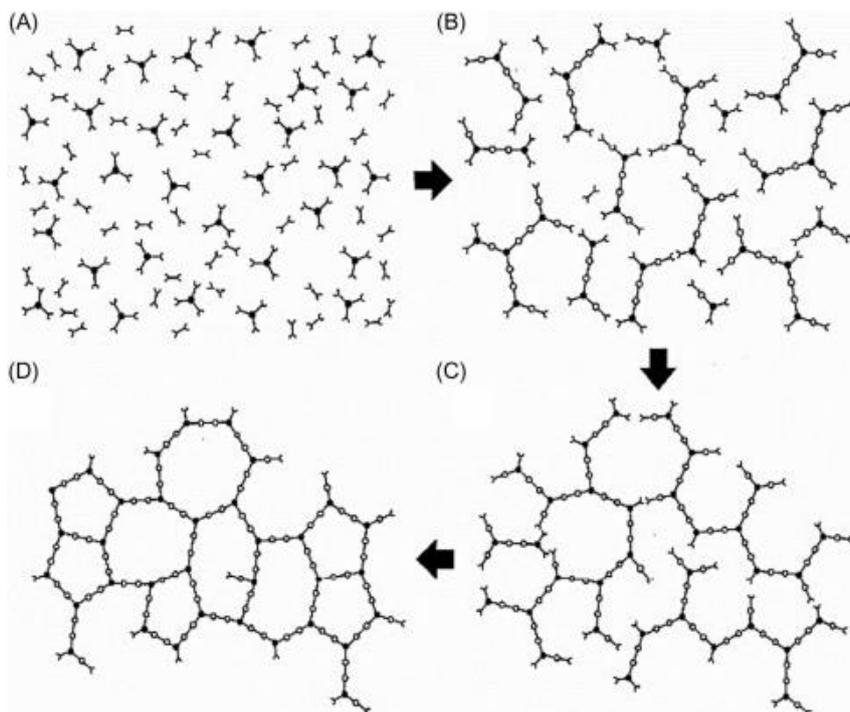


Figura 2. Representação esquemática da cura de uma resina termofixa. (A) Fase A; (B) Transição entre a fase A e a fase B; (C) Fase B; (D) Fase C onde a resina termofixa está totalmente curada [24].

Tendo em conta as diferenças existentes no modo de preparação das resinas *novolac* e *resol*, estas apresentam condições de cura distintas. As resinas *resol* são facilmente curadas por ácidos, bases ou calor. A cura nas resinas *resol* envolve a condensação dos grupos hidroximetilfenol com outros grupos hidroximetilfenol originando éteres dibenzílicos, estes vão reagir com as posições orto e para do anel fenólico originando difenilmetileno.

Para ocorrer o processo de cura nas resinas *novolac* é necessário a utilização de um agente de cura, sendo este nomeadamente o HMTA, este composto é o produto de condensação obtido do formaldeído e amoníaco. A percentagem de HMTA tipicamente utilizada é entre 5 e 15% [9]. O processo de reticulação deste tipo de resinas envolve duas etapas esquematizada na **Figura 3**, na qual a primeira consiste na reação entre o fenol e o bisfenol F na presença do HMTA originando intermediários de benzoxazina (intermediário A) e benzilamina (intermediário B). A segunda etapa constitui a decomposição desses intermediários originando ligações metileno entre os anéis fenólicos, geralmente cada metileno do HMTA juntar-se-á as posições orto ou para do fenol resultando numa rede reticulada [25].

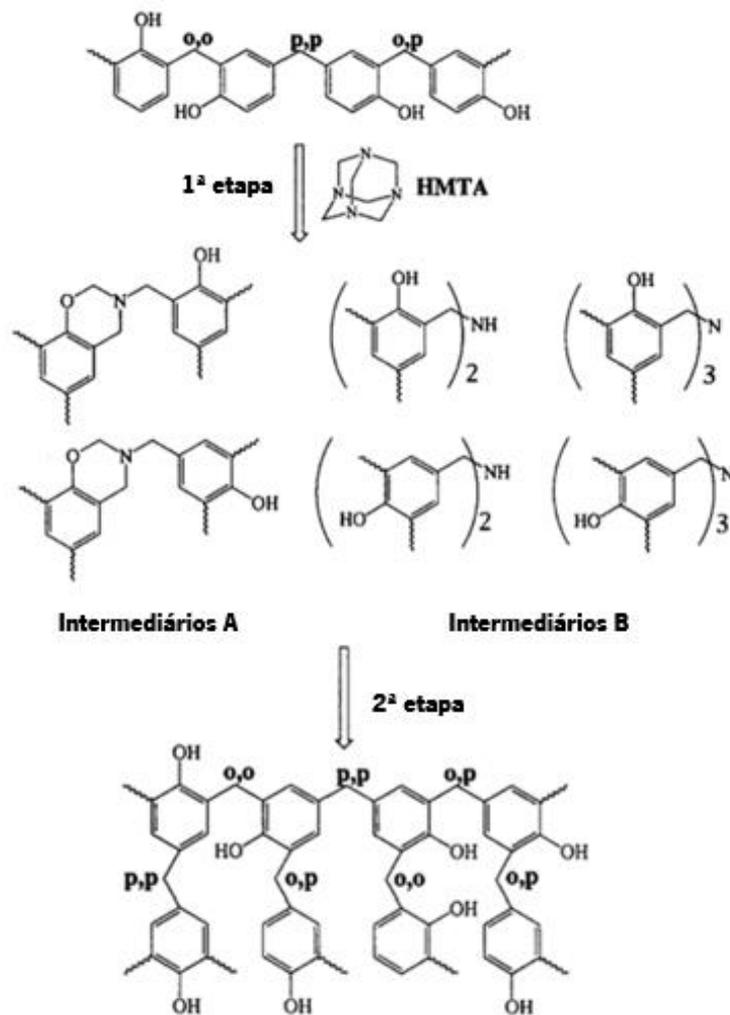


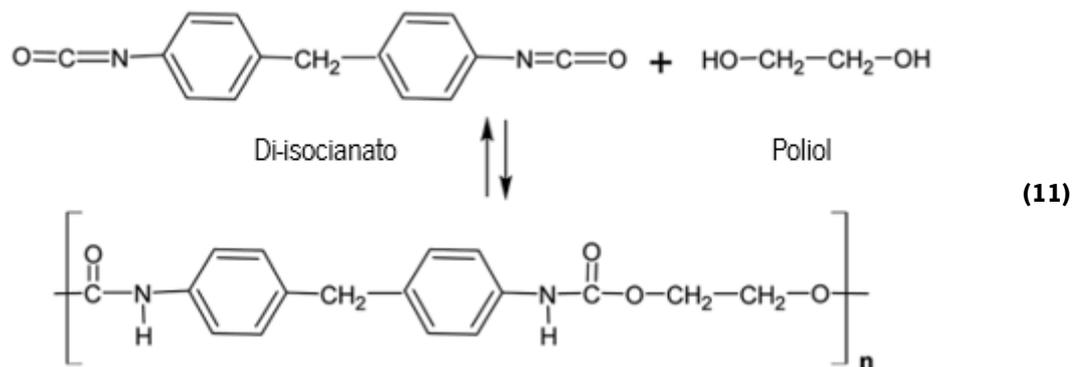
Figura 3. Sequência de reações de cura da resina fenol formaldeído *novolac* com o agente de cura HMTA [25].

2.4. Resina de poli(uretano) (PU)

O poli(uretano) (PU) foi sintetizado pela primeira vez em 1937 pelo químico alemão *Otto Bayer* e os seus colaboradores, tendo sido posteriormente reconhecido como o pai do PU. Este polímero foi desenvolvido inicialmente como um produto alternativo à borracha durante a Segunda Guerra Mundial, pelo que a sua comercialização decorreu nos anos cinquenta (1950s) mas devido à sua elevada adaptabilidade rapidamente passou a substituir alguns materiais como por exemplo fibras metálicas e de tecido.

Os poliuretanos são uma família de polímeros sintéticos formados por um mecanismo de poliadição, e são a única classe de polímeros que pode exibir um comportamento termoplástico, elastomérico ou termofixo dependendo da sua composição química e morfológica [26].

As resinas de PU são constituídas pela repetição de grupos funcionais de uretano na presença de um extensor de cadeia ou outros aditivos. A ligação de uretano é formada pela reação de um álcool, que apresente dois ou mais grupos hidroxilo (OH), podendo este ser um diol ou um poliálcool com um isocianato que apresente mais que um grupo isocianato reativo (NCO), sendo este habitualmente um di-isocianato. As resinas de PU podem conter também outros grupos funcionais, tais como éteres, ésteres, ureia e outros compostos [27]. Na **Equação 11** é apresentada a reação de síntese do grupo uretano [28].



Esta resina apresenta uma enorme versatilidade devido às suas boas propriedades mecânicas, resistência química e resiliência, permitindo assim a sua aplicação numa vasta gama de produtos, tais como, tintas, elastómeros, isolantes, espumas e em várias indústrias tais como, indústria biomédica, construção civil, automóvel, têxtil, mobiliário, calçado e entre outros. Devido ao facto de existirem várias fontes a partir das quais se pode sintetizar PU, este polímero tendo em conta as suas propriedades pode apresentar diferentes tipos.

Na **Figura 4**, estão indicados os tipos de poliuretanos assim como algumas das suas aplicações. Os poliuretanos combinam a durabilidade e a tenacidade dos metais e a elasticidade das borrachas, tornando-os adequados para substituir metais, plástico e borracha em vários produtos de engenharia [27, 29, 30].



Figura 4. Esquema representativo dos tipos de poliuretanos (PUs) e algumas das suas aplicações baseado em [27].

2.4.1. Isocianatos

Os isocianatos são compostos químicos constituídos pelo grupo isocianato (NCO) altamente reativos e de baixo peso molecular constituindo um dos componentes principais na síntese de poliuretanos. Os isocianatos podem ser bifuncionais ou polifuncionais apresentando dois ou mais grupos reativos de isocianato (NCO) por molécula, respetivamente. Para além disso, podem se categorizar em alifáticos, ciclo alifáticos ou aromáticos. Os isocianatos aromáticos mais utilizados na síntese dos PUs são o metileno difenil diisocianato (MDI) e o diisocianato de tolueno (TDI), os isocianatos alifáticos mais comuns são o diisocianato de hexametileno (HDI) e o diisocianato de isoforona (IPDI), as estruturas relativas a estes compostos encontram-se esquematizadas na **Figura 5**.

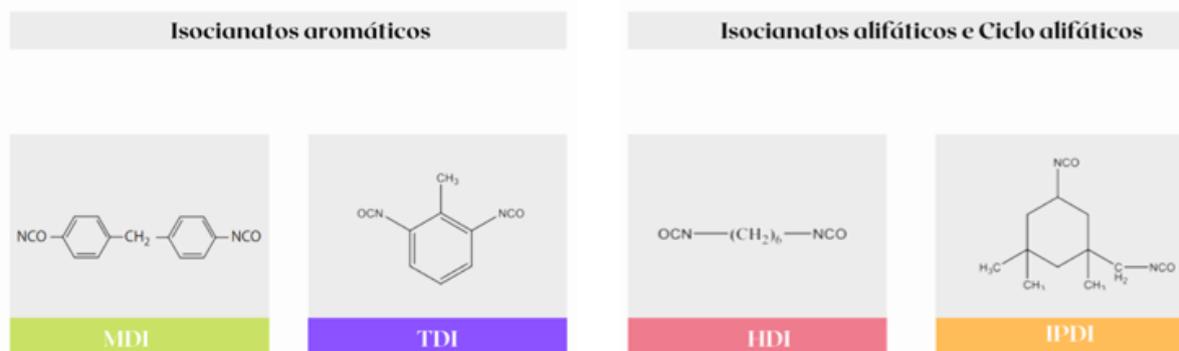
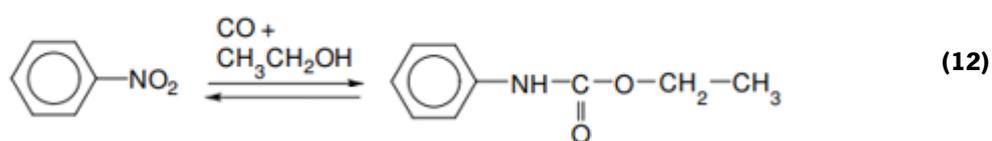


Figura 5. Algumas das estruturas de isocianatos mais utilizados. Adaptado de [31,32].

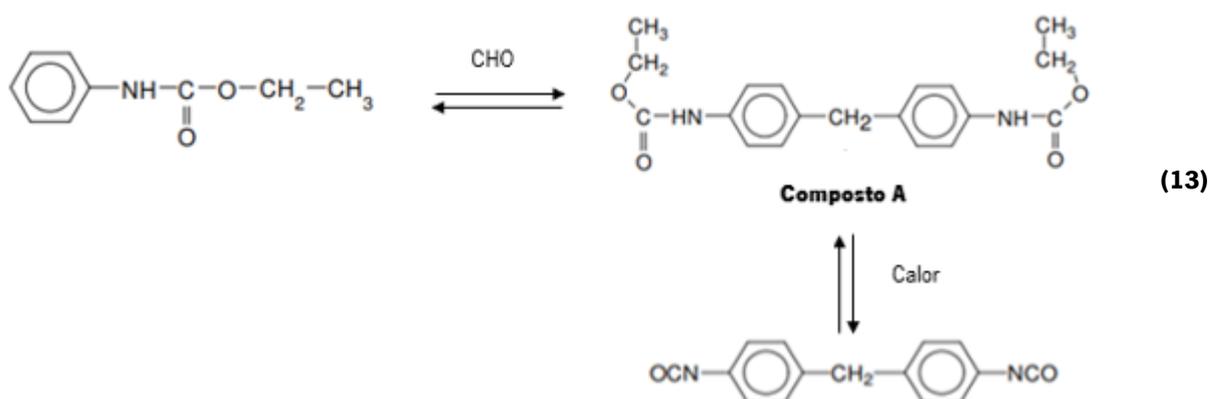
Os isocianatos aromáticos são mais aplicados em espumas flexíveis nomeadamente para assentos de automóveis e no fabrico de colchões, uma vez que apresentam um valor mais acessível e são mais reativos do que os isocianatos alifáticos [27]. Os isocianatos alifáticos são habitualmente mais aplicados para revestimentos e outras áreas devido à sua estabilidade à luz, o que não ocorre nos produtos que contém isocianatos aromáticos, uma vez que sofrem degradação oxidativa [32].

Os primeiros isocianatos foram sintetizados em 1849 através da reação de alquilação de cianato de cálcio com ésteres de ácido sulfúrico. Em 1884 foi descrito pela primeira vez, por *W.Hentschel* um método de síntese de isocianatos pela fosgenação de aminas primárias [33].

Devido aos perigos do fosgênio uma outra via de síntese de isocianato foi aplicada, denominada de síntese livre de fosgênio, esta é iniciada pelo nitrobenzeno, após isso o uretano é diretamente formado com monóxido de carbono e etanol presente na **Equação 12** [34].



O uretano é dimerizado por uma reação de carbonilação formando o composto A que posteriormente é aquecido e decompõe-se em isocianato e álcool tal como representado na **Equação 13** [34].



Pelo facto dos isocianatos serem tóxicos, a sua exposição prolongada pode ter impactos na saúde, causando irritação nos olhos, pele, mucosas e sistema respiratório, podendo levar ao surgimento de doenças como asma, alergias e dermatites. Deste modo o seu manuseamento deve ser realizado com o equipamento de proteção adequado, sendo este constituído por máscara de proteção, óculos, luvas, roupa protetora e deve ser trabalhado em áreas com sistema de ventilação [35,36].

2.4.2. Polióis

O termo polioliol é uma designação utilizada para álcoois polifuncionais, que se refere a compostos oligoméricos que contêm dois ou mais grupos funcionais de hidroxilo (OH). Estes compostos podem ainda conter éster, éter, amida, acrílico, e outras funcionalidades juntamente com o grupo hidroxilo. Os polióis são o segundo componente básico para a síntese dos PUs, e podem ser classificados em termos do peso molecular. Compostos com baixo peso molecular atuam como extensores de cadeia ou agente de reticulação, tais como etilenoglicol, glicerina, butanodiol, timetilolpropano. Os polióis de maior peso molecular são a base para a formação dos poliuretanos, estes são obtidos principalmente a partir de duas classes de produtos: os poli(éteres) e os poli(ésteres) [33]. Na **Figura 6** encontram-se apresentadas as estruturas destes dois tipos de polióis.

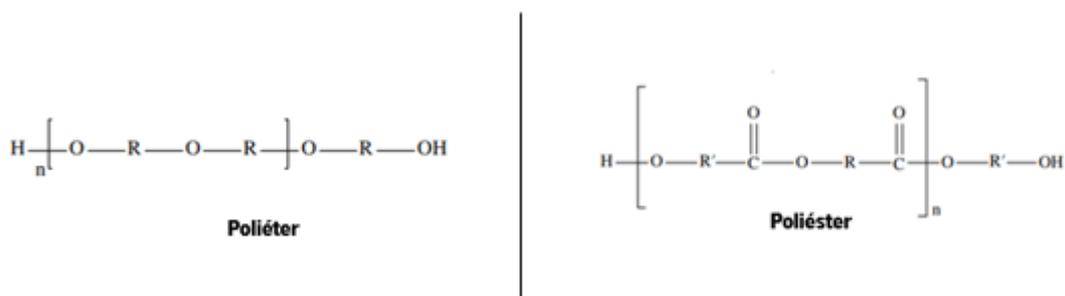


Figura 6. Estruturas de dois tipos de polióis. Adaptado de [37].

Os polióis de poliéter são obtidos a partir de uma reação entre um epóxido e um composto com hidrogénio ativo, enquanto os polióis de poliéster podem ser obtidos pela reação de condensação a partir de dióis ou polióis e ácidos carboxílicos [27]. No entanto compostos como poli(butadieno), resinas acrílicas, resinas epóxi e entre outras também são dos álcoois polifuncionais mais aplicados a seguir aos poliéster e poliéter [38].

2.4.3. Síntese e cura de resina PU

A síntese da resina de PU pode ser realizada seguindo diferentes rotas, nomeadamente, a síntese em uma etapa e a síntese em duas etapas. Na síntese de uma etapa, todos os reagentes, nomeadamente o polioliol e o isocianato são misturados inicialmente. Na síntese de duas etapas, a primeira fase corresponde à reação entre um polioliol e excesso de diisocianato levando à formação de um pré-polímero de PU com grupos terminais de NCO. A segunda etapa consiste na reação do pré-polímero com um diol de baixo peso molecular ou diamina, que atua como extensor de cadeia ou agente de reticulação produzindo um PU final de cadeia longa. O pré-polímero de PU formado é pouco estável devido à presença de grupos isocianato (NCO) livres que podem entrar em reações secundárias e formar produtos tais como ureia, alofanato, ácido úrico e biureto [29,39].

No entanto, a síntese em duas etapas é o método mais escolhido visto permitir um maior controlo sobre a reação, além de produzir poliuretanos que apresentam propriedades mais definidas [36]. O grau de reticulação de PU depende do tipo, funcionalidade e peso molecular do polioliol e do isocianato utilizado o que pode levar a que o poli(uretano) se comporte como um termofixo ou um termoplástico [35,39].

2.5. Abrasivos

Os abrasivos são materiais duros, utilizados para a remoção de materiais, polimento e operações de acabamento possuindo uma variedade de aplicações de acordo com as características de cada material como por exemplo na indústria automóvel, construção, trabalho em madeira e aplicações gerais de engenharia [40].

Atualmente os materiais abrasivos utilizados incluem minerais presentes na natureza tais como, esmeril, quartzo e granada, assim como produtos sintéticos, o diamante, o nitreto de boro cúbico (CBN), e o carboneto de silício (SiC), no entanto os sintéticos tem uma maior aplicabilidade devido à sua disponibilidade, consistência e o facto de apresentarem propriedades controladas [40,41]. Para além disso, os abrasivos podem ainda ser classificados em dois tipos, abrasivos aglomerados e abrasivos revestidos [40].

2.5.1. Abrasivos aglomerados

Os primeiros abrasivos aglomerados sintéticos surgiram na década de 1890 sem a utilização de resina, e na década de 1920 surgiram os abrasivos revestidos resinoides. Os abrasivos aglomerados são constituídos essencialmente pelo grão abrasivo, pela matriz, que ajuda na fixação do grão, pelo substrato e pela existência de porosidade no material abrasivo formando assim uma estrutura sólida com configuração circular. O grão abrasivo autorrenova-se ao longo do processo de lixagem, ou seja forma-se um novo grão após o antigo se desgastar e ser removido [15]. Este tipo de abrasivo apresenta uma estrutura tridimensional e a sua produção ocorre pela mistura de materiais abrasivos, resina líquida e em pó, originando uma massa de partículas abrasivas.

Estes abrasivos são empregues em processos de remoção, como acabamento, bem como polimento na indústria automóvel, construção, fabricação e siderurgia. Algumas das suas características são o seu revestimento tridimensional, normalmente inflexível e a possibilidade de revestir grãos em várias camadas [40]. Na **Figura 7** encontram-se apresentados alguns dos exemplos de abrasivos aglomerados, fazendo parte destes, os discos abrasivos, pinos abrasivos e mós abrasivas.



Figura 7. Alguns exemplos de abrasivos aglomerados [42].

2.5.2. Abrasivos revestidos

Os abrasivos revestidos foram desenvolvidos na década de 1910, na generalidade são constituídos por camadas únicas de grão depositadas num material de suporte, denominado de substrato. O substrato pode ser papel, fibra vulcanizada, tecido ou não tecido, as duas propriedades mais importantes deste material de suporte reside na suavidade e alta resistência mecânica [43]. O grão mantém-se ligado ao substrato pela matriz resinoide, o grão nunca se autorrenova, apenas se desgasta, pelo que a sua estrutura é completamente diferente dos abrasivos aglomerados [15]. A vida útil do abrasivo revestido termina quando o grão se encontra quase ou completamente erodido. A aplicação deste tipo de abrasivo tem vindo a expandir-se devido à sua elevada eficiência de lixagem e segurança.

Este tipo de abrasivo pode apresentar uma estrutura esquematizada na **Figura 8**, constituída pelo substrato (A), revestimento base (B), o grão abrasivo (C), o revestimento (D) e o revestimento adicional (E).

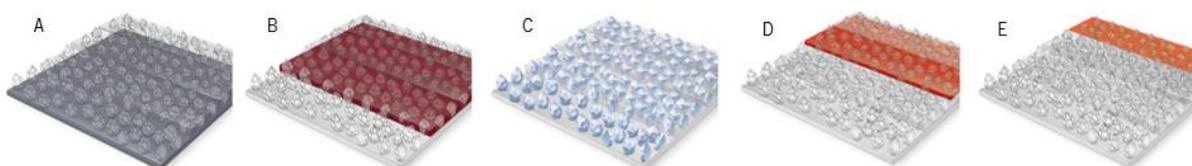


Figura 8. Estrutura de um abrasivo revestido;(A) suporte/substrato, (B) revestimento base,(C) grão abrasivo,(D)revestimento, (E)revestimento adicional [44].

Nos abrasivos revestidos, o substrato é preparado e tratado com uma camada de resina (revestimento base), que se encontra parcialmente curada antes da deposição de uma camada de grãos abrasivos sobre a mesma que é posteriormente curada. O substrato utilizado neste tipo de abrasivos pode ser papel, tecido, fibra sintética entre outros, e a sua presença no abrasivo permite garantir algumas propriedades específicas como aderência, flexibilidade e estabilidade. O revestimento base (B) refere-se a uma resina que une os grãos abrasivos ao substrato, esses são depositados posteriormente sob o revestimento base, por um processo eletrostático, por gravidade ou pelo dois. O revestimento (D) seguinte é uma resina que é aplicada para que ocorra a junção dos grãos entre si e ao revestimento base, por fim o revestimento adicional (E) é realizado para melhorar as propriedades do material para o processo de abrasão, aumentando o tempo de vida útil do mesmo [44].

Estes abrasivos são utilizados para operações de remoção, como em polimento leve, contraplacado, esfregões e lixa de papel. Algumas das suas características envolvem apresentar um revestimento bidimensional e o facto de serem flexíveis e baratos [40]. Algumas das ferramentas abrasivas revestidas mais comuns são as cintas abrasivas, os discos abrasivos entre outros, na **Figura 9** são apresentados alguns exemplos de abrasivos revestidos.



Figura 9. Exemplos de alguns abrasivos revestidos [42].

2.5.3. Ferramentas abrasivas

As ferramentas abrasivas mais utilizadas na indústria de acabamento de superfícies são os discos abrasivos, como se observa pela **Figura 10**, estes são constituídos pelo grão abrasivo, e uma matriz que retém os grãos abrasivos dentro da sua estrutura, e a porosidade é o que confere rigidez e dureza ao disco. *Leo Baekeland* introduziu o primeiro disco abrasivo com matriz de resina fenólica em 1909 [14].

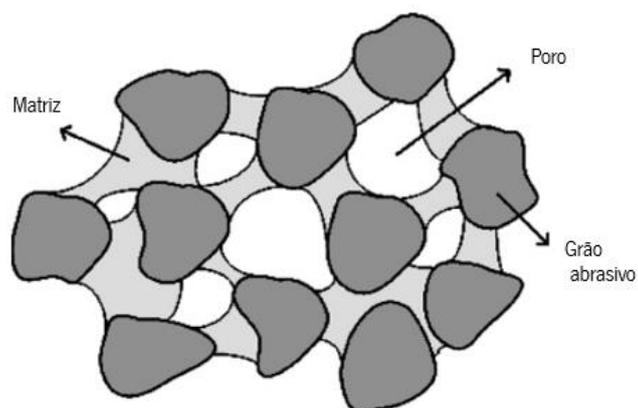


Figura 10. Composição de um disco abrasivo. Adaptado de [45].

A matriz ligante de uma ferramenta abrasiva é importante uma vez que é o que sustenta as partículas abrasivas durante diversas operações e liberta as partículas já desgastadas. A escolha do tipo de matriz ligante nos produtos abrasivos encontra-se dependente de alguns fatores como o tipo de material e o tipo de operação que vai ser realizada. As principais matrizes que podem ser empregues nos abrasivos são: matriz metálica, matriz vitrificada ou resinóide. A matriz resinóide é considerada a matriz mais comumente utilizada na indústria abrasiva e baseia-se em polímeros obtidos pela polimerização de resinas, devido às suas excelentes propriedades, tais como, uma elevada flexibilidade e elevada resistência ao calor, que proporciona uma grande aderência ao grão, sendo ainda economicamente mais barata [7]. As matrizes resinóides subdividem-se em três classes: resina fenólica, resina de poliamida e resina epóxi ou uretano, destas as resinas fenólicas são as mais aplicadas no mercado de discos convencionais a seguir às ferramentas vitrificadas [46].

A porosidade é um elemento importante nas ferramentas abrasivas, uma vez que promove uma maior eficiência no corte minimizando assim os danos nas superfícies e melhora a vida útil das ferramentas [45].

A principal função do grão, como partícula abrasiva é realizar o processo de abrasão do material, o tamanho do mesmo depende da rugosidade do material, quanto maior a rugosidade maior a necessidade de aplicar um grão de maiores dimensões [7]. O grão pode apresentar diferentes dimensões de partículas de acordo com a sua utilização, grãos mais grossos de 16-24 *mesh* são aplicados em operações de corte, de desbaste pesado permitindo grandes remoções de material. Os grãos de 54-80 *mesh* são aplicados para realizar semi-acabamento e uma remoção média do material. Grãos de tamanho mais fino de 180-220 *mesh* são aplicados para acabamentos finos e em pequenas áreas de contacto, as partículas de 320-1000 *mesh* são empregues para superacabamento. Geralmente, o grão empregue trata-se de um material inorgânico de elevada dureza, que pode ser categorizado em dois tipos, o abrasivo convencional e os superabrasivos.

Os abrasivos convencionais mais utilizados na maior parte da indústria abrasiva são o óxido de alumínio (Al_2O_3) e o SiC sendo utilizados principalmente para o processo de abrasão [47]. Os abrasivos convencionais são considerados uma opção mais económica devido aos custos inferiores da matéria prima e da montagem comparativamente aos superabrasivos [48]. O CBN e o diamante são denominados de superabrasivos, estes apresentam uma maior taxa de remoção de materiais, uma maior resistência ao desgaste o que lhes permite alcançar uma maior produtividade, uma vida mais longa do produto além de um melhor acabamento da superfície [15].

Devido ao contínuo desenvolvimento da ciência e da tecnologia, as ferramentas superabrasivas tem vindo progressivamente a substituir as ferramentas abrasivas convencionais, o que permite melhorar a qualidade das superfícies das peças tornando-as adequadas para produções mais automatizadas [49]. De entre as ferramentas superabrasivas, as ferramentas abrasivas diamantadas são as mais utilizadas, na **Figura 11** são apresentados dois exemplos de ferramentas diamantadas.

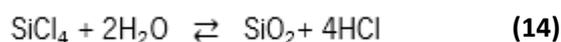


Figura 11. Exemplo de uma ferramenta diamantada (disco abrasivo) da empresa KGS Diamond [1].

A utilização de discos superabrasivos no processo de abrasão oferece uma série de vantagens, nomeadamente uma vida útil dos discos mais prolongada e uma alta eficiência na lixagem. Os discos diamantados são aplicáveis na lixagem de metais não-ferrosos, cerâmicas, no entanto não são aconselhados de ser utilizados na lixagem de materiais ferrosos, uma vez que com a temperatura e a pressão associada a esse processo o diamante é quimicamente solúvel em ferro o que vai levar a um desgaste mais rápido do diamante [50].

2.6. Sílica coloidal fumada

A sílica pirogénica ou sílica coloidal fumada é um dióxido de silício (SiO_2) sintético amorfo, de elevada pureza, este composto é obtido pela reação de hidrólise hidrotérmica de tetracloreto de silício (SiCl_4) numa chama de gás oxigénio-hidrogénio originando ácido clorídrico e o dióxido de silício, representada na reação da **Equação 14** [51,52]



As partículas primárias de sílica que surgem desta reação apresentam dimensões nanométricas, estas agregam-se rapidamente em aglomerados originando agregados aglomerados com uma estrutura tridimensional esquematizado na **Figura 12**. Este tipo de estrutura permite à sílica pirogénica apresentar uma densidade muito baixa.

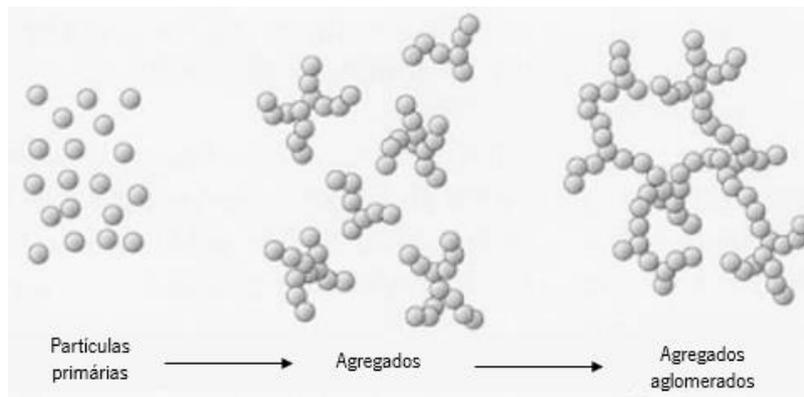


Figura 12. Diagrama de formação de partículas de sílica pirogénica [52].

Na superfície da sílica formam-se grupos de silanol e de siloxano, pelo que os grupos de silanol são responsáveis pelo carácter hidrofílico da sílica e os grupos de siloxano são responsáveis por fornecer o carácter hidrofóbico à sílica pirogénica. A sílica pirogénica hidrofóbica comparativamente com a sílica pirogénica hidrofílica apresenta partículas de tamanho semelhante, mas uma área de superfície específica reduzida [53].

A sílica pirogénica apresentada na **Figura 13** é produzida industrialmente a grande escala desde há muitos anos, e atualmente tem sido um dos produtos mais popularmente utilizado para uma gama variada de propósitos específicos. Esta sílica é amplamente aplicada na indústria como um agente espessante eficiente fornecendo pseudoplasticidade e tixotropia a uma ampla gama de sistemas líquidos, nomeadamente adesivos, resinas e tintas [54].



Figura 13. Sílica pirogénica [55].

2.7. Carboneto de Silício (SiC)

2.7.1. História

O carboneto de silício (SiC) foi um dos primeiros materiais sintéticos a ser aplicado como abrasivo e a ser produzido no século XX, sendo sintetizado comercialmente em 1891 pelo Dr. *Edward G Acheson* com o nome comercial de “carborundum” [56]. Em 1893, o químico *Ferdinand Frederick Henri Moissan*, descobriu o SiC no seu estado natural em amostras de meteoritos nos Estados Unidos da América, posteriormente este mineral foi denominada de moissanite em sua homenagem [57]. A moissanite é extremamente rara na natureza, encontrando-se presente apenas em rochas derivadas do manto (Kimberlitos), rochas metamórficas, calcários e pegmatitos, em meteoritos e poeira interestelar [58].

2.7.2. Características do SiC

O SiC é um composto inorgânico formado pela ligação de um átomo de silício e um átomo de carbono com uma estrutura tetraédrica, cada átomo de carbono é envolvido por 4 átomos de silício e vice-versa. Este composto pode apresentar diferentes tipos de estruturas cristalinas, denominadas de polítipos, que dependem do arranjo das camadas mais próximas [59].

Este abrasivo dispõe de uma elevada dureza, entre 9,0-10,0 na escala de Mohs e 20-35 GPa na escala Knoop, possui uma massa específica de $3,20 \text{ g/cm}^3$, um ponto de fusão alto (2700°C), além duma boa estabilidade e resistência térmica, um baixo coeficiente de expansão térmica e uma elevada inércia química podendo apenas ser corroído por alguns composto químicos como peróxido de sódio (Na_2O_2), tetracloreto de carbono (CCl_4), gás cloro (Cl_2) e gás flúor (F_2). Este material, caso seja exposto a ambientes oxidantes a sua oxidação ocorre a temperaturas próximas de 850°C [60].

Estas características permitem que o material apresente uma vasta aplicação, nomeadamente como abrasivo em materiais duros. O SiC aplicado em abrasivos é produzido industrialmente pelo processo *Acheson*, onde se mistura fontes de carbono e sílica que são levadas a temperaturas elevadas de $2600\text{-}3000^\circ\text{C}$ [59], este processo permite que se produza o SiC com elevado grau de pureza.

2.7.3. Aplicações

Para aplicações abrasivas são produzidas duas formas de SiC: SiC verde e preto, presentes na **Figura 14**. O SiC verde é o que detêm uma maior percentagem de pureza (99% SiC), além de ser ligeiramente mais duro, é mais aplicado como abrasivo na lixagem de metais mais duros, vidro, carbonetos, metais não ferrosos como titânio, alumínio e tungstênio. O SiC preto é ligeiramente menos duro e menos puro (97% de SiC), este carboneto é o mais aplicado em operações de desbaste de ferro fundido [43].

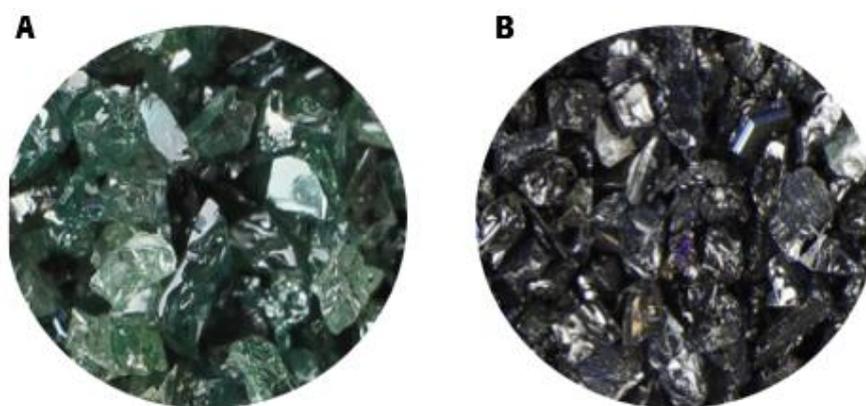


Figura 14.(A) SiC verde; (B) SiC preto [43].

Relativamente à granulometria de SiC utilizada em abrasivos, esta pode variar desde 1 μm a 4 mm, e o tamanho de grão a ser aplicado está correlacionado com o tipo de operação em que será utilizado. O grão mais grosso é mais aplicado em operações de corte e grandes remoções de material, enquanto o grão mais fino é aplicado para processos de acabamento [60].Na **Tabela 1** estão presentes algumas das aplicações do SiC baseado em algumas das suas propriedades.

Tabela 1. Aplicações do SiC em materiais tendo por base algumas das suas propriedades [62].

Propriedades do SiC	Aplicações
Dureza	Materiais abrasivos
Elevada estabilidade térmica	Materiais refratário aplicado na metalurgia (fornos, incineradoras)
Resistividade elétrica	Resistências
Semicondutividade	Recetores ultravioleta

2.8. Diamante

O diamante é a substância mais dura conhecida constituída por átomos de carbono com hibridização sp^3 , é uma forma alotrópica de carbono que resulta da aplicação de pressão e temperatura na estrutura hexagonal da grafite convertendo-a na estrutura cúbica do diamante. As ligações covalentes entre carbonos e a simetria da estrutura cristalina é o que permite a este mineral dispor de uma elevada dureza, de cerca de 70-80 GPa, consoante a sua pureza [63]. Este mineral apresenta uma massa específica de $3,52 \text{ g/cm}^3$ e sofre oxidação a temperaturas de 600°C [64]. Na **Figura 15** encontra-se presente uma imagem de microscopia eletrónica de varrimento de partículas de diamante com $10 \mu\text{m}$.

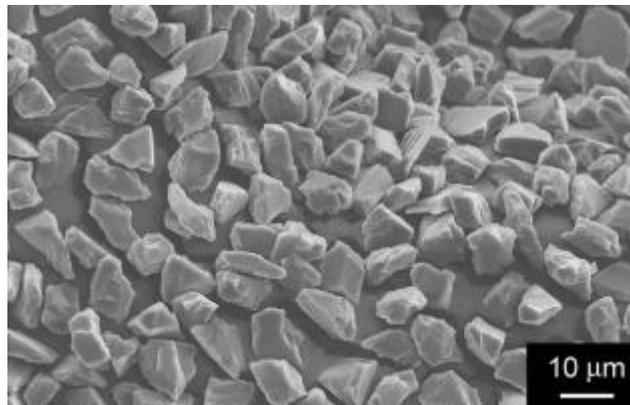


Figura 15. Imagem de microscopia eletrónica de varrimento de partículas de diamante [65].

Em meados de 1930 o diamante natural era empregue para fins industriais, este mineral forma-se em profundidade sob condições de temperatura e pressão extremas, surgindo posteriormente em jazidas ou aluviões próximas aos rios. O diamante rejeitado pelo mercado de joalheria aquele que apresenta formas e tamanhos diferentes do pretendido ou defeitos cristalinos, era também utilizado para esses fins.

Contudo, em 1955 [64] realizou-se pela primeira vez a síntese de diamante sintético, a sua produção ocorre pela aplicação de temperaturas de cerca de 2500 K e pressões superiores a 100 kbar na grafite [56]. A obtenção do diamante sintético permitiu deste modo, a sua utilização no setor industrial pelo facto de apresentar um custo inferior relativamente ao diamante natural. A aplicação deste mineral sintético, aumenta a produção em maior escala, possibilita uma produção mais económica, além de permitir um maior controlo sobre as especificações do diamante, nomeadamente a forma e o tamanho do próprio, tendo em conta a sua futura aplicação.

2.8.1. Aplicações

O diamante, é um mineral extremamente atrativo, que dispõe de uma ampla gama de aplicações devido a algumas das suas propriedades, tais como elevada dureza, condutividade térmica, inércia química e térmica e resistência à abrasão [7]. Pelo que, devido às suas excelentes propriedades o diamante é aplicado como superabrasivo na indústria abrasiva, apresentando uma maior resistência ao desgaste e um tempo de vida mais longo comparativamente aos abrasivos convencionais [64].

Contudo este mineral também possui algumas limitações, nomeadamente, o contacto do diamante com ligas ferrosas, tais como aço, deteriora as suas propriedades, uma vez que o carbono tem tendência a difundir-se no ferro [66]. Deste modo as ferramentas diamantadas devem ser utilizadas a temperaturas moderadas além de terem uma aplicação restrita a materiais não metálicos.

2.9. Técnica de caracterização

2.9.1. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é uma técnica que é utilizada na medição de temperaturas e fluxos de calor associados a alterações exotérmicas e/ou endotérmicas que ocorrem durante as transições térmicas num material relativamente a um material de referência termicamente inerte [15] quando submetido a um programa de temperatura controlado e numa atmosfera controlada [67,68].

As principais aplicações desta técnica altamente precisa e versátil são numa extensa gama de matérias-primas tais como cerâmicas, fibras e polímeros presentes em diversas áreas, tais como a indústria farmacêutica, alimentar, eletrónica e entre outras [69]. Esta técnica é utilizada para estudar características físicas e químicas de diversos materiais, como por exemplo pureza, transições vítreas, capacidades caloríficas, cristalizações, entre outras [70]. Todavia tornou-se uma ferramenta analítica essencial na avaliação de sistemas poliméricos.

As análises obtidas pela DSC são apresentadas sob a forma de um termograma expresso em fluxo de calor em função da temperatura ou do tempo. As variações de energia que ocorrem permitem adquirir informação sobre alterações físicas ou químicas que podem suceder nos materiais. Essas variações permitem identificar processos térmicos que surgem na amostra ajudando na sua caracterização. Os processos térmicos que são detetados no DSC podem ser denominados por transições de primeira ordem

e de segunda ordem. As transições de primeira ordem apresentam variações na entalpia, que podem ser endotérmicas (absorção de calor) e exotérmicas (libertação de calor) levando à formação de picos. Os eventos endotérmicos que podem estar presentes em amostras de polímeros são: fusão, evaporação de água, dessorção. Os eventos exotérmicos que se podem evidenciar nas amostras de polímeros são a cristalização, a reação de cura e degradação oxidativa [71].

As transições de segunda ordem implicam variações da capacidade térmica da amostra e não levam à formação de picos, envolvem um deslocamento da linha de base, como é por exemplo o caso das transições vítreas [71]. Na **Figura 16** observa-se alguns desses eventos térmicos presentes numa curva de DSC ideal. No termograma, os processos térmicos podem ser exibidos dependendo da convenção utilizada no DSC, no qual as reações exotérmicas podem surgir como um pico positivo ou negativo. A calorimetria diferencial de varrimento apresenta uma ampla gama de temperaturas que vão desde - 60°C até mais de 1500°C [72].

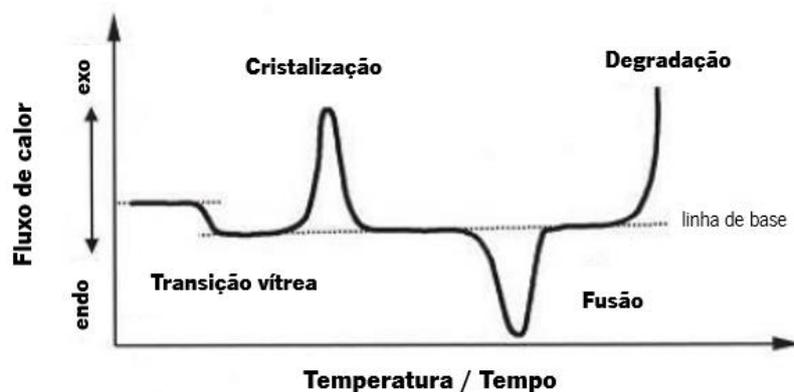


Figura 16. Termograma típico de DSC com alguns eventos térmicos. Adaptado de [34].

Antes de iniciar as análises de DSC, é essencial realizar a calibração do equipamento regularmente para que o mesmo permaneça em bom funcionamento. A calibração envolve a medição das propriedades térmicas de materiais padrão cujas suas propriedades térmicas são conhecidas. Este processo permite obter os valores reais de temperatura e fluxo de calor. A linha de base instrumental do DSC faz parte do processo de calibração e é obtida pela curva de DSC entre dois cadinhos vazios [69].

2.9.2. Equipamento DSC

Atualmente, existem dois tipos de equipamento de DSC disponíveis, o DSC com fluxo de calor e o DSC com compensação de potência, os quais se encontram, esquematizados na **Figura 17**. A técnica de DSC com compensação de potência foi desenvolvido por *Gray and O'Neil* em 1963, enquanto a técnica de DSC de fluxo de calor foi desenvolvido a partir da técnica de análise térmica diferencial (DTA) [69].

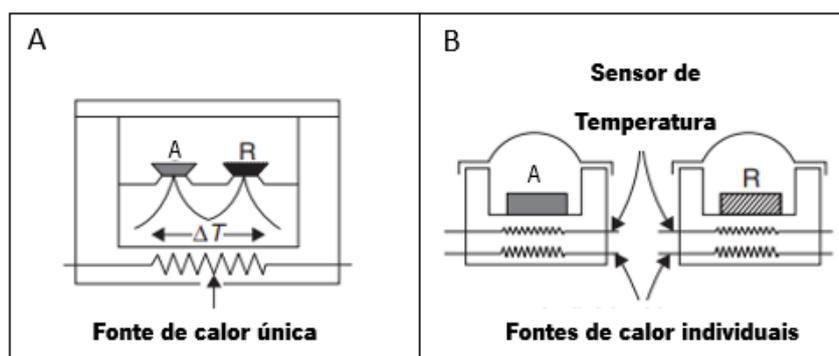


Figura 17. (A) Equipamento de DSC de fluxo de calor, (B) Equipamento de DSC de compensação de potência; (A) Cadinho com amostra, (R) Cadinho de referência. Adaptado de [30].

A diferença entre estes dois tipos de equipamentos reside no facto de no DSC com fluxo de calor tanto a amostra como o material de referência são aquecidos pela mesma fonte de calor, ao contrário de DSC com compensação de potência na qual a temperatura da amostra e do material de referência são controlados independentemente utilizando fornos separados, mas idênticos [73].

Na DSC de fluxo de calor a diferença entre os cadinhos é convertida numa diferença de potência que traduz essa diferença em fluxo de calor [74]. Ambos dispõem de duas posições para a colocação da amostra, sendo um para a amostra propriamente dita e outra para o material de referência que é habitualmente um cadinho vazio ou um cadinho preenchido com material inerte, os cadinhos devem ser do mesmo material e possuir massas semelhantes [75].

2.9.3. Vantagens da técnica

A DSC, apresenta inúmeras vantagens, uma das quais reside no facto de necessitar apenas de algumas miligramas de amostra para efetuar as medições assegurando assim uma distribuição uniforme da temperatura e uma elevada resolução [76]. A sua facilidade na preparação de amostra e o facto do DSC

ter aplicabilidade em amostras líquidas e sólidas é uma mais-valia. Porém a técnica de DSC também possui algumas limitações, nomeadamente em amostras de materiais constituídos por vários compostos pode haver a sobreposição das transições dos diferentes componentes tornando difícil a sua identificação [68].

Ao longo do tempo, tem vindo a ser introduzidas cada vez mais variantes da técnica de calorimetria diferencial de varrimento, tais como o DSC de alta pressão, DSC de varrimento rápido e DSC de temperatura modulada (MTDSC), que apresentam outras vantagens face ao DSC convencional [69]. No entanto neste trabalho é apenas utilizado o DSC convencional.

2.9.4. Fatores associados às curvas de DSC

O desempenho do DSC encontra-se intrinsecamente dependente de alguns parâmetros que necessitam de ser cuidadosamente selecionados, tais como, a massa da amostra, a atmosfera utilizada, nomeadamente o tipo de gás e o seu caudal, a velocidade de aquecimento e arrefecimento e o tipo de cadinho.

2.9.4.1. Tipo de cadinho

Para efetuar a análise por DSC, a amostra do material deve ser encapsulada num cadinho. Os cadinhos são constituídos por um metal de elevada pureza (alumínio, prata, aço, platina) para que não reajam com a amostra e apresentam uma ótima condutividade térmica. Os mais utilizados para esta aplicação são, os cadinhos de alumínio e os cadinhos de aço de alta pressão, estes são utilizados conforme a natureza da amostra.

Os cadinhos de alumínio são constituídos por uma tampa e uma base demonstrado na **Figura 18**. Neste tipo de cadinho é usual exibir um orifício na tampa para permitir a libertação de vapores e evitar a acumulação de pressão, o que pode fazer o cadinho explodir. Neste tipo de cadinho, a massa de amostra não deve exceder os 5 miligramas. Estes cadinhos são utilizados se a temperatura da amostra não exceder os 600°C, uma vez que acima desta temperatura o alumínio pode ligar-se a outros materiais da amostra [70].



Figura 18. Cadinhos de alumínio (Perkin-Elmer).

Os cadinhos de aço de alta pressão são constituídos por uma base, um disco de ouro e uma tampa presente na **Figura 19**. Em amostras como por exemplo as resinas fenólicas, que apresentem produtos voláteis são utilizados estes cadinhos de aço para alterar a posição de picos endotérmicos de evaporação de água e/ou solventes que possam inviabilizar a deteção das transições térmicas presentes nestas resinas [15]. Neste tipo de cadinho a massa de amostra a ser utilizada deve estar entre 5 e 10 miligramas. A amostra é colocada no interior da base do cadinho e coberta por um disco de ouro e a parte superior do cadinho é colocada e aparafusada para que o cadinho permaneça selado durante as análises. Uma das vantagens da utilização destes cadinhos é a sua reutilização em análises futuras.



Figura 19. Cadinhos de aço de alta pressão (Perkin-Elmer).

A utilização de pequenas massas de amostra (mg) encontra-se associado ao facto de permitirem a obtenção de uma melhor resolução dos picos de DSC, e detetar mais facilmente a presença de possíveis compostos intermediários. A utilização de massas de amostra mais elevadas é recomendada em situações na qual as transições apresentam pequena intensidade [77].

2.9.4.2. Atmosfera inerte

Para as análises de DSC, os cadinhos devem estar sujeitos a uma atmosfera seca e inerte, ou seja, as amostras devem ser purgadas com um gás de alta pureza, de modo a evitar que a amostra reaja e sofra oxidação. Os gases inertes habitualmente utilizados são o nitrogénio, hélio, árgon, entre outros. Quando utilizado, o hélio permite alcançar uma maior resolução dos picos do termograma de DSC, já o nitrogénio, que é um dos gases mais comumente utilizado, melhora a sensibilidade da técnica em cada análise [70]. Para além disso, a realização da purga dos cadinhos com um gás inerte pode trazer outras vantagens, nomeadamente evitar que a amostra sofra condensação de água, evitar ainda a oxidação da amostra assim como garantir que permaneça sempre uma atmosfera constante em torno do cadinho e da amostra e aumente a transferência de calor para a mesma [69].

2.9.4.3. Velocidade de aquecimento

A velocidade de aquecimento tem uma grande influência na precisão de resultados. A utilização de uma velocidade de aquecimento mais rápida, permite um aumento da sensibilidade, mas uma resolução mais baixa. No entanto, a aplicação de uma velocidade de aquecimento mais lenta, acarreta uma melhor resolução na separação das transições que ocorrem a temperaturas próximas, isso traduz-se numa menor sensibilidade que pode ser superada por um aumento do tempo de execução do DSC [69,70]. A utilização de velocidades de aquecimento mais lentas permite uma maior facilidade em detetar a presença de compostos intermédios. Visto que a taxa de cura é dependente da temperatura e do tempo, quando ocorre um aumento da velocidade de aquecimento há deslocamento da reação exotérmica da cura para temperaturas mais elevadas [23]. Na **Figura 20** está representado esse deslocamento da reação de cura.

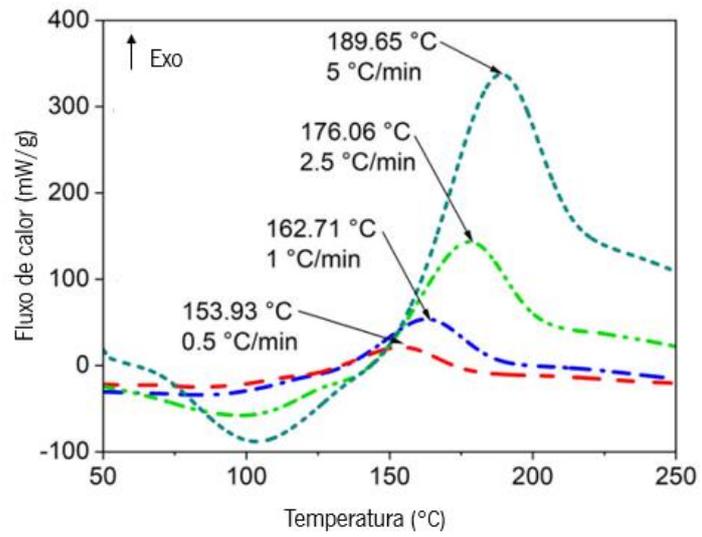


Figura 20. Termograma de uma resina fenólica onde se observa o deslocamento da curva para temperaturas superiores com o aumento das velocidades de aquecimento. Adaptado de [23].

3. Parte experimental

Neste capítulo é realizada uma pequena descrição dos materiais, equipamentos e software utilizado, assim como do procedimento experimental, preparação e descrição de amostras e as metodologias aplicadas na caracterização dos produtos analisados pelo método de DSC.

3.1. Equipamento DSC

Os ensaios de DSC foram realizados no laboratório do departamento de investigação e desenvolvimento da empresa KGS Diamond Portugal, num sistema de análises térmicas DSC 214 Polyma (Netzsch) ilustrado na **Figura 21**.



Figura 21. Equipamento DSC 214 polyma [78].

Este sistema encontra-se equipado com um forno Arena presente na **Figura 22**, onde são introduzidos os cadinhos, constituído por um núcleo de níquel-cromo e um anel externo de *constantan*, para além disso apresenta uma geometria oval que reduz a massa do forno permitindo alcançar velocidades de aquecimento mais rápidas de até 500°C/min e velocidades de arrefecimento até 200°C/min para uma vasta gama de medições.



Figura 22. Forno Arena do DSC 214 polyme [78].

Este equipamento opera numa gama de temperaturas entre -170°C e 600°C , para alcançar temperaturas mais baixas, o DSC está ainda equipado com um acessório de arrefecimento IC40 para alcançar temperaturas de até -40°C . É utilizado o nitrogénio como sistema de gás de purga com um fluxo de 100 mL/min para fornecer uma atmosfera inerte para as amostras. Neste estudo as amostras utilizadas foram pesadas numa balança analítica Kern ABT120-5DNM e colocadas em cadinhos de aço de alta pressão.

3.2. Software *Proteus*

O sistema encontra-se ainda ligado a um computador onde está instalado o software Netzsch *Proteus* para análise e tratamento de dados. Este software apresenta diferentes modos, o *SmartMode* para efetuar operações mais rápidas e o *ExpertMode* para efetuar procedimentos mais sofisticados. Este software, apresenta o primeiro e único recurso denominado de *AutoEvaluation* que permite, através de um algoritmo matemático interpretar automaticamente todos os efeitos presentes nas curvas de DSC e identificar amostras desconhecidas de qualquer material (polímeros amorfos, semicristalinos, termoplásticos, termofixos, elastómeros). Para além disso, apresenta a vantagem de identificar uma amostra desconhecida comparando com dados de bibliotecas Netzsch de polímeros [78].

3.3. Materiais

Na **Tabela 2** e **3**, surgem apresentados os equipamentos e materiais utilizados neste estudo para realizar a preparação das amostras e a sua respetiva análise.

Tabela 2. Equipamento utilizado e a respetiva marca, modelo e incerteza.

Equipamento	Marca	Modelo	Incerteza
Balança analítica	Kern	ABT120-5DNM	$\pm 0,00001$ g
Calorímetro diferencial de varrimento	Netzsch	DSC 214 Polyma	$\pm 0,1$ μ W
Equipamento 1 (forno)	*	*	*
Equipamento 2 (forno)	*	*	*

*informação confidencial

Tabela 3. Material utilizado na preparação das amostras.

Materiais	Marca	Capacidade
Bisturi	Netzsch	-
Cadinhos de aço de alta pressão	Netzsch	27 μ L
Espátula	-	-
Gobelé	-	-
Lâminas	-	-
Pinça	Netzsch	-
Prensa de selagem para cadinhos de alta pressão	Netzsch	-

3.4. Procedimento experimental

3.4.1. Descrição das amostras

Neste estudo foram analisadas 35 amostras pela técnica de DSC, das quais 14 amostras foram obtidas para uma primeira caracterização inicial de amostras de produção da empresa KGS Diamond, e consistiam em amostras de resina base A e B, mistura A e B líquida não curada, e painéis A curados em diferentes equipamentos. Na **Tabela 4** encontra-se a descrição de cada uma das amostras referidas anteriormente.

Tabela 4. Descrição das amostras utilizadas para a caracterização inicial de amostras por DSC.

Amostras	
Amostra I	resina base líquida A
Amostra II	resina base líquida A
Amostra III	mistura A líquida não curada
Amostra IV	mistura A líquida não curada
Amostra V	mistura A líquida não curada
Amostra VI	painel A (equipamento 1)
Amostra VII	painel A (equipamento 1)
Amostra VIII	painel A (equipamento 1)
Amostra IX	painel A (equipamento 2)
Amostra X	painel A (equipamento 2)
Amostra XI	mistura A líquida não curada
Amostra XII	painel A (equipamento 1)
Amostra XIII	resina base líquida B
Amostra XIV	mistura B líquida não curada

Na **Tabela 5** estão apresentadas as restantes 21 amostras realizadas com o intuito de melhorar o processo de cura, nas quais foram efetuados 4 ensaios, do painel A em triplicado, nas quais se fez uma redução de trinta minutos, uma hora e uma hora e meia em relação ao programa de cura standard, e 3 ensaios do painel B também em triplicado, nas quais se fez uma redução de trinta minutos e uma hora face ao programa de cura standard.

Tabela 5. Descrição das amostras utilizadas na melhoria do processo de cura por DSC.

Amostras	
Amostra XV,XVI,XVII	painel A cura standard (equipamento 1)
Amostra XVIII, XIX, XX	painel A cura 1 (- 30 min) (equipamento 1)
Amostra XXI, XXII, XXIII	painel A cura 2 (-1 hora) (equipamento 1)
Amostra XXIV , XXV, XXVI	painel A cura 3 (-1,5 hora) (equipamento 1)
Amostra XXVII,XXVIII,XXIX	painel B cura standard (equipamento 1)
Amostra XXX,XXXI,XXXII	painel B cura 1 (- 30 min) (equipamento 1)
Amostra XXXIII,XXXIV,XXXV	painel B cura 2 (-1 hora) (equipamento 1)

3.4.2. Preparação de amostras para DSC

Para realizar a análise térmica das amostras, primeiramente foram pesados os cadinhos de aço de alta pressão numa balança analítica (Kern ABT120-5DNM), ambos os cadinhos, onde é colocada a amostra e a referência no DSC devem apresentar massas aproximadas. As amostras neste tipo de cadinho apresentam valores de massa que variaram entre 5 e 10 mg. Em amostras líquidas foi colocada uma gota no centro da base do cadinho, de seguida o mesmo foi selado utilizando uma prensa de selagem para cadinhos de alta pressão e foi novamente pesado o cadinho. Em amostras sólidas foi realizada uma raspagem da amostra com a ajuda de um bisturi ou lâmina sem recolher o substrato. O pó resultante foi posteriormente transferido para a base do cadinho com a ajuda de uma espátula, e colocado de modo a cobrir o fundo do mesmo uniformemente para maximizar a área de contacto e fornecer melhores resultados, e de seguida foi novamente pesado. Após a pesagem do cadinho de aço de alta pressão já com a amostra, com o auxílio da pinça estes foram inseridos no DSC juntamente com o cadinho de referência, sendo posicionados cuidadosamente no centro do forno para que o fluxo de calor se distribua igualmente. Posteriormente à colocação dos cadinhos definiu-se o programa de temperatura a ser aplicado e foi iniciada a análise de DSC.

3.5. Metodologia

Para iniciar as análises das amostras com a técnica de DSC é necessário definir o programa de temperatura no software *Proteus* que envolve um espectro de temperaturas entre -40°C e 300°C, sendo o intervalo mais adequado para o tipo de resina a ser analisada. Nos tópicos seguintes encontram-se apresentadas as metodologias aplicadas no estudo das amostras executadas a uma velocidade de aquecimento de 5, 10 e 20°C/min, que segundo testes anteriormente realizados na empresa indicam que estas são as melhores velocidades para a análise destas amostras.

3.5.1. Método I

No método I foi aplicado um programa de temperatura a uma velocidade de aquecimento de 20°C/min, conforme apresentado na **Tabela 6** e no diagrama da **Figura 23**.

Tabela 6. Programa de temperatura de DSC para o método I.

		Temperatura (°C)	Velocidade de aquecimento (°C /min)
1° Varrimento	Arrefecimento	20 a -40	20
	Aquecimento	-40 a 300	20
	Arrefecimento	300 a 25	20
	Isotérmico	25	-
2° Varrimento	Aquecimento	25 a 300	20
	Arrefecimento	300 a 25	20

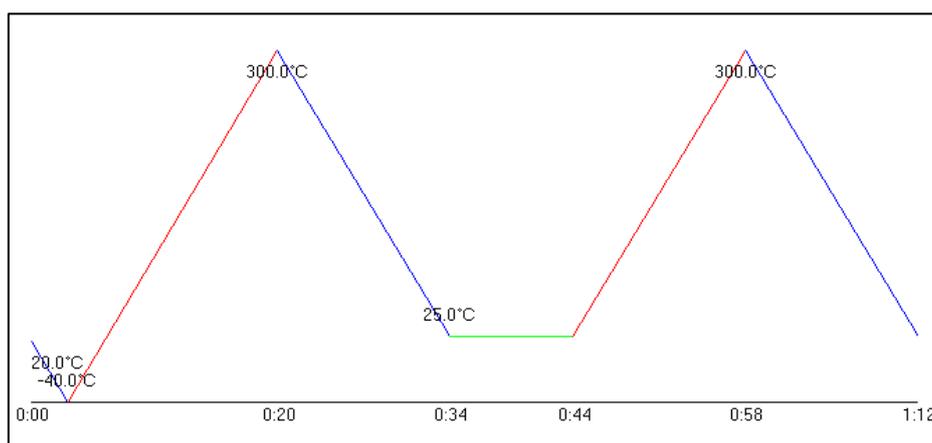


Figura 23. Diagrama de temperatura do processo de cura a uma velocidade de aquecimento de 20°C/min.

Este método realizou-se com o intuito de observar o comportamento de cura das amostras e comparar com outros métodos que utilizem o mesmo programa de temperatura, mas velocidades de aquecimento distintas, de modo a determinar qual a melhor velocidade de aquecimento a ser aplicada, visto que velocidades mais elevadas podem permitir um aumento de sensibilidade.

3.5.2. Método II

No método II foi aplicado um programa de temperatura a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, conforme apresentado na **Tabela 7** e no diagrama da **Figura 24**.

Tabela 7. Programa de temperatura de DSC para o método II.

		Temperatura (°C)	Velocidade de aquecimento (°C/min)
1° Varrimento	Arrefecimento	20 a -40	10
	Aquecimento	-40 a 300	10
	Arrefecimento	300 a 25	10
	Isotérmico	25	-
2° Varrimento	Aquecimento	25 a 300	10
	Arrefecimento	300 a 25	10

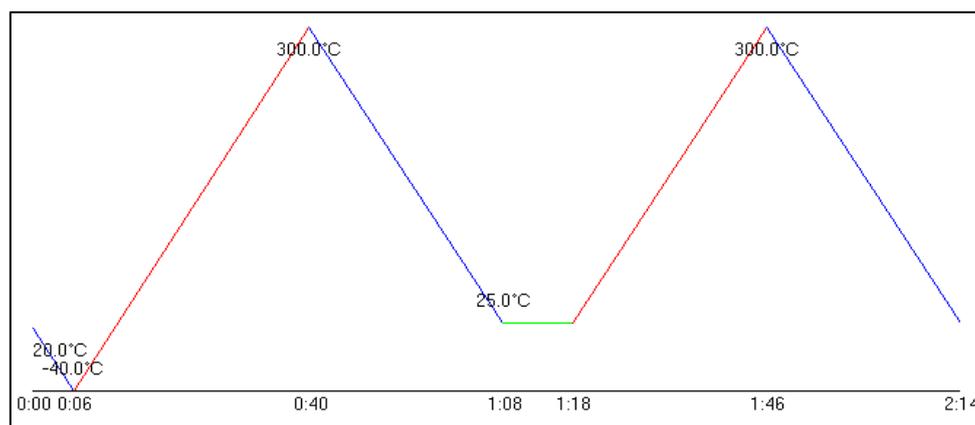


Figura 24. Diagrama de temperatura do processo de cura a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

Este método foi elaborado para observar o comportamento de cura das amostras a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min e comparar com outros métodos que utilizem o mesmo programa de temperatura, mas velocidades de aquecimento distintas, pois pode implicar diferenças na reação de cura das amostras.

3.5.3. Método III

No método III foi aplicado um programa de temperatura a uma velocidade de aquecimento de 5°C/min, conforme apresentado na **Tabela 8** e no diagrama da **Figura 25**.

Tabela 8. Programa de temperatura de DSC para o método III.

		Temperatura (°C)	Velocidade de aquecimento (°C/min)
1º Varrimento	Arrefecimento	20 a -40	5
	Aquecimento	-40 a 300	5
	Arrefecimento	300 a 25	5
	Isotérmico	25	-
2º Varrimento	Aquecimento	25 a 300	5
	Arrefecimento	300 a 25	5

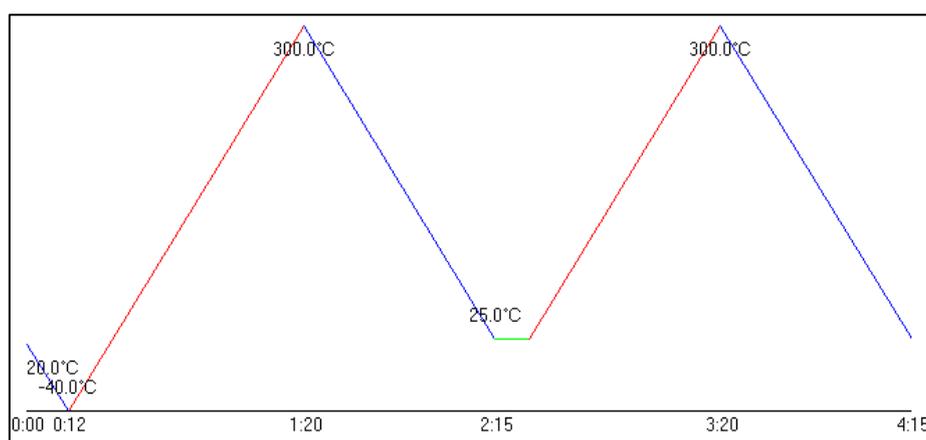


Figura 25. Diagrama de temperatura do processo de cura a uma velocidade de aquecimento de 5°C/min.

Este método efetuou-se para proceder à análise do comportamento de cura das amostras a uma velocidade de aquecimento de 5°C/min, sendo esta mais lenta do que o habitual, a sua utilização pode permitir que haja uma melhor resolução dos picos, separando transições que ocorram a temperaturas próximas comparativamente com a utilização de velocidades de aquecimento mais elevadas.

3.5.4. Método IV

No método IV foi aplicado um programa de temperatura, no qual o primeiro varrimento foi submetido a uma velocidade de aquecimento de 2°C/min e o segundo varrimento a uma velocidade de aquecimento de 100°C/min, conforme apresentado na **Tabela 9** e no diagrama da **Figura 26**.

Tabela 9. Programa de temperatura do DSC para o método IV.

		Temperatura (°C)	Velocidade de aquecimento (°C/min)
1° Varrimento	Arrefecimento	20 a -40	2
	Aquecimento	-40 a 300	2
	Arrefecimento	300 a 25	2
	Isotérmico	25	-
2° Varrimento	Aquecimento	25 a 300	100
	Arrefecimento	300 a 25	100

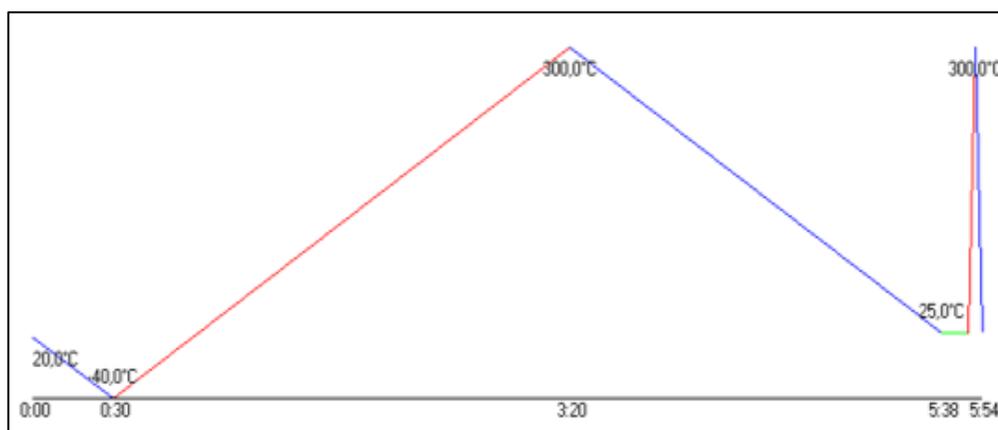


Figura 26. Diagrama de temperatura do processo de cura, 1° varrimento a uma velocidade de aquecimento de 2°C/min e o 2° varrimento a uma velocidade de aquecimento de 100°C/min.

Este método foi aplicado com o objetivo de reconhecer, se podem surgir diferentes comportamentos na amostra quando aplicada uma velocidade de aquecimento mais lenta e uma velocidade de aquecimento mais rápida, visto que velocidades de aquecimento mais lentas permitem que se obtenha melhor resolução nos picos do termograma, melhorando a separação de transições que ocorrem a temperaturas próximas comparativamente com o uso de velocidades mais rápidas que diminuem a resolução mas permitem alcançar uma maior sensibilidade.

3.5.5. Método V

No método V foi aplicado um programa de temperatura, no qual foi introduzido um patamar isotérmico de 120°C durante uma hora seguido de uma descida de 50°C a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, conforme apresentado na **Tabela 10** e no diagrama da **Figura 27**.

Tabela 10. Programa de temperatura do DSC para o método V.

		Temperatura (°C)	Velocidade de aquecimento (°C /min)
1° Varrimento	Arrefecimento	20 a -40	10
	Aquecimento	-40 a 120	10
	Isotérmico	120	-
2° Varrimento	Arrefecimento	120 a 70	10
	Aquecimento	70 a 300	10
	Arrefecimento	300 a 25	10
	Isotérmico	25	-
3° Varrimento	Aquecimento	25 a 300	10
	Arrefecimento	300 a 20	10

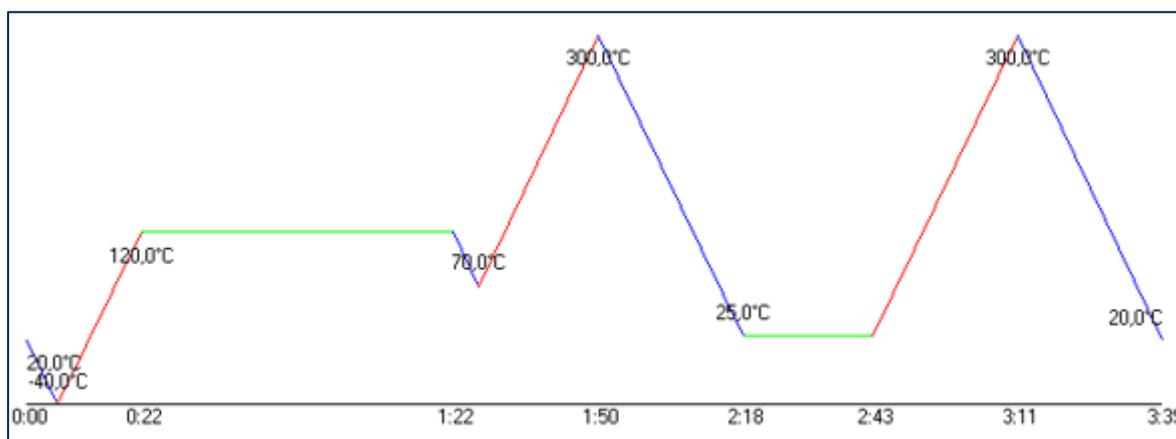


Figura 27. Diagrama de temperatura do processo de cura com um patamar de 120°C seguido de uma descida de 50°C a uma velocidade de aquecimento de 10°C /min.

Este método teve o objetivo de verificar, se com a presença de um patamar de 120°C no programa de temperatura, era possível visualizar a curva de cura nas amostras, uma vez que é a essa temperatura que habitualmente o processo de cura se inicia.

3.6. Programa de cura A

Na **Tabela 11**, está apresentado o programa de cura A, sendo este relativo ao programa standard a que foram submetidas as amostras da resina A, onde estão representadas as várias etapas do programa e o seu respetivo tempo de duração. Este programa apresenta uma duração total de **6,5** horas.

Tabela 11. Etapas do programa de cura standard A e a sua respetiva duração.

	Tempo (horas)
Rampa de aquecimento	0,5*
Patamar de 50°C	0,5*
Rampa de aquecimento	1,5
Patamar de 120°C	3,5
Rampa de arrefecimento	0,5*

*0,5 h = 30 min

3.7. Programa de cura B

Na **Tabela 12**, está apresentado o programa de cura B, relativo ao programa standard a que foram submetidas as amostras da resina B, onde estão representadas as várias etapas do programa e o seu respetivo tempo de duração. Este programa apresenta uma duração total **12** horas.

Tabela 12. Etapas do programa de cura standard B e a sua respetiva duração.

	Tempo (horas)
Rampa de aquecimento	0,5*
Patamar de 50°C	7,0
Rampa de aquecimento	1
Patamar de 130°C	3,0
Rampa de arrefecimento	0,5*

*0,5 h = 30 min

4. Análise e Discussão de Resultados Experimentais

Neste capítulo vão ser analisados e discutidos os resultados obtidos experimentalmente na caracterização inicial de amostras de produção da empresa, assim como os resultados experimentais das análises de melhoria do processo de cura de resinas pela técnica de DSC.

4.1. Caracterização inicial das amostras em produção

Conforme se pode observar na **Figura 28**, a caracterização inicial de amostras de produção da empresa englobou duas fases, na primeira foi realizada a caracterização inicial da resina A, à qual foi realizada a análise I na qual se analisou a resina base, na análise II foi analisada a mistura não curada a diferentes velocidades de aquecimento, na análise III foram analisados painéis curados em diferentes equipamentos e com diferentes velocidades, e por fim na quarta análise foi analisada a mistura não curada e o painel curado com a presença de um patamar de 120°C no programa de temperatura do DSC. Na segunda fase foi realizada a caracterização inicial da resina B, na qual, a análise V foi efetuada à resina base, e na análise VI foi analisada a mistura não curada.

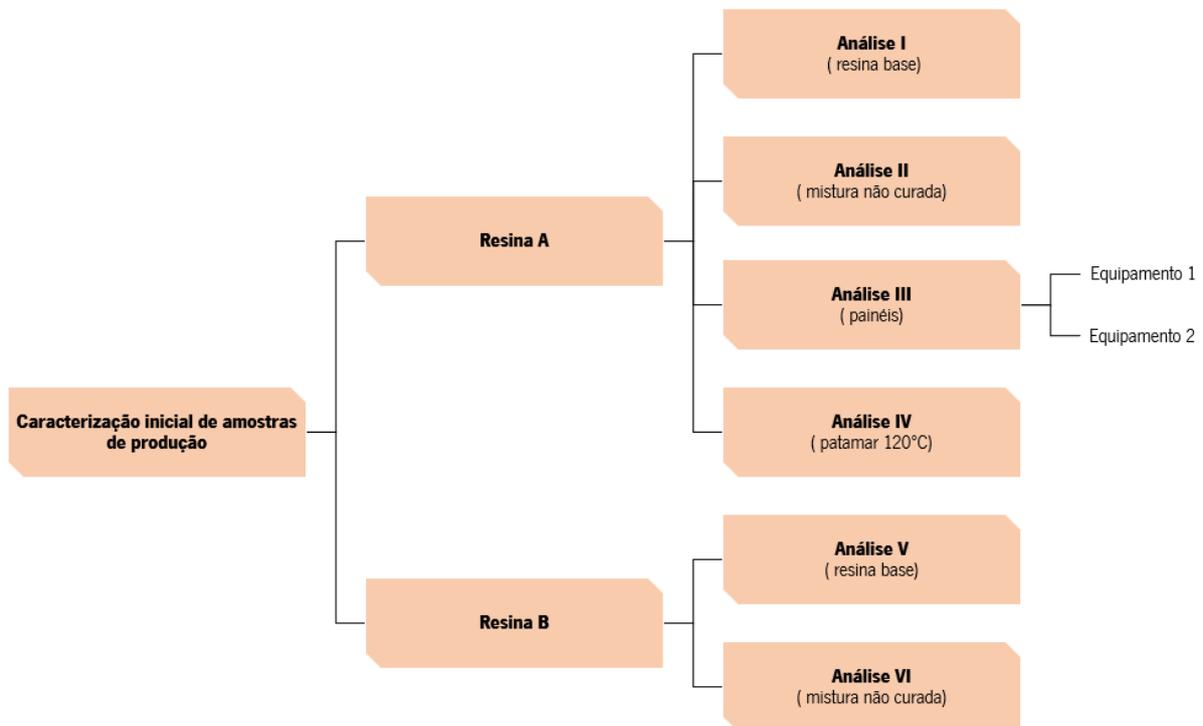


Figura 28. Representação das etapas de caracterização inicial de amostras de produção.

4.1.1. Caracterização inicial da resina A

4.1.1.1. **Análise I** (resina base)

Na análise I para o estudo da resina base líquida A, foi analisada a **amostra I** com o método II que envolve uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, e a **amostra II** com o método IV, que corresponde à utilização de uma velocidade de aquecimento de 2°C/min para o primeiro varrimento e 100°C/min para o segundo varrimento. Na **Figura 29** estão presentes os termogramas do primeiro e segundo varrimento das amostras I e II, respetivamente.

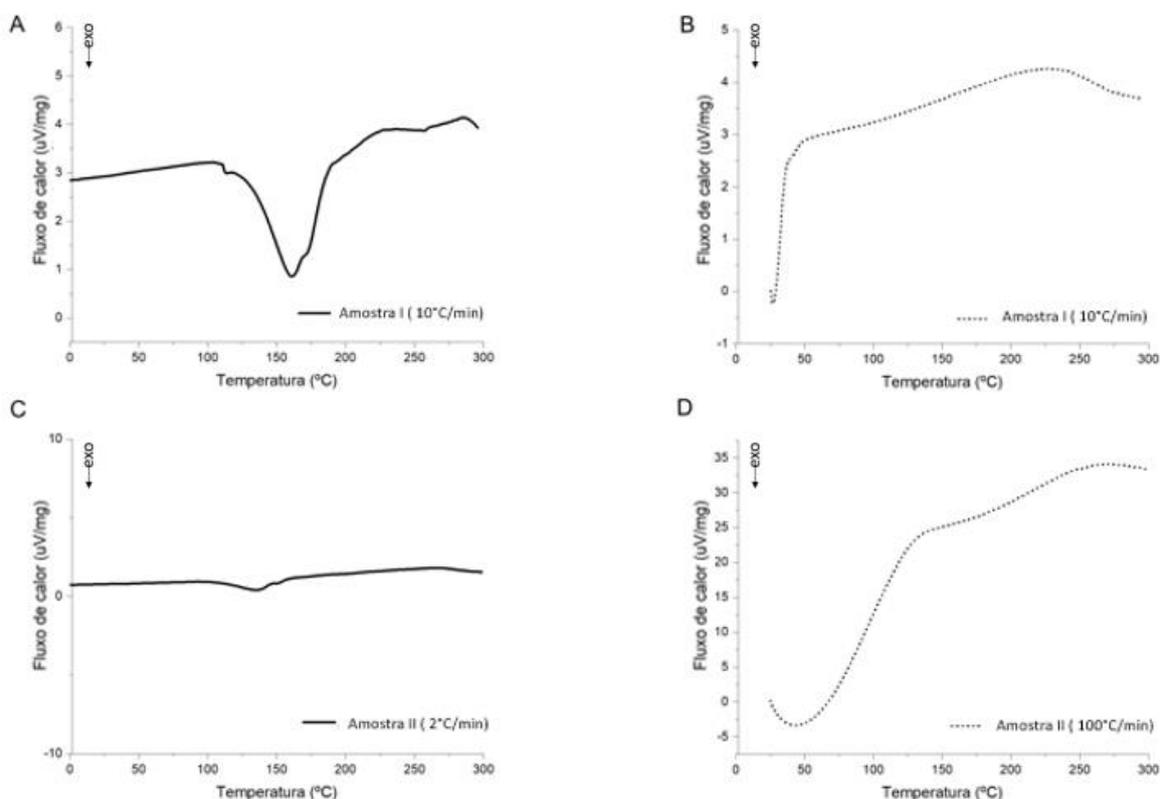


Figura 29. Termogramas da amostra I (Fig.29A - primeiro varrimento; Fig.29B - segundo varrimento) e amostra II (Fig.29C - primeiro varrimento; 29D -segundo varrimento).

A partir da **Figura 29A**, foi possível observar a presença de um pico exotérmico de cura no primeiro varrimento da amostra I e identificar o intervalo de temperatura, o pico máximo e a área do pico, assim como a presença de um pico endotérmico associado ao processo de evaporação da água na amostra cujos valores se encontram presentes na **Tabela 13**.

Na **Figura 29B**, referente ao segundo varrimento da amostra I não se evidenciou nenhuma alteração na curva associada à reação de cura da amostra, uma vez que não surge nenhuma reação exotérmica, o que permite chegar à conclusão de que após o primeiro varrimento a amostra apresentava-se totalmente curada [79].

Na amostra II, foi aplicado o método IV de modo a observar, se podem surgir diferentes comportamentos na amostra quando aplicada uma velocidade de aquecimento mais lenta e uma velocidade de aquecimento mais rápida. Conclui-se que segundo a **Figura 29C**, que apresenta o primeiro varrimento da amostra II, existe a presença de uma transição vítrea, devido à utilização de uma velocidade de aquecimento mais lenta uma vez que, permite maior resolução de picos. Quanto à **Figura 29D**, a utilização da velocidade de aquecimento de 100°C/min, não permitiu observar nenhum evento associado ao processo de cura, como se pode ver pelo formato da curva.

Tabela 13. Dados relativos aos eventos térmicos presentes na amostra I e amostra II.

Análise I			
	Amostra I	Amostra II	Literatura
Intervalo de temperatura do pico de cura (°C)	110,0-190,0	-	130,0 -170,0 [80]
Pico máximo de cura (°C)	161,0	-	-
Área do pico de cura (µVs/mg)	507,5	-	-
Pico endotérmico evaporação de água(°C)	200,0- 260,0	-	> 200 ,0 [81]
Transição vítrea (Tg) (°C)	-	146,5	>150,0 [82]

Segundo a **Tabela 13**, observou-se que o intervalo de temperaturas a que ocorre o pico exotérmico de cura da amostra I é consistente com o intervalo presente na literatura comprovando que se refere ao processo de cura de resinas fenólicas. No caso das resinas fenólicas o pico de cura é muito característico surgindo habitualmente como sobreposição de dois picos, no qual o primeiro pico está relacionado com a reação de metilolação (adição do formaldeído ao fenol), e o segundo pico resulta da reação de condensação entre o fenol e o formaldeído [19].

A área do pico de cura corresponde à quantidade de energia que é necessária para que ocorra o processo de cura, pelo que quanto maior a área, maior a energia que é precisa tendo esta apresentado um valor elevado. O pico endotérmico associado à evaporação da água, surge no intervalo de temperaturas referido na literatura para este tipo de resina [81].

Relativamente à amostra II, onde só se evidenciou a transição vítrea, esta surge a temperaturas muito próximas das esperadas para este tipo de resinas estando de acordo com a literatura [82].

4.1.1.2. Análise II (mistura A não curada)

Na análise II para o estudo da mistura A não curada, foi analisada a **amostra III**, **amostra IV** e **amostra V**, às quais foi utilizado o método III, que envolve a aplicação de uma velocidade de aquecimento de 5°C/min, o método II, com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, e o método I, com uma velocidade de aquecimento de 20°C/min, respetivamente. Na **Figura 30** são apresentados os termogramas do primeiro e segundo varrimento da amostra III, IV e V.

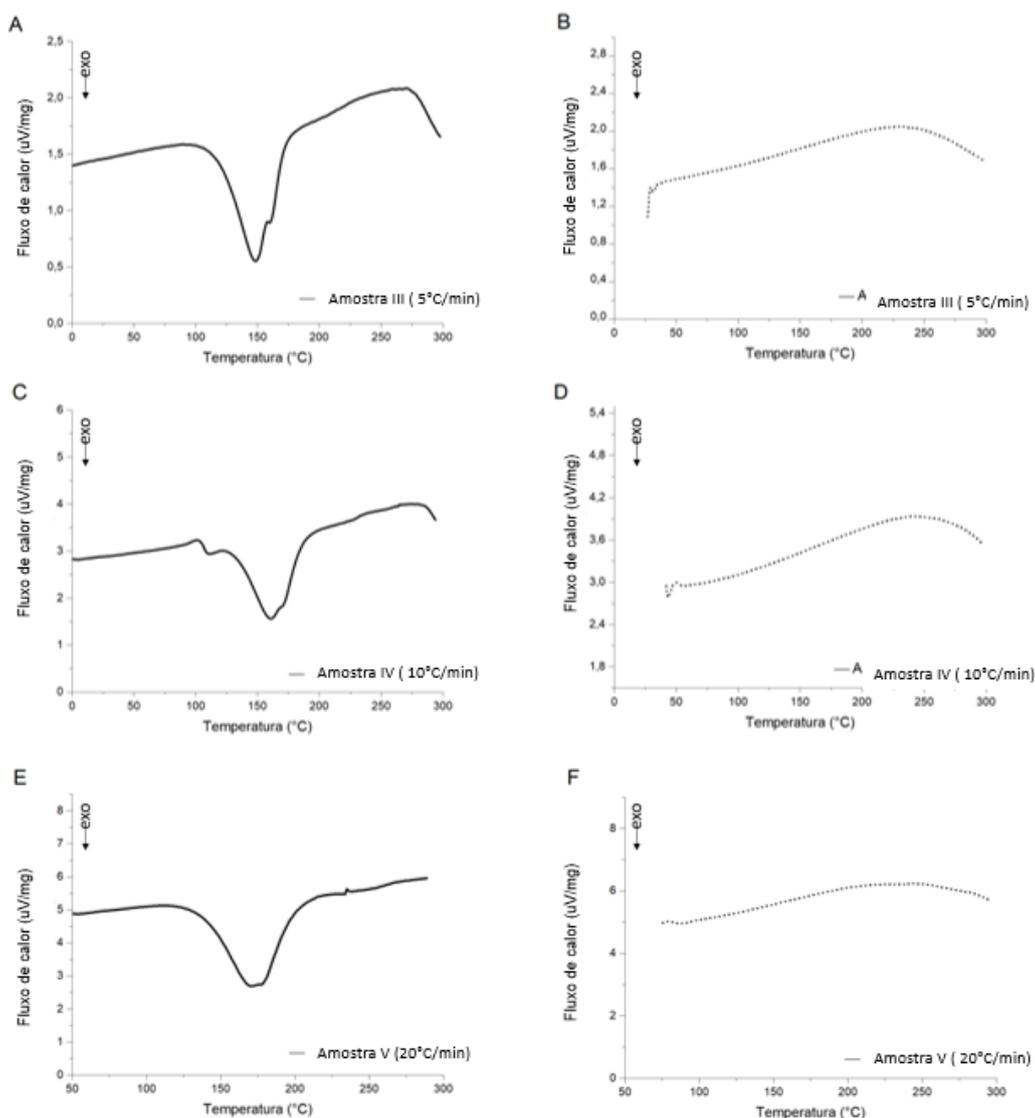


Figura 30. Termograma da amostra III (A - primeiro varrimento; B-segundo varrimento), amostra IV (C - primeiro varrimento; D-segundo varrimento), amostra V (E-primeiro varrimento; F-segundo varrimento).

De acordo com a **Figura 30A,30C e 30E** foi possível identificar um pico exotérmico de cura no primeiro varrimento da amostra III,IV e V assim como identificar o intervalo de temperatura, o pico máximo e a área do pico, apresentados na **Tabela 14**. Quanto às **Figuras 30B, 30D, 30F** relativas ao segundo varrimento de cada uma das amostras, tendo em conta a curva, não se observou nenhuma alteração associada à reação exotérmica de cura o que pode sugerir que as amostras se encontrassem totalmente curadas após o primeiro varrimento.

A utilização de diferentes velocidades de aquecimento permitiu analisar, que a aplicação de uma velocidade de aquecimento mais rápida implica que a reação de cura ocorre mais rapidamente, observando-se um deslocamento na reação de cura para temperaturas mais altas, que se encontra evidenciado na **Tabela 14** pelo aumento da temperatura do pico máximo de cura com o aumento da velocidade. No entanto a variação da velocidade não provoca grandes alterações a níveis do intervalo de temperatura do pico de cura estando esta concordante com a literatura [80], relativamente à área de pico, nas amostras III e IV os valores são aproximados, sendo a área da amostra V o que apresenta um valor mais afastado e inferior. A diminuição na área da amostra V poderá estar associado ao facto de ter sido aplicada uma velocidade de aquecimento superior, o que pode retirar resolução à curva influenciando assim a área da amostra.

Tabela 14.Dados relativos aos eventos térmicos presentes na amostra III, amostra IV e amostra V.

	Análise II			Literatura
	Amostra III (5°C/min)	Amostra IV (10°C/min)	Amostra V (20°C/min)	
Intervalo de temperatura do pico de cura (°C)	100,0 -180,0	100,0 -195,0	130,0 -215,0	130,0-170,0 [80]
Pico máximo de cura (°C)	148,0	161,0	171,0	-
Área do pico de cura (µVs/mg)	440,3	427,7	280,0	-

4.1.1.3. **Análise III** (painéis de mistura A curada em equipamentos diferentes)

Na análise III para o estudo de painéis de mistura A curada em equipamentos diferentes, as **amostras VI,VII e VIII**, curadas no equipamento 1 foram analisadas segundo o método III (5°C/min), II (10°C/min), e I (20°C/min), respetivamente. Enquanto a **amostra IX e amostra X** curadas no equipamento 2 foram analisadas segundo a uma velocidade de aquecimento aplicada no método II

(10°C/min), e I (20°C/min), respetivamente. Na **Figura 31** surgem apresentados os termogramas das amostras referidas anteriormente.

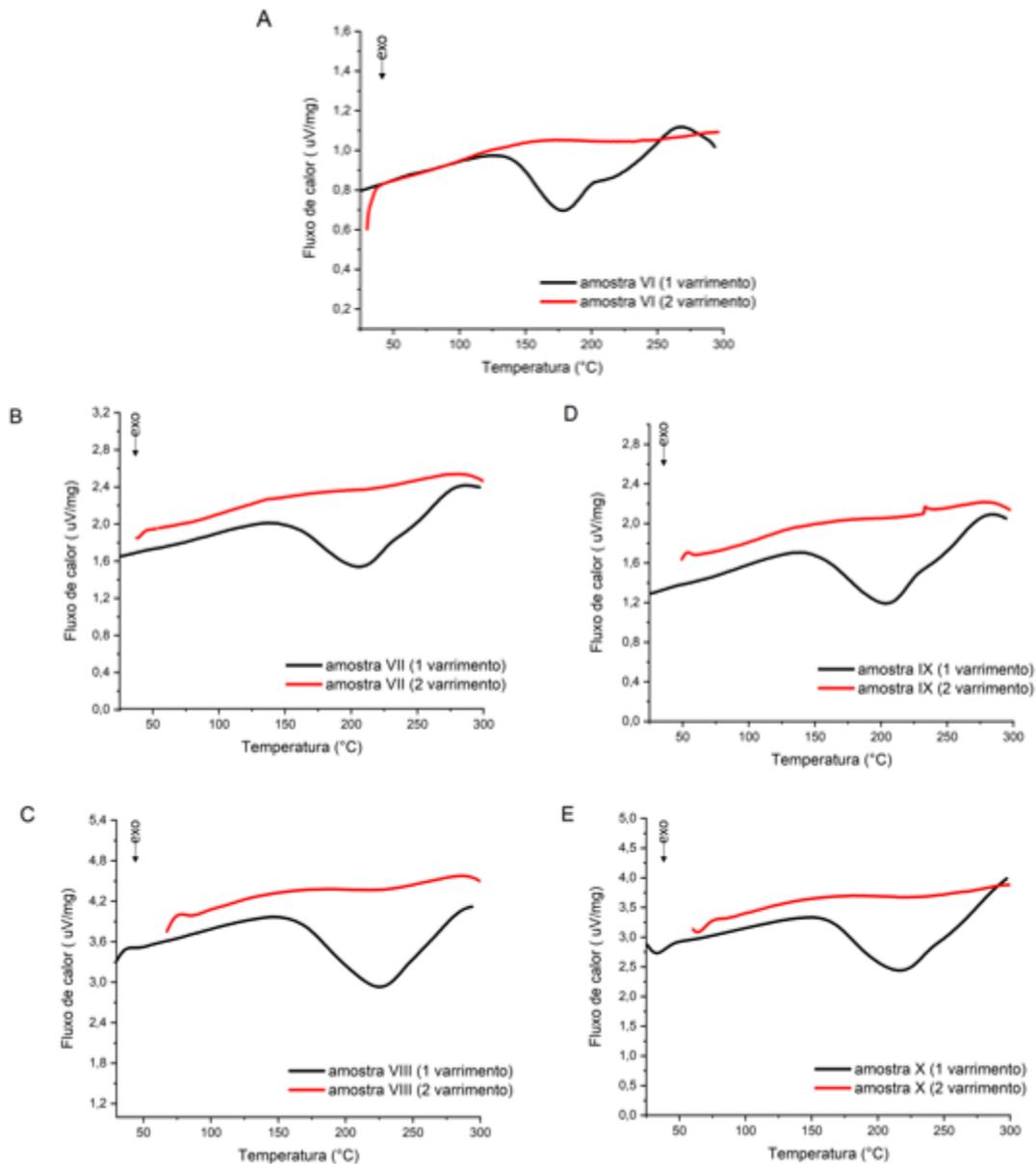


Figura 31. Termograma da amostra VI (Fig.31A), amostra VII (Fig.31B), amostra VIII (Fig.31C) curadas no Equipamento 1, termograma da amostra IX (Fig.31D) e da amostra X (Fig.31E) curadas no Equipamento 2 a velocidades de aquecimento distintas.

De acordo com a **Figura 31**, foi possível evidenciar em todas as amostras presentes um pico exotérmico de cura no primeiro varrimento de aquecimento. Relativamente à amostra VI presente na **Figura 31A** não foi possível a determinação do intervalo do pico de cura da mesma, uma vez que este se encontra mascarado com a presença de um pico endotérmico de evaporação da água. Esse pico surge a temperaturas elevadas, possivelmente devido à utilização de cadinhos de alta pressão na realização do DSC [81].

Relativamente ao segundo varrimento de aquecimento, apesar de se verificar a presença de algum ruído, nomeadamente na **Figura 31D**, não se evidenciou nenhum fenómeno exotérmico associado à cura das amostras o que pode sugerir que as amostras se encontrassem curadas após o primeiro varrimento de aquecimento.

Segundo a **Tabela 15**, é evidente que a utilização de velocidades de aquecimento mais rápidas leva a que a reação ocorra de modo mais rápido, deslocando assim o pico máximo de cura das amostras para temperaturas mais elevadas. Quanto aos intervalos de temperatura dos picos de cura estes apresentam um intervalo mais amplo, comparativamente ao estipulado pela literatura o que poderá estar relacionado com o facto das amostras terem sofrido uma cura. Tendo em conta as áreas de pico de cura face aos diferentes equipamentos e velocidades de aquecimento, estes apresentam valores próximos, o que significa que a energia necessária para que as amostras iniciem o processo de cura é semelhante.

Conclui-se a partir da **Tabela 15**, que a utilização de dois tipos de equipamentos distintos na realização da cura das amostras, não demonstrou diferenças relevantes face aos intervalos de temperaturas de cura e áreas de pico de amostras realizadas às mesmas velocidades de aquecimento, pelo que nas análises seguintes foi utilizado apenas o equipamento 1 visto ser o standard aplicado nas curas de amostras realizadas na empresa. A aplicação de uma velocidade de aquecimento mais lenta pode ser o mais indicado uma vez que permite uma melhor resolução dos picos.

Tabela 15. Dados relativos aos eventos térmicos presentes nas amostras VI, VII e VIII curadas no equipamento 1, e nas amostras IX e X curadas no equipamento 2.

Análise III						
	Equipamento 1			Equipamento 2		
	Amostra VI (5°C/min)	Amostra VII (10°C/min)	Amostra VIII (20°C/min)	Amostra IX (10°C/min)	Amostra X (20°C/min)	Literatura
Intervalo de temperatura do pico de cura (°C)	135,0-260,0	150,0-280,0	140,0-290,0	140,0-270,0	140,0-290,0	130,0-170,0 [80]
Pico máximo de cura (°C)	179,0	205,1	224,5	204,0	216,1	-
Área do pico de cura (µVs/mg)	-	254,4	229,0	257,0	275,9	-
Pico endotérmico evaporação de água(°C)	270,0-280,0	-	-	-	-	>200,0 [81]

4.1.1.4. Análise IV (patamar de 120°C)

Na análise IV para o estudo da presença de um patamar de 120°C no programa de temperatura, foi analisada segundo o método V a **amostra XI**, e a **amostra XII**, mistura A não curada e painel curado no equipamento 1, respetivamente. Na **Figura 32**, estão presentes os termogramas das amostras XI e XII.

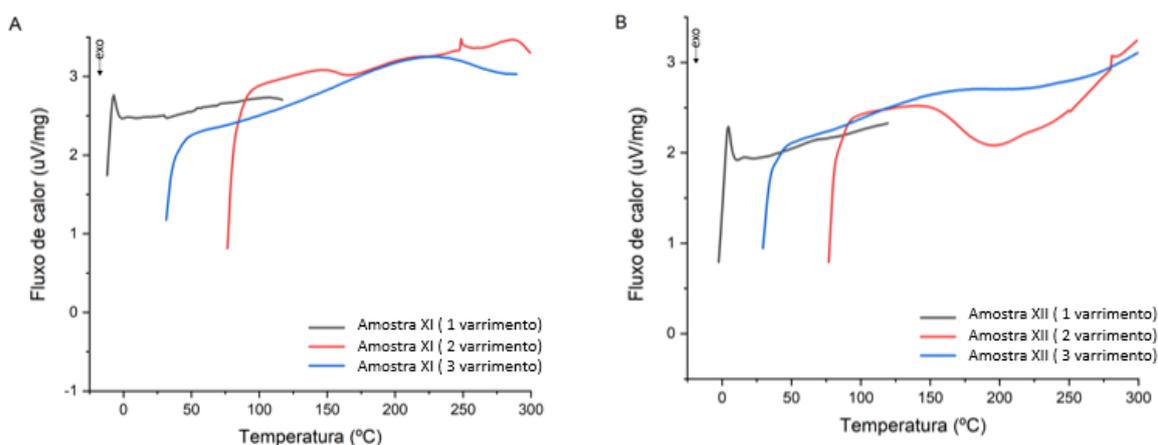


Figura 32. Termograma da amostra XI (Fig.32A) e da amostra XII (Fig. 32B) a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

Segundo o primeiro varrimento de aquecimento apresentado nas **Figura 32A e 32B**, relativas às amostras XI e XII, não é evidente nenhum tipo de alteração na curva uma vez que esta se apresenta de forma linear, sendo apenas observável a presença de algum ruído. A partir do segundo varrimento foi possível identificar em ambas as amostras o pico exotérmico associado à reação de cura, no entanto na amostra XII não foi possível determinar a temperatura final do pico de cura assim como o pico máximo de cura e a área do pico, pelo facto de estarem presentes outros comportamentos a mascarar a reação de cura.

Nas duas amostras foi ainda evidente um pico endotérmico associado à evaporação da água, surgindo a elevadas temperaturas, possivelmente pelo facto de terem sido utilizados cadinhos de aço de alta pressão para a análise das mesmas, estando deste modo concordante com a literatura [81].

A presença do patamar de 120°C no programa de temperatura permitiu observar a reação de cura, tendo esta surgido com uma área de pico menor do que as amostras submetidas ao programa de temperatura standard (método II). Relativamente ao terceiro varrimento de aquecimento em ambas a amostra não é

evidente nenhuma alteração da curva relativamente ao fenómeno exotérmico de cura, o que poderá indicar que as amostras se encontram curadas após o segundo varrimento.

Na **Tabela 16** encontram-se apresentados os dados que foram possíveis de retirar face aos eventos térmicos que foram identificados nas amostras XI e XII.

Tabela 16.Dados relativos aos eventos térmicos presentes na amostra XI e amostra XII.

Análise IV			
	Amostra XI (10°C/min)	Amostra XII (10°C/min)	Literatura
Intervalo de temperatura do pico de cura (°C)	140,0-175,0	145,0 -	130,0-170,0 [80]
Pico máximo de cura (°C)	163,8	-	-
Área do pico de cura (µVs/mg)	1,771	-	-
Pico endotérmico evaporação água (°C)	248,5	250,3	>200,0 [81]

4.1.2. Caracterização inicial da resina B

4.1.2.1. **Análise V** (resina base)

Na análise V para o estudo da resina base líquida B, foi analisada a **amostra XIII**, na qual foi aplicada o método III que envolve uma velocidade de aquecimento de 5°C/min, sendo esta a mais indicada para uma observação total do pico da reação de cura. Na **Figura 33A** e **33B** encontra-se presente o termograma com o primeiro e segundo varrimento da amostra XIII e a amplificação da reação de cura da mesma amostra, respetivamente.

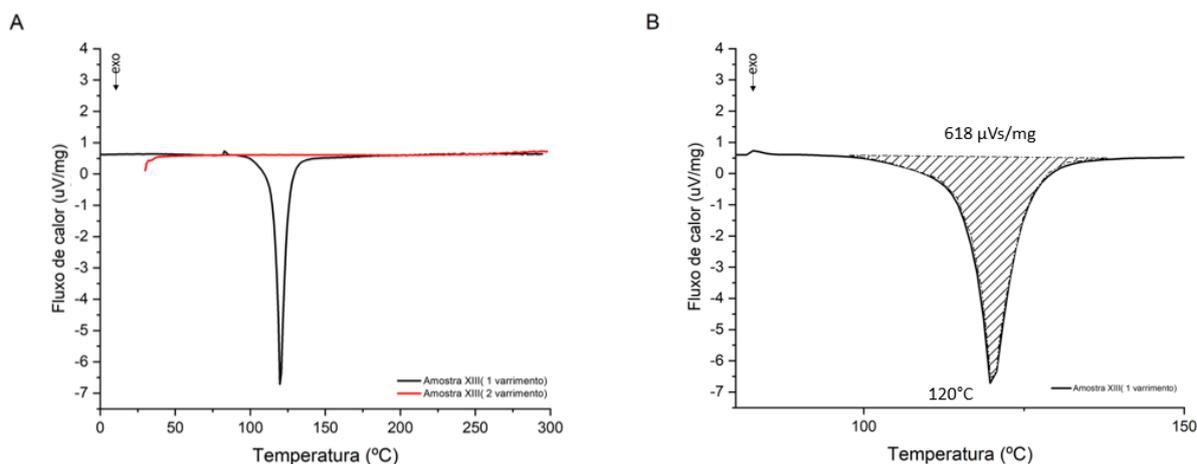


Figura 33. Termograma da amostra XIII (Fig. 33A) e a amplificação da reação de cura da amostra XIII (Fig.33B) a uma velocidade de aquecimento de 5°C/min.

Segundo a **Figura 33A**, foi possível observar a presença de um pico exotérmico de cura muito intenso no primeiro varrimento cujo intervalo de temperatura surge entre os 100 e os 140°C, o pico máximo de cura é de 120°C e apresenta uma área de pico de 618 $\mu\text{Vs}/\text{mg}$ representados na **Figura 33B**. O pico da reação de cura surge com maior intensidade e mais estreito comparativamente à resina A, uma vez que o tipo de resina presente reage muito mais rapidamente.

Comparando o intervalo de temperatura da reação de cura obtida, com a o valor da literatura consultada, na ficha de segurança do fornecedor, destaca-se que a cura neste tipo de resinas surge por volta dos 130°C estando esta concordante. No entanto, é necessário ter em conta que essa temperatura pode sofrer variações tendo em conta ao tipo de isocianato utilizado, polioliol utilizado, proporção de isocianato e polioliol na resina, entre outros fatores [31,35].

No segundo varrimento, uma vez que este surge sob a forma de uma reta, não se evidencia nenhuma alteração a nível da reação exotérmica de cura, pelo que se sugere que a amostra esteja totalmente curada após o primeiro varrimento.

4.1.2.2. **Análise VI** (mistura não curada)

Na análise VI para o estudo da mistura B não curada, foi analisada a **amostra XIV** na qual foi utilizado o método III, que envolve a aplicação de uma velocidade de aquecimento de 5°C/min.

Na **Figura 34A e 34B** encontra-se representado o termograma com o primeiro e segundo varrimento, e a amplificação da reação de cura da mesma, respetivamente.

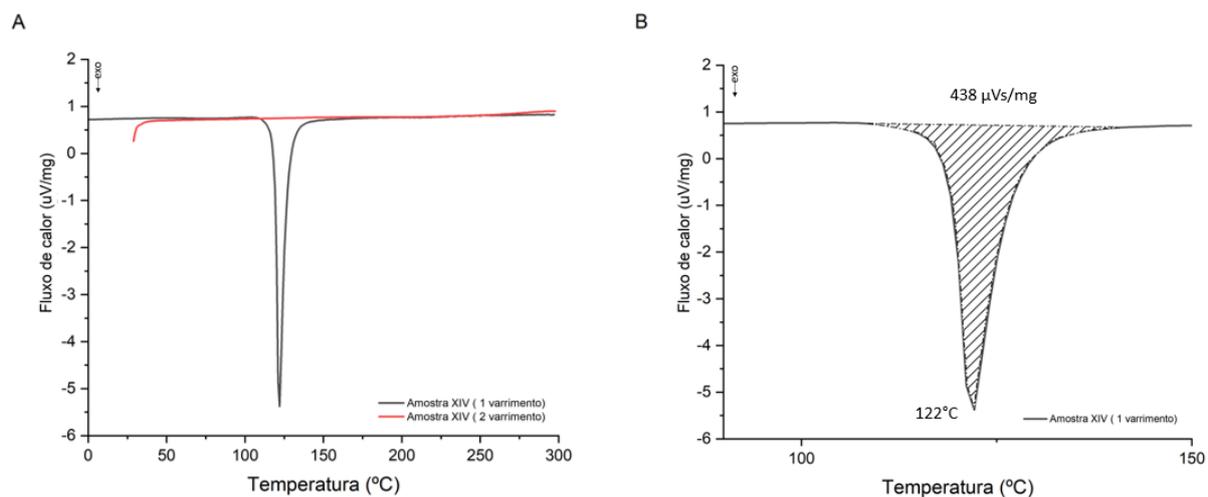


Figura 34. Termograma da amostra XIV (Fig. 34A) e amplificação da reação de cura da amostra XIV (Fig.34B) a uma velocidade de aquecimento de 5°C/min.

Tendo em conta a **Figura 34A**, evidencia-se a presença de um pico da reação de cura bastante intenso e estreito surgindo num intervalo de temperaturas entre os 110 e os 140°C, apresenta uma área de 438 $\mu\text{Vs}/\text{mg}$ e um pico máximo de cura de cerca de 122°C presentes na **Figura 34B**. O segundo varrimento, evidencia-se sob a forma de uma reta, pelo que não é observável nenhuma alteração a nível da reação exotérmica de cura, o que sugere que a amostra esteja totalmente curada após o primeiro varrimento. O facto de o pico de reação de cura surgir como um pico muito estreito, de muita intensidade e uma grande área está associado ao facto de a resina reagir muito rapidamente, ou seja, a sua cura é mais rápida.

Pela literatura consultada, sendo no caso a ficha de segurança do fornecedor, a cura destas resinas surge a uma temperatura de 130°C, no entanto é necessário ter em conta que a composição química do poli(uretano) pode sofrer alterações dependendo do tipo de isocianato e poliálcool utilizado [31], do rácio do pré-polímero (NCO/OH), e provocar variação no valor de temperatura. Ainda assim, observa-se que a amostra XIV respeita a literatura para este tipo de resina.

4.1.3. Método selecionado

Os métodos I,II,III,IV,V relativos ao programa de temperatura do software de análise de amostras por DSC, foram executados de modo a determinar qual o melhor a ser aplicado nas análises de melhoria de cura das resinas, tendo em vista os resultados obtidos na caracterização inicial das resinas A e B. Concluiu-se que o melhor método a ser aplicado é o método III, no qual é utilizada uma velocidade de aquecimento de 5°C/min. Este método comparativamente a outros métodos previamente testados, permite obter resultados que apresentam melhor resolução dos picos sendo o mais indicado para o caso de reações de cura pelo facto de possibilitar a observação da totalidade da reação, permitindo assim obtenção de informação sobre o comportamento da cura das amostras.

4.2. Análises de melhoria do processo de cura das amostras

Conforme se encontra esquematizado na **Figura 35**, foram realizadas análises de modo a alcançar uma melhoria no processo de cura das amostras realizando reduções de tempo na cura da resina A e da resina B, essas amostras foram realizadas em triplicado. Na primeira fase foram realizadas análises ao programa de cura da resina A, na análise VII foi analisada a cura standard, na análise VIII foi analisada a cura 1 com uma redução de meia hora, na análise IX foi analisada a cura 2 com uma redução de uma hora, e na análise X foi analisada a cura 3 com uma redução de uma hora e meia no programa de cura. Na segunda fase realizaram-se análises ao programa de cura da resina B, na análise XI foi analisada a cura standard, na análise XII foi analisada a cura 1 com a redução de meia hora, e na análise XIII foi analisada a cura 2 com uma redução de uma hora face ao programa de cura standard.

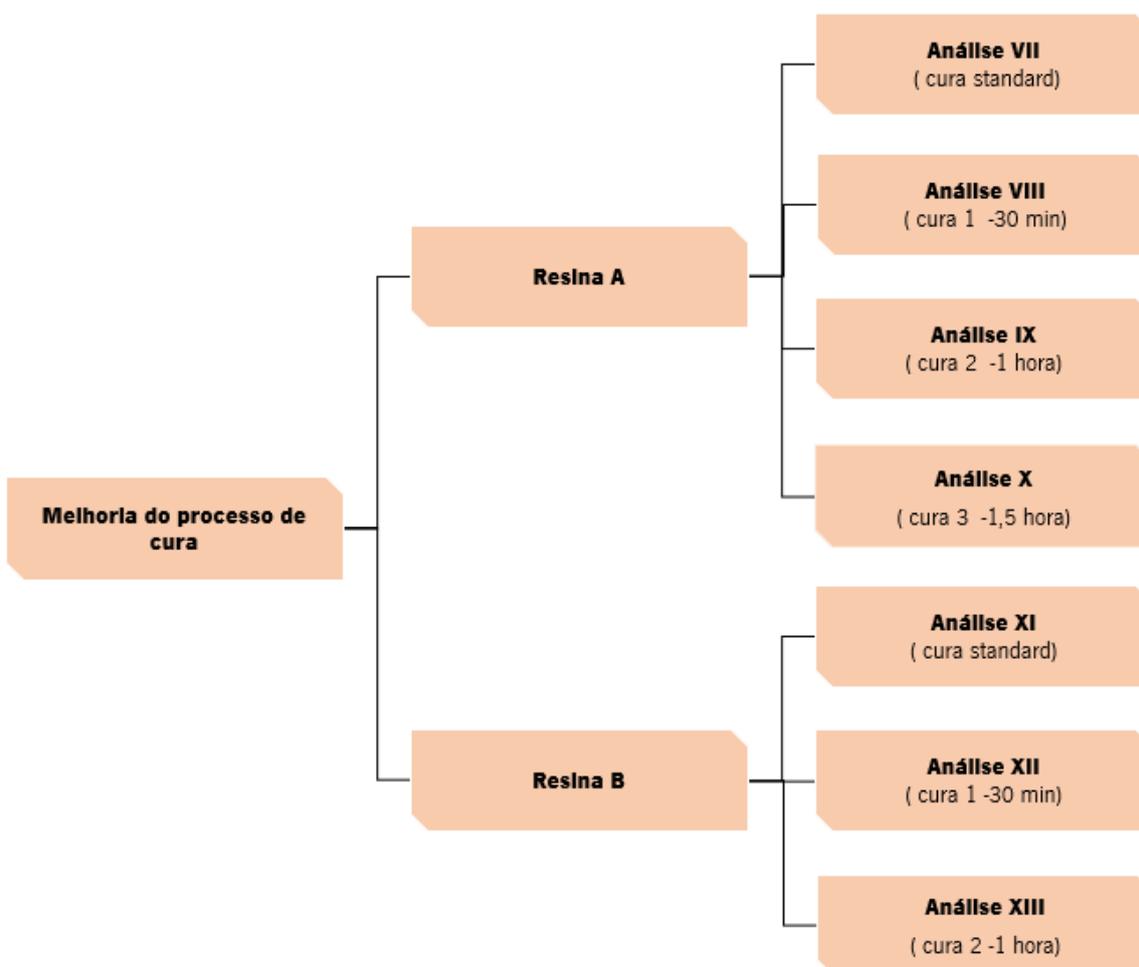


Figura 35. Esquematização das etapas de análise de melhoria de cura de resinas.

4.2.1. Melhoria do processo de cura da resina A

4.2.1.1. Análise VII (Cura standard)

Na análise VII para o estudo de um painel curado no equipamento 1, com o programa de cura standard foram realizadas amostras em triplicado, e analisadas com o método III, na qual é aplicada uma velocidade de aquecimento de 5°C/min. Na **Figura 36A e 36B**, encontra-se representado o termograma de apenas uma das amostras (**amostra XVI**), e a respetiva amplificação da reação exotérmica de cura.

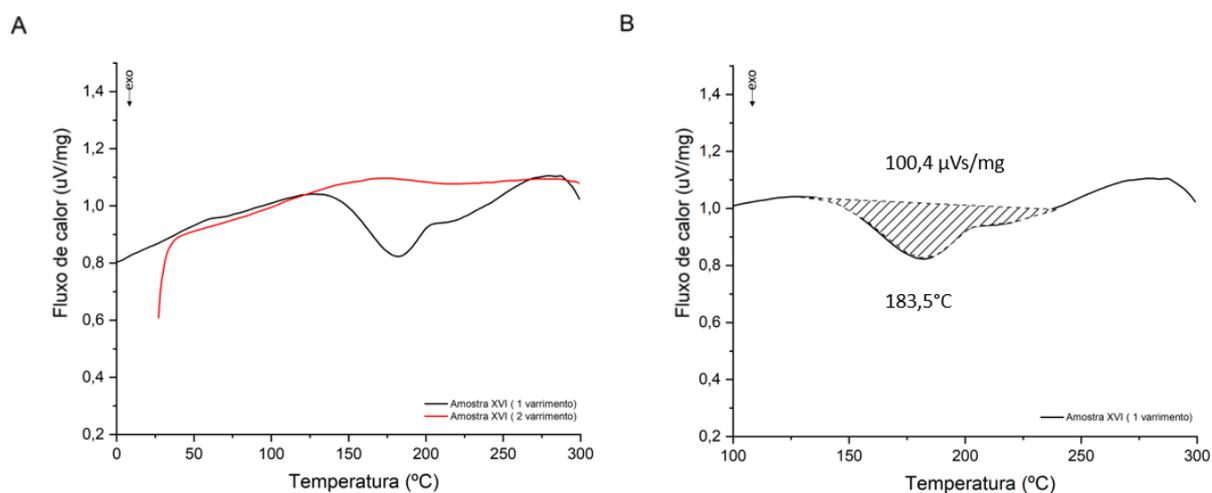


Figura 36. Termograma da amostra XVI (Fig.36A) e amplificação da reação de cura (Fig.36B) a uma velocidade de aquecimento de 5°C/min.

De acordo com a **Figura 36A**, foi possível observar no primeiro varrimento a presença de um pico exotérmico de cura característico deste tipo de resina surgindo como a sobreposição de dois picos, no qual o primeiro pico está relacionado com a reação de metilolação (adição do formaldeído ao fenol), e o segundo pico resulta da reação de condensação entre o fenol e o formaldeído [19]. O intervalo de temperaturas do pico de cura decorre entre os 135°C e 235°C, uma área do pico de 100 $\mu\text{Vs}/\text{mg}$ e o pico máximo de cura é de 183,5°C estando estes representados na **Figura 36B**. No segundo varrimento não se evidencia nenhuma alteração na curva a nível da reação exotérmica de cura, pelo que se sugere que a amostra esteja totalmente curada após o primeiro varrimento.

A realização de amostras em triplicado conforme apresentado na **Tabela 17**, permite deste modo comparar as amostras realizadas nas mesmas condições experimentais. Sendo assim, foi determinada

a média, o desvio padrão e o coeficiente de variação dos dados obtidos, onde foi possível observar que os valores de coeficiente de variação obtidos foram baixos o que indica que há uma homogeneidade entre as amostras visto não se afastarem muito do valor médio, indicando assim que as amostras são confiáveis [83].

Tabela 17. Dados relativos à reação de cura presentes na amostra XV,XVI e XVII, a média e o coeficiente de variação.

	Amostra XV	Amostra XVI	Amostra XVII	Média	Coeficiente de variação (%)	Literatura
Intervalo de temperatura do pico de cura (°C)	133,0-235,0	135,0-235,0	133,0-228,0	133,7-232,7	-	130,0-170,0 [80]
T onset (°C)	133,0	135,0	133,0	133,7	0,7	-
T endset (°C)	235,0	235,0	228,0	232,7	1,7	-
Pico máximo de cura (°C)	188,9	183,0	187,2	186,5	1,2	-
Área do pico de cura (µVs/mg)	107,3	100,4	93,23	100,4	7,1	-

4.2.1.2. **Análise VIII** (Cura 1 -30 min)

Na análise VIII para o estudo de um painel curado no equipamento 1, com o programa de cura com uma redução de meia hora face ao programa standard, foram realizadas amostras em triplicado e analisadas com o método III, na qual é aplicada uma velocidade de aquecimento de 5°C/min. A redução de meia hora foi realizada no patamar mais longo do programa de cura, de modo a identificar se essa diminuição levaria a alguma alteração da reação exotérmica do processo de cura, foram realizadas as três análises iguais para comprovar os resultados. Na **Figura 37A e 37B**, encontra-se apresentado o termograma de apenas uma das amostras (**amostra XVIII**), e a respetiva amplificação da reação exotérmica de cura.

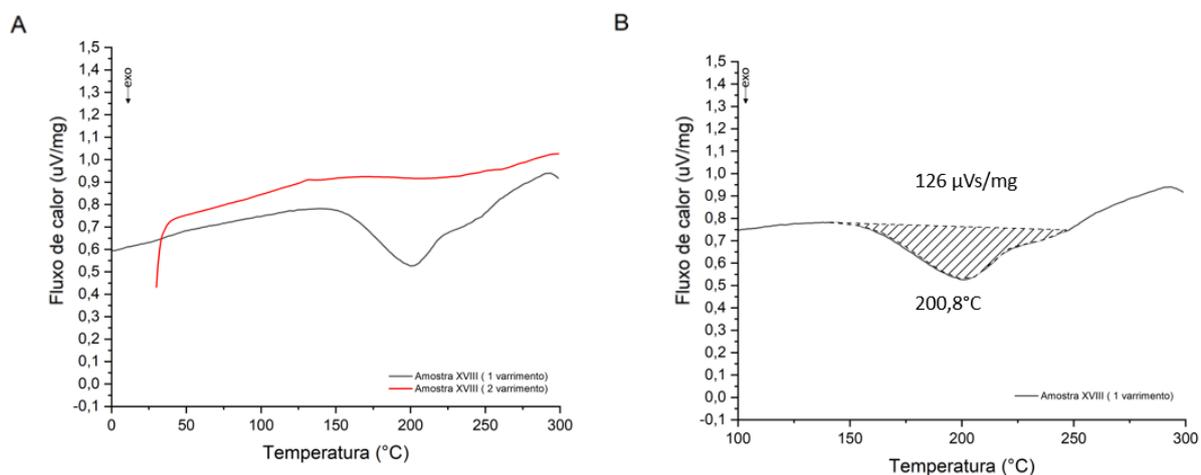


Figura 37. Termograma da amostra XVIII (Fig.37A) e a amplificação da reação de cura (Fig.37B) a uma velocidade de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Tendo em conta a **Figura 37A**, observa-se que no primeiro varrimento, é visível a presença de um pico exotérmico associado ao processo de cura, que surge no intervalo de temperaturas entre os 137°C e 248°C , na **Figura 37B** é apresentada a amplificação da reação de cura, com uma área de pico de $126 \mu\text{Vs}/\text{mg}$ e um pico máximo à temperatura de $200,8^{\circ}\text{C}$. Relativamente ao segundo varrimento não é visível nenhum tipo de alteração na curva associado à reação exotérmica da cura, pelo que pode indicar que a amostra estaria totalmente curada após o primeiro varrimento.

Conforme apresentado na **Tabela 18**, foram realizadas amostras em triplicado nas mesmas condições experimentais de modo a comprovar resultados, para isso foram realizados os cálculos da média e desvio padrão para determinar o coeficiente de variação dos dados obtidos. Segundo apresentado na tabela é possível concluir que os valores de coeficiente de variação surgem com uma percentagem bastante baixa o que demonstra que as amostras surgem com pouca variabilidade comprovando que os resultados são confiáveis [83].

Tabela 18. Dados relativos à reação de cura presentes na amostra XVIII, XIX e XX, a média e o coeficiente de variação.

	Amostra XVIII	Amostra XIX	Amostra XX	Média	Coeficiente de variação (%)	Literatura
Intervalo de temperatura do pico de cura (°C)	137,0-248,0	130,0-240,0	131,0-239,0	132,7-242,3	-	130,0 -170,0 [80]
T onset (°C)	137,0	130,0	131,0	132,7	2,3	-
T endset (°C)	248,0	240,0	239,0	242,3	2,0	-
Pico máximo de cura (°C)	200,8	189,1	192,7	194,2	2,5	-
Área do pico de cura (µVs/mg)	126,0	127,0	132,0	128,4	2,0	-

4.2.1.3. Análise IX (Cura 2 -1 hora)

Na análise IX para o estudo de um painel curado no equipamento 1, com o programa de cura com uma redução de uma hora face ao programa standard, foram realizadas amostras em triplicado, analisadas pelo método III, na qual é aplicada uma velocidade de aquecimento de 5°C/min. A redução de uma hora foi realizada no patamar mais longo do programa de cura, de modo a identificar se essa diminuição provocaria alguma alteração na reação exotérmica do processo de cura, foram realizadas as três análises iguais para comprovar os resultados. Na **Figura 38A e 38B**, encontra-se apresentado o termograma de apenas uma das amostras (**amostra XXII**), e a respetiva amplificação da reação exotérmica de cura.

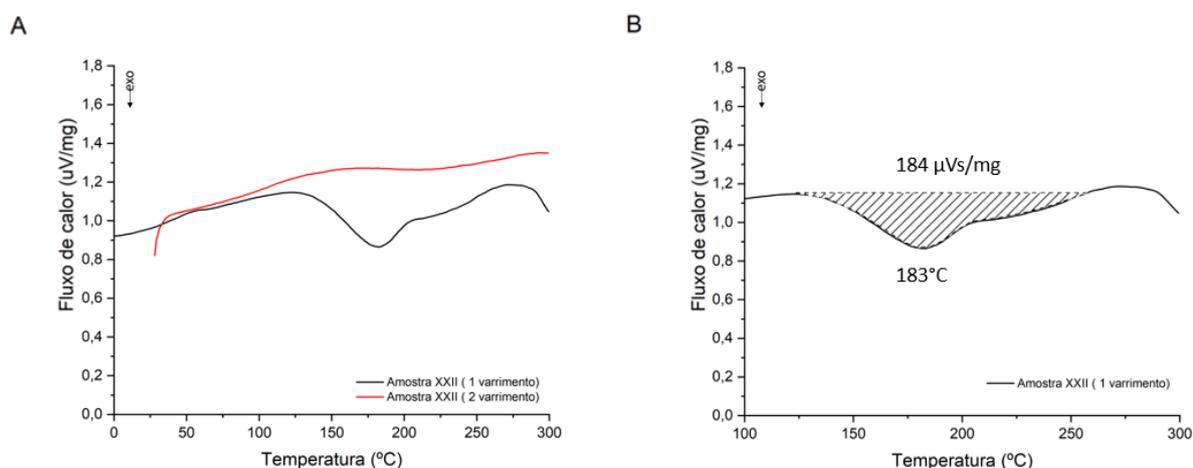


Figura 38. Termograma da amostra XXII (Fig.38A) e amplificação da reação de cura (Fig.38B) a uma velocidade de aquecimento de 5°C/min.

Segundo o termograma da **Figura 38A**, observa-se que no primeiro varrimento, é evidente a existência de um pico exotérmico de cura, que ocorre entre os 125°C e 250°C, com uma área de 184 $\mu\text{Vs}/\text{mg}$ e um pico máximo de cura de 183°C mais evidentes na **Figura 38B**. No segundo varrimento não é visível nenhuma alteração na curva associado à reação exotérmica da cura, pelo que pode indicar que a amostra estaria totalmente curada após o primeiro varrimento.

De modo a comprovar a confiabilidade e consistência das amostras, as mesmas foram realizadas em triplicado nas mesmas condições experimentais, para isso foi determinada a média e o desvio padrão para o cálculo do coeficiente de variação, para a T onset, T endset, área do pico de cura e temperatura máxima do mesmo. Conforme se pode observar pela **Tabela 19**, os valores de coeficiente de variação surgem em percentagens baixas, comprovando se uma homogeneidade entre amostras, concluindo que os resultados são fidedignos [83].

Tabela 19. Dados relativos à reação de cura presentes na amostra XXI,XXII e XXIII, a média e o coeficiente de variação.

	Amostra XXI	Amostra XXII	Amostra XXIII	Média	Coeficiente de variação (%)	Literatura
Intervalo de temperatura do pico de cura (°C)	125,0-251,0	125,0-250,0	130,0-255,0	126,6-252,0	-	130,0-170,0 [80]
T onset (°C)	125,0	125,0	130,0	126,6	1,9	-
T endset (°C)	251,0	250,0	255,0	252,0	1,1	-
Temperatura pico máximo de cura (°C)	186,0	183,0	182,0	183,6	0,9	-
Área do pico de cura ($\mu\text{Vs}/\text{mg}$)	173,3	184,0	154,2	170,5	8,9	-

4.2.1.4. **Análise X** (cura 3 -1,5 hora)

Na análise X para o estudo de um painel curado no equipamento 1, com o programa de cura com uma redução de uma hora e meia face ao programa standard, foram realizadas amostras em triplicado, analisadas pelo método III, na qual é aplicada uma velocidade de aquecimento de 5°C/min. A redução de uma hora e meia foi realizada no patamar mais longo do programa de cura, de modo a identificar se essa diminuição provocaria alguma alteração na reação exotérmica do processo de cura.

Na **Figura 39A** e **39B**, encontra-se apresentado o termograma de apenas uma das amostras (**amostra XXVI**), e a respetiva amplificação da reação exotérmica de cura.

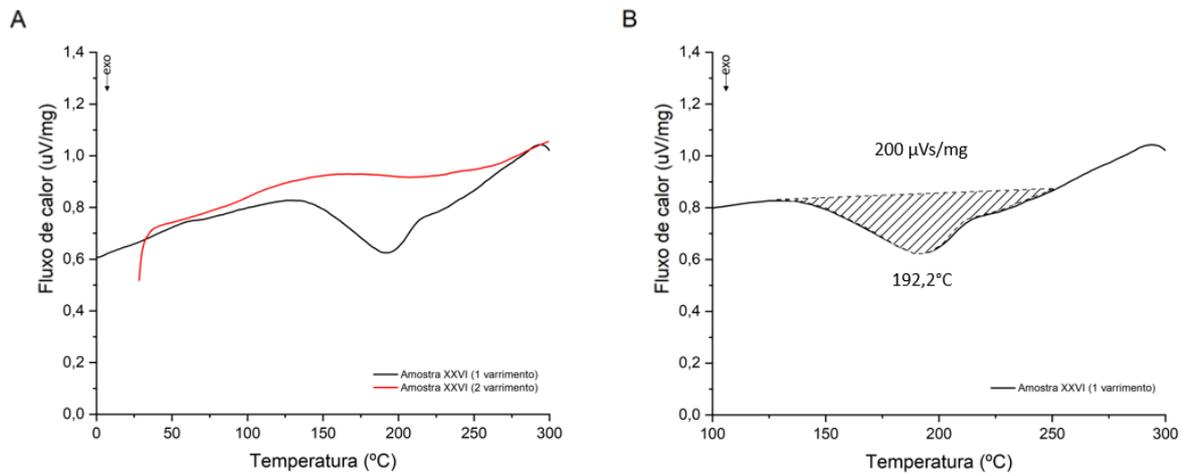


Figura 39. Termograma da amostra XXVI (Fig.39A) e amplificação da reação de cura (Fig.39B) a uma velocidade de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Segundo os termogramas da **Figura 39A** e **39B**, é visível no primeiro varrimento a existência de um pico de cura que decorre no intervalo de temperaturas entre os 124°C e os 268°C , o pico máximo de cura foi de $192,2^{\circ}\text{C}$ com uma área de pico de cura de $200 \mu\text{Vs}/\text{mg}$. O segundo varrimento não apresenta nenhuma alteração na curva relativamente à reação exotérmica da cura, pelo que se sugere que a amostra se encontra curada após o primeiro varrimento.

A realização de amostras em triplicado curadas com menos uma hora e meia serve para confirmar se os resultados obtidos são consistentes. Para isso, foi ainda realizado o cálculo do coeficiente de variação que mede a variabilidade dos dados, com a utilização do desvio padrão e da média, observando-se assim segundo a **Tabela 20** que os valores de coeficiente de variação obtidos são baixos o que indica que há homogeneidade e, portanto, os resultados podem ser considerados fiáveis [83].

Tabela 20. Dados relativos à reação de cura presentes na amostra XXIV, XXV e XXVI, a média e o coeficiente de variação.

	Amostra XXIV	Amostra XXV	Amostra XXVI	Média	Coeficiente de variação (%)	Literatura
Intervalo de temperatura do pico de cura (°C)	115,0 – 260,0	120,0-264,0	124,0-268,0	119,7-264,0	-	130,0-170,0 [80]
T onset (°C)	115,0	120,0	124,0	119,7	3,1	-
T endset (°C)	260,0	264,0	268,0	264,0	1,5	-
Temperatura a pico máximo de cura (°C)	183,7	183,2	192,2	186,4	2,2	-
Área do pico de cura (µVs/mg)	215,5	220,3	200	211,9	5,0	-

4.2.2. Comparação entre programa de cura das análises VII, VIII, IX e X

De acordo com os dados da **Tabela 21**, observa-se que na análise VII foram curadas amostras com o programa de cura standard, enquanto na análise VIII, IX e X as amostras foram submetidas ao programa de cura com redução de meia hora, uma hora e uma hora e meia face ao programa standard.

Tabela 21. Dados dos valores médios das amostras triplicadas na análise VII, VIII, IX e X.

	Análise VII (cura standard)	Análise VIII (cura -30 min)	Análise IX (cura -1 hora)	Análise X (cura -1,5 hora)	Literatura
	Média	Média	Média	Média	
Intervalo de temperatura do pico de cura (°C)	133,7-232,7	132,7-242,3	126,6 – 252,0	119,7-264,0	130,0-170,0 [80]
T onset (°C)	133,7	132,7	126,6	119,7	-
T endset (°C)	232,7	242,3	252,0	264,0	-
Temperatura a pico máximo de cura (°C)	186,5	194,2	183,6	186,4	-
Área do pico de cura (µVs/mg)	100,4	128,4	170,5	211,9	-

Comparando os valores médios obtidos das amostras realizadas em triplicado na análise VII (cura standard), análise VIII (cura -30 min) análise IX (cura -1 hora) e análise X (cura -1,5 hora) observa-se na **Tabela 21** que as amostras curadas com a cura standard apresentam uma menor área o que pode

sugerir que se encontrem mais curadas relativamente às amostras curadas com os outros processos de cura.

Conforme aumenta o tempo que é retirado ao programa de cura, maior é a área da reação de cura o que pode indicar que as amostras vão ficando respetivamente menos curadas, pode também estar associado ao facto de a amostra não ser constituída apenas de resina e apresentar outros compostos que podem diminuir a pureza da mesma. Relativamente ao intervalo de temperaturas a que surge a reação de cura e ao pico máximo da mesma, não há grande variação entre as diferentes curas, mantendo-se assim de acordo com a literatura prevista para este tipo de resina.

4.2.3. Melhoria do processo de cura da resina B

4.2.3.1. Análise XI (cura standard)

Na análise XI para o estudo de um painel curado no equipamento 1, com o programa de cura standard foram realizadas amostras em triplicado, e analisadas com o método III, na qual é aplicada uma velocidade de aquecimento de 5°C/min. Na **Figura 40A** e **40B**, encontra-se representado o termograma de apenas uma das amostras (**amostra XXVII**), e a respetiva amplificação da reação exotérmica de cura.

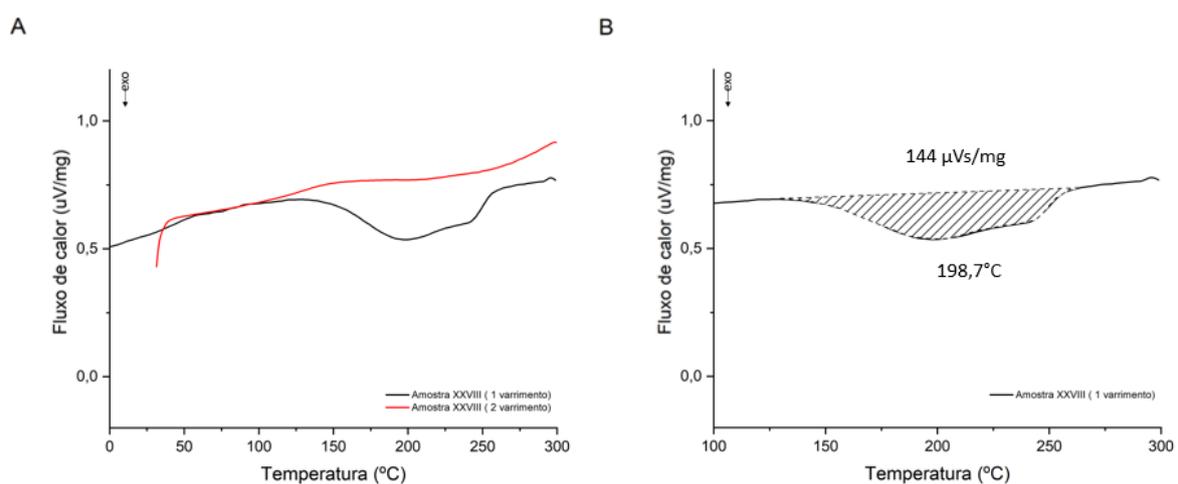


Figura 40. Termograma da amostra XXVII (Fig.40A) e amplificação da reação de cura (Fig.40B) a uma velocidade de aquecimento de 5°C/min.

De acordo com a **Figura 40A e 40B**, no primeiro varrimento há a presença de um pico exotérmico de cura entre os 125°C e 260°C, com um pico máximo de cura de 194°C e uma área de pico de 143 $\mu\text{Vs}/\text{mg}$. O intervalo de temperaturas no qual surge a reação de cura encontra-se concordante com a ficha de segurança do fornecedor, na qual a reação de cura surge a 130°C, as variações que podem surgir dependem do tipo de polioliol ou isocianato utilizado, assim como as suas proporções na resina também podem ter influência [31]. O segundo varrimento não apresenta nenhuma alteração na curva relativamente à reação exotérmica da cura, pelo que se sugere que a amostra se encontra curada após o primeiro varrimento.

Para avaliar a variabilidade existente nas amostras, estas foram realizadas em triplicado, nas mesmas condições experimentais, e foi determinado o coeficiente de variação conforme presente na **Tabela 22**. A partir da observação do coeficiente de variação conclui-se que este apresenta valores muito próximos a zero pelo que os resultados apresentam consistência [83].

Tabela 22. Dados relativos à reação de cura presentes na amostra XXVII, XXVIII e XXIX, a média e o coeficiente de variação.

	Amostra XXVII	Amostra XXVIII	Amostra XXIX	Média	Coeficiente de variação (%)	Literatura
Intervalo de temperatura do pico de cura (°C)	128,0-261,0	127,0-258,0	125,0-256,0	126,7 - 258,3	-	130,0
T onset (°C)	128,0	127,0	125,0	126,7	0,9	-
T endset (°C)	261,0	258,0	256,0	258,3	0,8	-
Temperatura pico máximo de cura (°C)	194,0	198,7	198,0	197,0	1,1	-
Área do pico de cura ($\mu\text{Vs}/\text{mg}$)	143,0	144,0	147,0	145,0	1,2	-

4.2.3.2. **Análise XII** (cura 1 -30 min)

Na análise XII para o estudo de um painel curado no equipamento 1, com o programa de cura com uma redução de meia hora face ao programa standard, foram realizadas amostras em triplicado e analisadas com o método III, na qual é aplicada uma velocidade de aquecimento de 5°C/min. A redução de meia hora foi realizada no patamar mais longo do programa de cura, de modo a identificar se essa diminuição levaria a alguma alteração da reação exotérmica do processo de cura.

Na **Figura 41A** e **41B**, encontram-se apresentado o termograma de apenas uma das amostras (**amostra XXXII**), e a respetiva amplificação da reação exotérmica de cura.

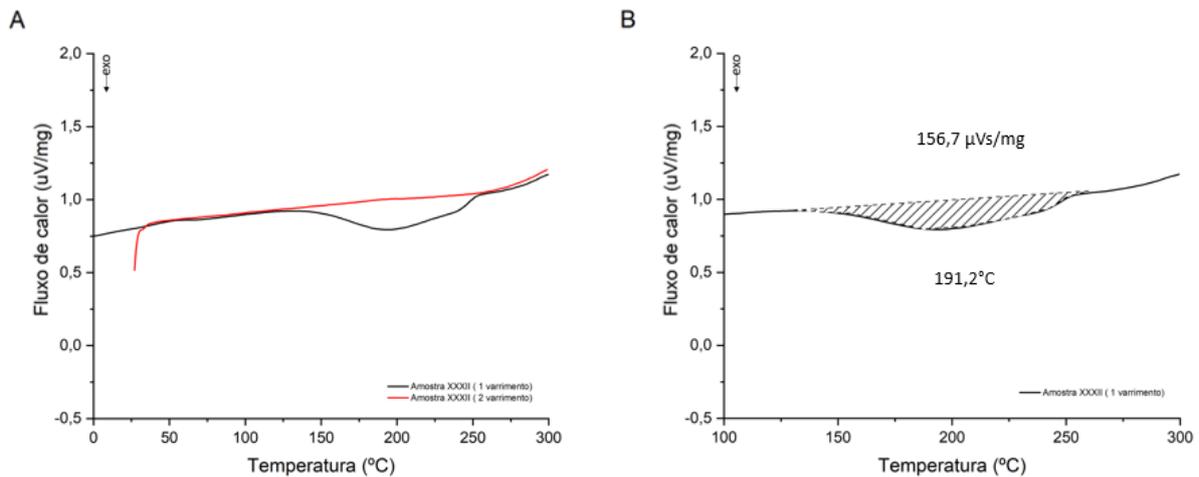


Figura 41. Termograma da amostra XXXII (Fig.41A) e amplificação da reação de cura (Fig.41B) a uma velocidade de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Pela visualização da **Figura 41A** e **41B**, denota-se a presença de um pico exotérmico de cura no primeiro varrimento, surgindo este entre os 130°C e os 255°C , o seu pico máximo de cura aos $191,2^{\circ}\text{C}$ e uma área de pico de $156,7 \mu\text{Vs/mg}$. O intervalo de temperatura da reação encontra-se concordante com a ficha de segurança obtida do fornecedor, uma vez que é indicado que surge aos 130°C , no entanto esse valor pode apresentar variações dependendo do tipo de polioli ou isocianato presente, e das suas respetivas proporções na resina [31].

O segundo varrimento apresenta-se praticamente sob a forma de uma reta, demonstrando assim que não há nenhuma alteração na curva relativamente à reação exotérmica da cura, pelo que se sugere que a amostra se encontra curada após o primeiro varrimento.

Na **Tabela 23**, encontram-se apresentadas as amostras realizadas em triplicado nas mesmas condições de modo a determinar se os resultados são confiáveis. Para isso, foi realizado o cálculo do coeficiente de variação que consiste na divisão do desvio padrão pela média e a sua multiplicação por 100 para obter o valor em percentagem, quanto mais baixo o valor menor a disparidade entre as amostras, observando os dados conclui-se então que as amostras apresentam consistência e pouca variabilidade [83].

Tabela 23. Dados relativos à reação de cura presentes na amostra XXX,XXXI e XXII, a média e o coeficiente de variação.

	Amostra XXX	Amostra XXXI	Amostra XXXII	Média	Coeficiente de variação (%)	Literatura
Intervalo de temperatura do pico de cura (°C)	125,0-260,0	129,0-260,0	130,0-255,0	128,0-258,3	-	130,0
T onset (°C)	125,0	129,0	130,0	128,0	1,7	-
T endset (°C)	260,0	260,0	255,0	258,3	0,9	-
Temperatura pico máximo de cura (°C)	200,0	192,1	191,2	194,4	2,0	-
Área do pico de cura (μVs/mg)	177,3	154,8	156,7	162,9	6,3	-

4.2.3.3. Análise XIII (cura 2 -1 hora)

Na análise XIII para o estudo de um painel curado no equipamento 1, com o programa de cura com uma redução de uma hora face ao programa standard, foram realizadas amostras em triplicado, analisadas pelo método III, na qual é aplicada uma velocidade de aquecimento de 5°C/min. A redução de uma hora foi realizada no patamar mais longo do programa de cura, de modo a identificar se essa diminuição provocaria alguma alteração na reação exotérmica do processo de cura. Na **Figura 42A e 42B**, encontra-se apresentado o termograma de apenas uma das amostras (**amostra XXXIII**), e a respetiva amplificação da reação exotérmica de cura.

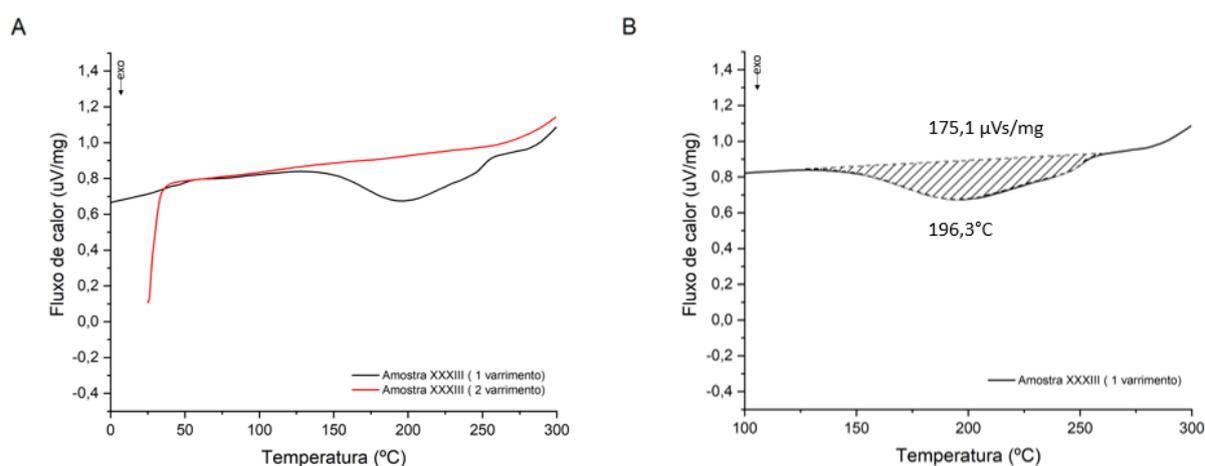


Figura 42. Termograma da amostra XXXIII (Fig.42A) e amplificação da reação de cura (Fig.42B) a uma velocidade de aquecimento de 5°C/min.

Segundo a **Figura 42A e 42B**, existe a presença de um pico exotérmico de cura no primeiro varrimento, surgindo este entre os 125°C e os 260°C, o seu pico máximo de cura aos 196,3°C e uma área de pico de 175,1 µVs/mg. O aparecimento da reação de cura no intervalo referido está de acordo com a temperatura estipulada na ficha de segurança, sendo esta de 130°C, no entanto as variações existentes dependem da proporção e do tipo de isocianato e polioliol escolhido [31]. O segundo varrimento apresenta-se sob a forma de uma reta, demonstrando não existir alterações na curva relativamente à reação exotérmica da cura, pelo que se sugere que a amostra se encontra curada após o primeiro varrimento.

De modo a determinar se existe consistência nos resultados relativos à amostra em que foi retirada uma hora de cura, foram realizadas amostras em triplicado e foi determinado o coeficiente de variação em percentagem, que determina que quanto menor for o valor, maior homogeneidade nos resultados [83]. Tendo em conta a **Tabela 24** é possível de observar que isso se verifica, pelo que os resultados são considerados consistentes e fidedignos.

Tabela 24. Dados relativos à reação de cura presentes na amostra XXXIII,XXXIV e XXXVI, a média e o coeficiente de variação.

	Amostra XXXIII	Amostra XXXIV	Amostra XXXV	Média	Coeficiente de variação (%)	Literatura
Intervalo de temperatura do pico de cura (°C)	125,0-260,0	130,0-257,0	127,0-256,0	127,3-257,7	-	130,0
T onset (°C)	125,0	130,0	127,0	127,3	1,6	-
T endset (°C)	260,0	257,0	256,0	257,7	0,8	-
Temperatura pico máximo de cura (°C)	196,3	194,0	190,7	193,7	1,2	-
Área do pico de cura (µVs/mg)	175,1	187,0	176,9	179,7	2,9	-

4.2.4. Comparação entre programa de cura das análises XI, XII e XIII

Na **Tabela 25**, encontram-se apresentados os valores médios das amostras realizadas em triplicado da análise XI que foram curadas amostras com o programa de cura standard, na análise XII as amostras foram submetidas ao programa de cura com redução de meia hora, e na análise XIII as amostras foram submetidas à redução de uma hora face ao programa standard.

Tabela 25. Dados dos valores médios das amostras triplicadas na análise XI, XII e XIII.

	Análise XI (cura standard)	Análise XII (cura -30 min)	Análise XIII (cura -1 hora)	
	Média	Média	Média	Literatura
Intervalo de temperatura do pico de cura (°C)	126,7 - 258,3	128,0-258,3	127,3 - 257,7	130,0
T onset (°C)	126,7	128,0	127,3	-
T endset (°C)	258,3	258,3	257,7	-
Temperatura pico máximo de cura (°C)	197,0	194,4	193,7	-
Área do pico de cura (µVs/mg)	145,0	162,9	179,7	-

Tendo em conta os valores médios obtidos das amostras realizadas em triplicado na análise XI (cura standard), análise XII (cura -30 min) análise XIII (cura -1 hora) a partir da **Tabela 25** denota-se que as amostras curadas com uma cura standard apresentam menor área de reação de cura relativamente as amostras curadas com menos trinta minutos e uma hora.

Visualiza-se ainda que com uma maior redução do tempo retirado ao programa de cura, maior é a área da reação de cura o que pode indicar que as amostras vão ficando respetivamente menos curadas. Quanto ao intervalo de temperaturas a que surge a reação de cura e ao pico máximo da mesma nas diferentes curas, estes encontram-se em valores muito aproximados sendo concordante com a literatura do fornecedor para este tipo de resina.

4.3. Testes de performance das ferramentas

4.3.1. Ferramenta A

A ferramenta A apresenta na sua constituição a resina A, trata-se de um produto que surge na forma de cinta diamantada e tem uma variedade de aplicabilidades a nível de retificação e polimento na indústria metalomecânica, aeronáutica, aeroespacial e ainda no polimento de metais super duros.

Para a avaliação da ferramenta A foi realizado um teste de performance com duas aplicações diferentes. Para a primeira aplicação as amostras foram cortadas em forma de discos, conforme presente na **Figura 43**, para cada tipo de cura foram utilizados três discos para maior confiabilidade nos resultados. Posteriormente os discos foram colocados na rebarbadora anexada ao braço robótico UR5e para a

realização dos testes. A velocidade utilizada pela rebarbadora foi de 68000 rpm e uma pressão de 25N, para além disso trata-se de um teste realizado a seco.

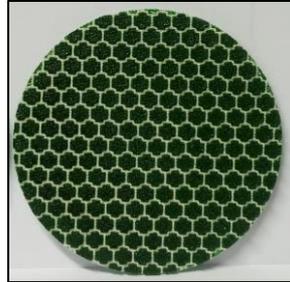


Figura 43. Disco da ferramenta A utilizado no teste de performance.

Este teste possui a duração de 10 minutos e foi realizado numa pedra mármore branca, antes do início do teste é necessário polir a pedra mármore por um minuto e pesar. De minuto a minuto, a pedra mármore é desbastada e novamente pesada, esse processo é realizado até completar os 10 minutos. Em cada minuto a ferramenta realiza 3 passagens do ponto A até ao ponto B, conforme esquematizado na **Figura 44**.



Figura 44. Representação do percurso realizado pelo braço robótico durante o teste.

A variação de massa da pedra mármore ao fim de cada minuto traduz-se na quantidade de massa que foi desbastada durante o teste, na **Figura 45**, estão presentes quatro tabelas relativas a cada tipo de cura que foi testada e os respetivos valores de massa desbastada. Observando as tabelas, constata-se

que a ferramenta que evidência um melhor poder de corte e um melhor tempo de vida é a que teve a cura 1 (-30 minutos) comparativamente à ferramenta curada com cura standard, visto que é a ferramenta que apresenta uma relação de menor desgaste e maior massa desbastada, o que se relaciona com a dureza da ferramenta. Relativamente à ferramenta que sofreu a cura 3 (-1,5 hora) apesar de apresentar um melhor poder de corte do que a ferramenta curada com cura standard, apresentou uma diminuição no seu tempo de vida o que se deveu ao sobreaquecimento do disco, o que está associado ao facto de ser uma ferramenta mais macia.

A			
	Cura standard		
Ferramenta	Disco 1	Disco 2	Disco 3
Massa total desbastada (g)	29,00	26,80	28,80
Taxa média de corte em 10 minutos (g)	2,90	2,68	2,88
Taxa média de corte 1-5 minutos (g)	3,40	3,28	2,56
Taxa média de corte 6-10 minutos (g)	2,40	2,08	2,20
Desgaste da ferramenta após o corte (g)	0,21	0,22	0,24

B			
	Cura 1 (- 30 min)		
Ferramenta	Disco 1	Disco 2	Disco 3
Massa total desbastada (g)	37,20	36,40	36,80
Taxa média de corte em 10 minutos (g)	3,72	3,64	3,68
Taxa média de corte 1-5 minutos (g)	4,36	4,40	4,44
Taxa média de corte 6-10 minutos (g)	3,08	2,88	2,92
Desgaste da ferramenta após o corte (g)	0,18	0,16	0,17

C			
	Cura 2 (- 1 hora)		
Ferramenta	Disco 1	Disco 2	Disco 3
Massa total desbastada (g)	29,20	27,20	28,80
Taxa média de corte em 10 minutos (g)	2,92	2,72	2,88
Taxa média de corte 1-5 minutos (g)	3,40	3,28	3,40
Taxa média de corte 6-10 minutos (g)	2,44	2,16	2,36
Desgaste da ferramenta após o corte (g)	0,15	0,14	0,15

D			
	Cura 3 (-1,5 hora)		
Ferramenta	Disco 1	Disco 2	Disco 3
Massa total desbastada (g)	39,60	39,20	40,80
Taxa média de corte em 10 minutos (g)	3,96	3,92	4,08
Taxa média de corte 1-5 minutos (g)	4,72	4,64	4,76
Taxa média de corte 6-10 minutos (g)	3,20	3,20	3,40
Desgaste da ferramenta após o corte (g)	0,49	0,50	0,52

Figura 45. Dados dos testes de performance da resina A realizados no robot dos discos com cura standard (Fig.45A), com cura 1 (Fig.45B), com cura 2 (Fig.45C) e com cura 3 (Fig.45D).

Para a segunda aplicação as amostras foram cortadas no formato de *K-locs*, conforme apresentado pela **Figura 46**, para cada tipo de cura foram utilizados três *K-locs* para obter uma maior confiabilidade nos resultados. Para a realização deste teste, os *K-locs* foram colocados numa rebarbadora pneumática e o teste foi efetuado manualmente, na qual a pressão exercida é a pressão do polegar, a velocidade empregue na rebarbadora foi de 15000 rpm. Este é um tipo de teste realizado a seco.



Figura 46. K-loc da ferramenta A utilizado no teste de performance.

A duração deste teste foi de 10 minutos e foi realizado em Dekton branco, por se tratar de um material de elevada resistência. Para se proceder ao início do teste foi necessário colorir a face do Dekton, representado pela **Figura 47A**, e pesar antes de começar o teste.

Conforme presente na **Figura 47B**, durante 1 minuto foi realizado o polimento da face colorida do Dekton e posteriormente foi pesado para determinar a quantidade de material que foi removida do Dekton. O teste termina quando completar os 10 minutos ou quando a ferramenta não conseguir remover mais material.

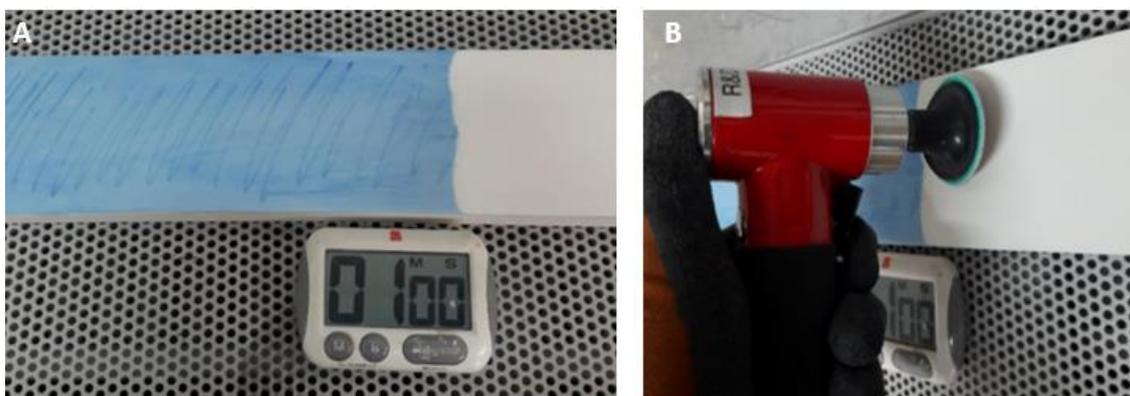


Figura 47.Coloração do Dekton para o início do teste (Fig.47A); Início do teste com o testador de K-loc(Fig.47B).

Na **Figura 48**, estão apresentados os resultados do teste de performance realizado manualmente aos *K-locs* com as quatro tabelas associadas às diferentes curas testadas e respectivas massas desbastadas.

A partir da **Figura 48**, constata-se que os resultados se encontram concordantes com os obtidos para os discos acima referidos, no qual é evidente que a ferramenta com cura 1 (-30 minutos) foi a que

apresentou um maior número de massa total desbastada face à ferramenta de cura standard, o que implica que apresenta um melhor poder de corte, e apresenta também um desgaste da ferramenta menor do que a ferramenta de cura standard levando a que tenha também um maior tempo de vida.

Apesar da ferramenta com a cura 3 (-1,5 hora) apresentar a maior massa total desbastada face à ferramenta standard, exibiu um aumento no desgaste da ferramenta o que se traduziu numa diminuição do tempo de vida relativamente à ferramenta standard, isso pode estar associado com a pouca dureza da ferramenta e do seu sobreaquecimento.

A			
	Cura standard		
Ferramenta	K-loc 1	K-loc 2	K-loc 3
Massa total desbastada (g)	16,60	17,40	16,80
Taxa média de corte em 10 minutos (g)	1,66	1,74	1,68
Taxa média de corte 1-5 minutos (g)	1,96	2,08	1,84
Taxa média de corte 6-10 minutos (g)	1,36	1,40	1,52
Desgaste da ferramenta após o corte (g)	0,18	0,21	0,19

B			
	Cura 1 (- 30 min)		
Ferramenta	K-loc 1	K-loc 2	K-loc 3
Massa total desbastada (g)	20,00	19,80	20,40
Taxa média de corte em 10 minutos (g)	2,00	1,98	2,04
Taxa média de corte 1-5 minutos (g)	2,44	2,44	2,48
Taxa média de corte 6-10 minutos (g)	1,56	1,52	1,60
Desgaste da ferramenta após o corte (g)	0,16	0,16	0,17

C			
	Cura 2 (- 1 hora)		
Ferramenta	K-loc 1	K-loc 2	K-loc 3
Massa total desbastada (g)	16,40	16,60	16,60
Taxa média de corte em 10 minutos (g)	1,64	1,66	1,66
Taxa média de corte 1-5 minutos (g)	1,92	1,96	1,96
Taxa média de corte 6-10 minutos (g)	1,36	1,36	1,36
Desgaste da ferramenta após o corte (g)	0,12	0,12	0,13

D			
	Cura 3 (-1,5 hora)		
Ferramenta	K-loc 1	K-loc 2	K-loc 3
Massa total desbastada (g)	22,60	22,80	22,60
Taxa média de corte em 10 minutos (g)	2,26	2,28	2,268
Taxa média de corte 1-5 minutos (g)	2,56	2,56	2,56
Taxa média de corte 6-10 minutos (g)	1,96	2,00	1,96
Desgaste da ferramenta após o corte (g)	0,43	0,44	0,45

Figura 48. Dados dos testes de performance da resina A realizados à mão de K-locs com cura standard (Fig.48A), com cura 1 (Fig.48B), com cura 2 (Fig.48C) e com cura 3 (Fig.48D).

4.3.2. Ferramenta B

A ferramenta B apresenta na sua constituição a resina B, trata-se de um produto diamantado agressivo e rápido além de ter um tempo de vida longo. A sua maior aplicabilidade é em máquinas polidoras em linhas, no polimento de pedra natural, cerâmica, vidro entre outros.

Para avaliar o desempenho da ferramenta B foi realizado um teste de performance, inicialmente as amostras foram cortadas no formato de discos com furo, conforme presente na **Figura 49**, para cada tipo de cura. Para este produto o tipo de teste utilizado foi o teste húmido. Para a realização do teste os discos foram colocados numa rebarbadora, a velocidade utilizada foi de 3700 rpm, e a pressão empregue foi apenas o peso da ferramenta.



Figura 49. Disco da ferramenta B utilizado no teste de performance.

O teste foi efetuado numa pedra mármore branca e teve a duração de 20 minutos, antes do início do teste a pedra mármore é calibrada e pesada, após cada minuto de teste a pedra foi novamente pesada para avaliar a quantidade de material removido durante os 20 minutos do teste.

Apesar da realização do teste de performance, este não permitiu que fosse possível retirar conclusões acerca da ferramenta, uma vez que esta tem um tempo de vida muito longo, pelo que o mais indicado seria a realização de um teste de performance com maior duração para poder tirar conclusões. No entanto devido ao curto espaço de tempo este foi o único teste possível de ser realizado.

4.4. Eficiência energética

A eficiência energética é um parâmetro importante, que deve ser continuamente melhorada em qualquer empresa, e consiste essencialmente na otimização do consumo energético, visto que contribui positivamente para a redução de custos económicos e para uma melhoria da pegada ecológica da empresa. Atualmente, devido ao aumento da qualidade de vida há uma maior produção de bens, o que tem levado o setor industrial a desenvolver-se mais rapidamente, tornando-se assim o principal consumidor de energia elétrica [84]. A indústria acaba por representar 30% do consumo de energia do País, e continua a ser um setor com forte dependência dos combustíveis fósseis [85,86].

O Plano Nacional de Energia e Clima 2030 (PNEC 2030) aprovado na Resolução do Conselho de Ministro nº53/2020 é a principal ferramenta de política energética e climática em vigor para a década 2021-2030 que apresenta objetivos, metas e medidas para a redução de emissão de gases com efeito de estufa, a incorporação de fontes de energia renováveis e eficiência energética. As principais metas do PNEC 2030 para a União Europeia consistem em alcançar 32,5% em termos de eficiência energética, 15% para interligações elétricas e 32% nas energias renováveis. Para alcançar a neutralidade carbónica em Portugal, foi estabelecido uma redução da emissão de gases com efeito de estufa de 45% a 55% até 2030, 65% a 75% até 2040 e 85% a 90% até 2050 face aos valores registados no ano 2005 [87].

4.4.1. Consumos e custos energéticos de materiais curados com o programa de cura A

De modo a alcançar uma melhoria a nível de consumos e custos energéticos associados ao processo de cura dos materiais, foram contabilizadas as produções anuais de materiais curados com o programa de cura A standard e com três outros cenários no qual foi retirado meia hora num dos programas de cura, uma hora no outro e uma hora e meia, com o objetivo de estimar eventuais poupanças. A medição dos consumos foi realizada pelo equipamento *HT Macrotest G3*, um instrumento multifuncional utilizado na verificação de instalações elétricas. A posterior análise dos dados de consumos anuais dos produtos curados foi efetuada com o software *Top View*.

Para o levantamento energético da empresa, foi tido em conta o custo médio de eletricidade das faturas do ano de 2022, o custo de eletricidade do mês de Janeiro de 2023 e o custo médio no mercado, os quais estão presentes na **Tabela 26**.

Tabela 26. Levantamento energético da empresa em 2022 e 2023.

Custo médio de eletricidade em 2022 (€/KWh)	Custo de eletricidade Janeiro de 2023 (€/KWh)	Custo de eletricidade no mercado em 2023 (€/KWh)
0,26296	0,09969	0,15000

Segundo os testes de performance realizados, o melhor produto foi considerado o curado com uma redução de meia hora face ao programa de cura standard, de acordo com gráfico de barras da **Figura 50** é possível observar que o consumo energético anual do programa de cura standard no equipamento 1 é de 18521,33 KWh, enquanto no cenário do programa de cura com redução de meia hora apresenta um consumo de 17923,47 KWh, traduzindo-se assim numa redução de 597,86 KWh.

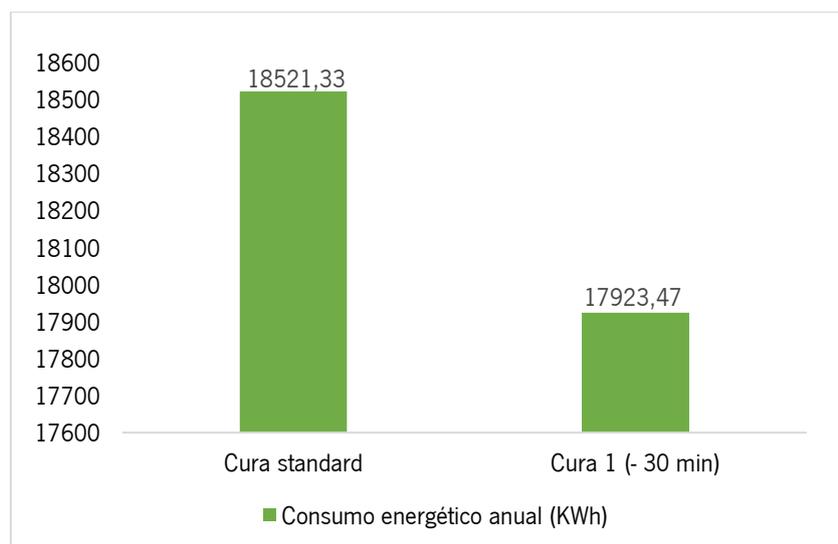


Figura 50. Consumo energético anual dos processos de cura realizados no equipamento 1.

Na **Figura 51** encontram-se apresentados os custos energéticos relativos ao programa de cura standard comparativamente com o cenário em que é realizada uma redução de trinta minutos considerando o custo médio no ano de 2022, o custo médio de mercado e o custo do mês de janeiro de 2023. Segundo o gráfico observa-se também, que a diminuição do tempo no programa de cura permitiu uma redução nos custos, estes custos foram calculados multiplicando o custo de eletricidade (€/KWh), pelo número de produções ao ano dos materiais que apresentam esse mesmo programa de cura e pelo consumo energético anual do equipamento onde o material é curado.

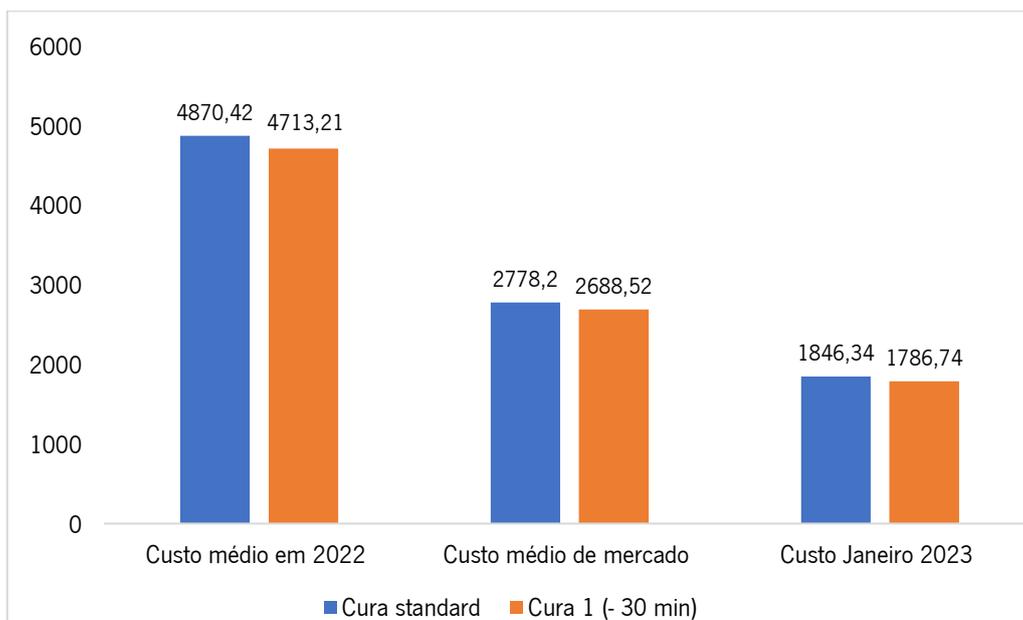


Figura 51. Custos energéticos associados aos programas de cura realizados no equipamento 1.

Apesar da redução a nível de custo energético não ser um valor avultado, considerando o custo em janeiro de 2023, o programa de cura com a redução de meia hora em produtos que apresentem o mesmo programa de cura permite uma poupança anual de 60€ o que representa 3,23% face ao programa de cura standard. No entanto a diminuição da meia hora ao tempo total do programa de cura de um produto pode permitir que sejam realizados a longo prazo um maior número de produções aumentando assim a produtividade da empresa.

4.4.2. Consumos e custos energéticos de materiais curados com o programa de cura B

Relativamente à medição dos consumos e custos associados aos materiais curados com programa de cura B, estes não foram possíveis de ser efetuados uma vez que a realização do teste de performance ao produto B não permitiu retirar conclusões acerca do desempenho do mesmo nem qual o melhor processo de cura, não tendo sido possível deste modo determinar um processo de cura melhor e com maior eficiência energética.

5. Conclusão

O melhoramento do processo de cura de resinas é essencial para permitir uma redução a nível de consumos energéticos, aumento de produtividade da empresa e acima de tudo permitir uma redução da pegada ambiental. Com o intuito de responder ao objetivo desta dissertação, foram analisadas duas resinas com diferentes tempos de cura pela técnica de DSC.

Esta dissertação teve por base efetuar uma análise e caracterização inicial das resinas utilizadas, pelo método DSC, testar e aplicar novos processos de cura para dois produtos selecionados, realizando os testes de desempenho indicados, após os mesmos, identificar o melhor processo de cura e analisar a nível de consumo energético e de melhorias a nível de produtividade.

Numa fase inicial foram obtidos os resultados de DSC para a resina A e a resina B, estes demonstraram que a redução de tempo no processo de cura, face ao método de cura standard, leva a um aumento na área do pico de cura o que pode sugerir que as amostras vão ficando respetivamente menos curadas, podendo também estar associado à presença de outros componentes na resina que possam diminuir a pureza da mesma.

De acordo com os testes de performance realizados à ferramenta A e B como método de validação, relativamente à ferramenta A, concluiu-se que o processo de cura que lhe permite alcançar um melhor poder de corte e maior tempo de vida é o programa de cura 1 em que é realizada uma redução de trinta minutos face ao programa standard. Quanto à ferramenta B o teste de performance utilizado não foi o mais indicado, uma vez que não permitiu obter resultados sobre qual seria o melhor processo de cura em relação ao programa standard, o que pode estar associado ao facto de ser uma ferramenta com um tempo de vida muito longo pelo que um teste de performance com maior duração poderia ter sido mais indicado.

No que tem em conta a avaliação a nível do impacto energético, com a redução de meia hora no programa de cura da ferramenta A, alcançou-se a nível de consumo energético uma poupança anual de 597,86 kWh o que se traduziu numa redução de custos anuais de 60 €, ou seja, uma redução de cerca de 3,23% face ao programa de cura standard, para além dessa poupança permite também um aumento de produtividade da empresa, uma vez que traz a possibilidade de ser efetuado um maior número de produções anuais. Quanto à ferramenta B, visto não ter sido possível de ser efetuado o teste de performance para determinar qual o melhor programa de cura para a ferramenta, não houve possibilidade de realizar reduções a nível dos consumos e custos energéticos.

6. Perspetivas futuras

Apesar de terem sido obtidos bons resultados com a aplicação de reduções de tempo nos programas de cura de algumas ferramentas, no futuro este método de melhoria de processos de cura poderia ser alargado para um maior número de ferramentas, uma vez que permitirá assim também uma maior redução dos consumos e custos energéticos do processo de cura dos mesmos, e um aumento da produtividade da empresa. Para tal também deveria ser implementado no futuro novos equipamentos com menor consumo energético, e a utilização de energias renováveis como fonte energética.

Para além da técnica de DSC para avaliar a cura dos materiais, poderia ainda ser possível acoplar outras técnicas tais como Análise Termogravimétrica (TGA) e Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), para permitir uma melhor caracterização do processo de cura das ferramentas.

7. Referências bibliográficas

- [1] "KGS Diamond". Acedido: 1 de junho de 2023. [Online]. Disponível em: <https://www.kgs.swiss/>
- [2] A. L. Pires, "Caracterização por análise térmica de adesivos estruturais usados na engenharia civil", Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Relatório de Estágio, 2008.
- [3] L. P. Rial, "Pharmaceutical Analytical Chemistry: Open Access Classification, Types, and Chemistry of Polymers", vol. 7, pp. 1–2, 2022.
- [4] M. R. Vengatesan, A. M. Varghese, e V. Mittal, "Thermal properties of thermoset polymers", *Thermosets*, Elsevier, 2018, pp. 69–114. doi: 10.1016/B978-0-08-101021-1.00003-4.
- [5] J.-P. Pascault e R. J. J. Williams, "Overview of thermosets: structure, properties and processing for advanced applications", *Thermosets*, Elsevier, 2012, pp. 3–27. doi: 10.1533/9780857097637.1.3.
- [6] S. G. Borges, "Síntese e Caracterização de Resinas Fenólicas Líquidas do Tipo Novolac Aplicáveis no Processo de Pultrusão", Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.
- [7] O. Lopes, "Nova resina para abrasivos diamantados – Análise e caracterização", Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 2016.
- [8] A. Pizzi e C. C. Ibeh, "Phenol-Formaldehydes", *Handbook of Thermoset Plastics*, Elsevier, 2014, pp. 13–44. doi: 10.1016/B978-1-4557-3107-7.00002-6.
- [9] P. W. Kopf, "Phenolic Resins", *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, 2003. doi:10.1002/0471238961.1608051411151606.a01.pub2.
- [10] D. Feldman, "Polymer History", *Designed Monomers and Polymers*, vol. 11, pp. 1–15, 2008, doi: 10.1163/156855508X292383.
- [11] S. Hamad, N. Farr, T. Fei, N. Shukor, J. Dean, S. Hayes, J. Foreman, C. Rodenburg, "Optimizing size and distribution of voids in phenolic resins through the choice of catalyst types", *J Appl Polym Sci*, vol. 136, 2019, doi: 10.1002/app.48249.
- [12] J. K. Fink, "Phenol/Formaldehyde Resins", *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*, Elsevier, 2013, pp. 155–177. doi: 10.1016/B978-1-4557-3149-7.00004-8.
- [13] M. Weber, M. Weber, e V. Weber, "Phenol", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 1.ª ed., Wiley, 2020, pp. 1–20. doi: 10.1002/14356007.a19_299.pub3.
- [14] C. C. Ibeh, "Phenol-Formaldehyde Resins", *Handbook of Thermoset Plastics*, Elsevier, 1998, pp. 23–71. doi: 10.1016/B978-081551421-3.50005-9.
- [15] L. Pilato, Ed., *Phenolic Resins: A Century of Progress*. Springer Berlin Heidelberg, 2010. doi: 10.1007/978-3-642-04714-5.
- [16] G. J. Millar e M. Collins, "Industrial Production of Formaldehyde Using Polycrystalline Silver Catalyst", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, pp. 9247–9265, 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.7b02388.
- [17] P. V. Berdnikova, E. G. Zhizhina, e Z. P. Pai, "Phenol-Formaldehyde Resins: Properties, Fields of Application, and Methods of Synthesis", *Catal. Ind.*, vol. 13, pp. 119–124, 2021, doi: 10.1134/S2070050421020033.
- [18] T. Kazuya e N. Hiroaki, "Development and Applications of Functional Phenolic Resins", n.º 27, p. 7, 2022.
- [19] B.D. Park, B. Riedl, H.J. Bae, e Y. S. Kim, "Differential Scanning Calorimetry of Phenol-Formaldehyde (PF) Adhesives", *Journal of Wood Chemistry and Technology*, vol. 19, pp. 265–286, 1999, doi: 10.1080/02773819909349612.
- [20] A. Gardziella, L. A. Pilato, e A. Knop, *Phenolic Resins*. Springer Berlin Heidelberg, 2000. doi: 10.1007/978-3-662-04101-7.
- [21] W. D. Detlefsen, "Phenolic resins: some chemistry, technology, and history", *Adhesion Science and Engineering*, Elsevier, 2002, pp. 869–945. doi: 10.1016/B978-044451140-9/50020-2.

- [22] D. Ratna, "Thermal properties of thermosets", *Thermosets*, Elsevier, 2012, pp. 62–91. doi: 10.1533/9780857097637.1.62.
- [23] J. C. Cordeiro, R. E. Davis, H. Ramsurn, D. W. Crunkleton, T. P. Otanicar, e M. W. Keller, "Prediction of curing kinetics of resorcinol-added resole phenolic resins using differential scanning calorimetry for the fabrication of carbon/carbon composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 139, 2022, doi: 10.1002/app.52949.
- [24] H. Madhav, N. Singh, e G. Jaiswar, "Thermoset, bioactive, metal–polymer composites for medical applications", *Materials for Biomedical Engineering*, Elsevier, 2019, pp. 105–143. doi: 10.1016/B978-0-12-816874-5.00004-9.
- [25] A. Artmann, O. Bianchi, M. R. Soares, e R. C. R. Nunes, "Rheokinetic investigations on the thermal cure of phenol-formaldehyde novolac resins", *Materials Science and Engineering: C*, vol. 30, pp. 1245–1251, 2010, doi: 10.1016/j.msec.2010.07.008.
- [26] H.W. Engels, H.W. Pirkel, R. Albers, R.W. Albach, J. Krause, A. Hoffmann, H. Casselmann, J. Dormish, "Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges", *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 52, pp. 9422–9441, 2013, doi: 10.1002/anie.201302766.
- [27] J. O. Akindoyo, M. D. H. Beg, S. Ghazali, M. R. Islam, N. Jeyaratnam, e A. R. Yuvaraj, "Polyurethane types, synthesis and applications – a review", *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 114453–114482, 2016, doi: 10.1039/C6RA14525F.
- [28] A. Das e P. Mahanwar, "A brief discussion on advances in polyurethane applications», *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, vol. 3, pp. 93–101, 2020, doi: 10.1016/j.aiepr.2020.07.002.
- [29] A. Reghunadhan e S. Thomas, "Polyurethanes", *Polyurethane Polymers*, Elsevier, 2017, pp. 1–16. doi: 10.1016/B978-0-12-804039-3.00001-4.
- [30] G. Malucelli, A. Priola, F. Ferrero, A. Quaglia, M. Frigione, e C. Carfagna, "Polyurethane resin-based adhesives: curing reaction and properties of cured systems", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 25, pp. 87–91, 2005, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2004.04.003.
- [31] M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, 2.^a ed. CRC press, 2012.
- [32] A. Padsalgikar, *Applications of Polyurethanes in Medical Devices*. Elsevier, 2022. doi: 10.1016/C2019-0-00382-2.
- [33] G. Oertel e L. Abele, Eds., *Polyurethane handbook: chemistry, raw materials, processing, application, properties*, 2nd ed. Hanser, 1994.
- [34] J. K. Fink, "Polyurethanes", *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*, Elsevier, 2005, pp. 69–138. doi: 10.1016/B978-081551515-9.50004-4.
- [35] H. Dodiuk e S. H. Goodman, Eds., *Handbook of thermoset plastics*, Third edition. em PDL handbook series. Elsevier, 2014.
- [36] N. L. Tai, M. Ghasemlou, R. Adhikari, e B. Adhikari, "Starch-based isocyanate- and non-isocyanate polyurethane hybrids: A review on synthesis, performance and biodegradation", *Carbohydrate Polymers*, vol. 265, p. 118029, 2021, doi: 10.1016/j.carbpol.2021.118029.
- [37] M. Sonnenschein, *Polyurethanes Science, Technology, Markets, and Trends*, 2.^a ed., vol. 51. Wiley, 2012. doi: 10.1002/anie.201108985.
- [38] V. Cortinhal, "Desenvolvimento de acabamentos poliméricos multi-funcionais", Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2017.
- [39] J. P. C. S. Pereira, "Polímeros reativos - Projeto e síntese de polímeros com funcionalidade isocianato", Tese de Doutorado, Universidade de Évora, 2006. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10174/22622>
- [40] V. Ganeshram, "Synthesis and Characterization of Phenol Formaldehyde Resin as a Binder used for Coated Abrasives", *IJST*, vol. 6, pp. 1–10, 2013, doi: 10.17485/ijst/2013/v6isp6.9.

- [41] R. Komanduri e S. Iyengar, "Conventional and Super Abrasive Materials", *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, 2001, pp. 1629–1651. doi: 10.1016/B0-08-043152-6/00288-6.
- [42] Sak Abrasives, "Bonded Abrasives". Acedido: 9 de março de 2023. [Online]. Disponível em: <https://www.sakabrasives.com/products/bonded-abrasives/>
- [43] B. Azarhoushang, I.D. Marisnescu, W.B. Rowe, B. Dimitrov, H. Ohmori, *Tribology and Fundamentals of Abrasive Machining Processes*. Elsevier, 2022. doi: 10.1016/C2019-0-05448-9.
- [44] J. N. Pereira, "Otimização da utilização de matérias-primas numa indústria de produtos abrasivos", Tese de Mestrado, Instituto Superior de Engenharia do Porto, 2021.
- [45] J. H. Liu, Z. J. Pei, e G. R. Fisher, "Grinding wheels for manufacturing of silicon wafers: A literature review", *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 47, pp. 1–13, 2007, doi: 10.1016/j.ijmachtools.2006.02.003.
- [46] B. Linke, *Life Cycle and Sustainability of Abrasive Tools*, 1st ed. 2016. RWTH edition. Springer Cham, 2016. doi: 10.1007/978-3-319-28346-3.
- [47] M. Shekhar e S. K. S. Yadav, "Diamond abrasive based cutting tool for processing of advanced engineering materials: a review", *Materials Today: Proceedings*, vol. 22, pp. 3126–3135, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.03.449.
- [48] C. Ribeiro, "Efeito da porosidade nas propriedades físicas, mecânicas e tribológicas de mós abrasivas", Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 2015.
- [49] S. Cai, W. Liu, J. Song, K. Deng, e Y. Tang, "Research and Progress on Truing and Sharpening Process of Diamond Abrasive Grinding Tools", *Applied Sciences*, vol. 12, p. 4683, 2022, doi: 10.3390/app12094683.
- [50] S. Babirad, "Abrasives", *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 1.ª ed., Kirk-Othmer, Ed., Wiley, 2011, pp. 1–25. doi: 10.1002/0471238961.01021801182105.a01.pub3.
- [51] O. W. Flörke, H.A. Graetsch, F. Brunk, L. Benda, S. Paschen, H.E. Bergna, W.O. Roberts, W.A. Welsh, C. Libanati, M. Ettliger, D. Kerner, M. Maier, W. Meon, R. Schmoll, H. Gies, D. Schiffmann, "Silica", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, 2008, doi: 10.1002/14356007.a23_583.pub3
- [52] W. Michel, "Pyrogenic Silica as a Filler for Elastomeric Materials", *International Polymer Science and Technology*, vol. 34, pp. 1–10, 2007, doi: 10.1177/0307174X0703400701.
- [53] M. A. Bahattab, V. García-Pacios, J. Donate-Robles, e J. M. Martín-Martínez, "Comparative Properties of Hydrophilic and Hydrophobic Fumed Silica Filled Two-Component Polyurethane Adhesives", *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 26, pp. 303–315, 2012, doi: 10.1163/016942411X576509.
- [54] H. Barthel, M. Dreyer, T. Gottschalk-Gaudig, V. Litvinov, e E. Nikitina, "Fumed silica – rheological additive for adhesives, resins, and paints", *Macromol. Symp.*, vol. 187, pp. 573–584, 2002, doi: 10.1002/1521-3900(200209)187:1<573::AID-MASY573>3.0.CO;2-1.
- [55] Flexicon, "Fumed Silica - Materials Handled - Flexicon Corporation", Bulk Material Handling Equipment and Powder and Bulk Solids Conveyors - Flexicon Corporation. [Online]. Disponível em: <https://www.flexicon.com/Materials-Handled/Fumed-Silica.html>
- [56] M. J. Jackson e J. P. Davim, Eds., *Machining with Abrasives*. Springer US, 2011. doi: 10.1007/978-1-4419-7302-3.
- [57] A. Ferreira, C. Gonçalves, e V. Branco, "Carboneto de Silício e Compósitos de Diamante-Cerâmica", Relatório, Universidade do Porto, 2012.
- [58] A. Shiryaev, W. Griffin, E. Stouyanov, e H. Kagi, "Natural silicon carbide from different geological settings: polytypes, trace elements, inclusions", *International Kimberlite Conference Extended Abstracts*, 2008. Disponível em: <https://ikcabstracts.com/index.php/ikc/article/view/3322>

- [59] F. R. Semeghin e M. V. M. Magliano, "O carbetto de silício (SiC) utilizado como reforço em materiais compósitos: revisão da literatura", *55º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, p. 13, 2011.
- [60] T. Morais, "Inteligência competitiva aplicada a tecnologias do carbetto de silício para o setor de abrasivos", Tese de Mestrado em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2005.
- [61] Z. A. Yasar, R. A. Haber, e W. Rafaniello, "SPS Sintered Silicon Carbide-Boron Carbide Composites", *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, Wiley, 2017, pp. 13–20. doi: 10.1002/9781119321682.ch2.
- [62] J. G. A. Santana, "Desenvolvimento de cerâmicas multicamadas de carbetto de silício destinadas a aplicações térmicas", Tese de Doutorado, UNESP - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, SP, 2010. doi: 10.5016/DT000617221.
- [63] A. D. Golanda, "Preparação e caracterização de compósitos abrasivos resinoides reforçados com alumina reciclada", Tese de Mestrado em Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017. doi: 10.11606/D.97.2017.tde-20112017-172318.
- [64] S. V. S. de A. Silva, "Obtenção e caracterização de compósito a base de diamante e CBN para aplicação em ferramentas de corte de rochas ornamentais", Tese de Doutorado, Universidade Estadual do Norte Fluminense, 2016.
- [65] S. Arai e M. Ueda, "Fabrication of high thermal conductivity copper/diamond composites by electrodeposition under potentiostatic conditions", *J Appl Electrochem*, vol. 50, pp. 631–638, 2020, doi: 10.1007/s10800-020-01414-3.
- [66] R. T. Coelho, S. Yamada, D. K. Aspinwall, e M. L. H. Wise, "The application of polycrystalline diamond (PCD) tool materials when drilling and reaming aluminium based alloys including MMC", *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 35, pp. 761–774, 1995, doi: 10.1016/0890-6955(95)93044-7.
- [67] P. Gill, T. T. Moghadam, e B. Ranjbar, "Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience", *J Biomol Tech*, vol. 21, p. 27, 2010.
- [68] E. Verdonck, K. Schaap, e L. C. Thomas, "A discussion of the principles and applications of Modulated Temperature DSC (MTDSC)", *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 192, pp. 3–20, 1999, doi: 10.1016/S0378-5173(99)00267-7.
- [69] J. D. Menczel e R. B. Prime, Eds., *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. John Wiley, 2009.
- [70] M. S. H. Akash e K. Rehman, *Essentials of Pharmaceutical Analysis*. Springer Nature Singapore, 2020. doi: 10.1007/978-981-15-1547-7.
- [71] B. L. Wanderley, "Síntese e caracterização de nanocompósitos de fenol-formaldeído reforçados com argila montmorilonita", Tese de Mestrado em Novos Materiais e Química Fina, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010. doi: 10.11606/D.97.2010.tde-26092012-145758.
- [72] S. Ebnasajjad, "Surface and Material Characterization Techniques", *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*, Elsevier, 2014, pp. 39–75. doi: 10.1016/B978-0-323-26435-8.00004-6.
- [73] N. Mehta, "Characterization techniques for the study of thermally activated phase transitions and determination of thermophysical/kinetic properties", *Advanced Analytic and Control Techniques for Thermal Systems with Heat Exchangers*, Elsevier, 2020, pp. 149–166. doi: 10.1016/B978-0-12-819422-5.00005-0.
- [74] M. Kodali, N. Karakaya, A. Alcheikh Wis, e G. Ozkoc, "Thermal Properties (DSC, TMA, TGA, DTA) of Rubber Nanocomposites Containing Carbon Nanofillers", *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites*, Elsevier, 2019, pp. 325–366. doi: 10.1016/B978-0-12-817342-8.00011-1.
- [75] C. Schick, "Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers", *Anal Bioanal Chem*, vol. 395, pp. 1589–1611, 2009, doi: 10.1007/s00216-009-3169-y.

- [76] Y. Z. Zhan, Y. Du, e Y. H. Zhuang, "Determination of phase diagrams using equilibrated alloys", *Methods for Phase Diagram Determination*, Elsevier, 2007, pp. 108–150. doi: 10.1016/B978-008044629-5/50004-5.
- [77] D. T. M. Fonseca, "Análise Térmica de Materiais de Carbono para Aplicação em Adsorção", Tese de Mestrado, Universidade de Évora, 2011.
- [78] "DSC 214 Polyma", NETZSCH - Analyzing and Testing. Leading in Thermal Analysis, Rheology and Fire Testing. Acedido: 4 de abril de 2023. [Online]. Disponível em: <https://analyzing-testing.netzsch.com/en/products/differential-scanning-calorimeter-dsc-differential-thermal-analyzer-dta/dsc-214-polyma>
- [79] W. J. Sichina, "Characterization of Epoxy Resins Using DSC", *Thermal Analysis*, 2000.
- [80] F. M. Alshawi, K. Abdul Razzq, e W. S. Hanoosh, "Synthesis and thermal properties of some phenolic resins", *innovaciencia*, vol. 7, pp. 1–15, 2019, doi: 10.15649/2346075X.508.
- [81] Hitachi High-Tech, "DSC Measurements of Thermosetting Resins", 1981.
- [82] D. Ratna, *Recent advances, and applications of thermoset resins*, Second edition. Elsevier, 2022.
- [83] L. P. Fávero e P. Belfiore, *Manual de Análise de Dados: Estatística e Modelagem Multivariada com Excel, SPSS e Stata*. Elsevier, 2017.
- [84] K. Ibn Batouta, S. Aouhassi, e K. Mansouri, "Energy efficiency in the manufacturing industry — A tertiary review and a conceptual knowledge-based framework", *Energy Reports*, vol. 9, pp. 4635–4653, 2023, doi: 10.1016/j.egy.2023.03.107.
- [85] "ADENE", Eficiência Energética na Indústria. Acedido: 3 de agosto de 2023. [Online]. Disponível em: <https://www.adene.pt/industria/>
- [86] D. M. Martínez, B. W. Ebenhack, e T. Wagner, *Energy efficiency: concepts and calculations*. Elsevier, 2019.
- [87] Resolução do Conselho de Ministros nº 53/2020, "Plano Nacional Energia e Clima 2030 - Resolução do Conselho de Ministros nº 53/2020", *Diário da República-I Série-B*, 2020. [Online]. Disponível em: <https://dre.pt/home/-/dre/137618093/details/maximized>