

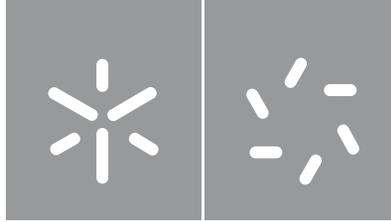


Laura Teixeira Grilo

**Análise e quantificação de
formaldeído em ferramentas
abrasivas diamantadas**

Universidade do Minho
Escola de Ciências





Universidade do Minho

Escola de Ciências

Laura Teixeira Grilo

**Análise e quantificação de
formaldeído em ferramentas
abrasivas diamantadas**

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 Sílvia Manuela Monteiro
Alves Pereira Lima**

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
CC BY-NC

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

Agradecimentos

A elaboração deste projeto não teria sido possível sem a ajuda e incentivo de várias pessoas. A todos os que tornaram possível a conclusão de mais uma etapa do meu percurso, gostaria de manifestar os meus sinceros agradecimentos.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha orientadora, Professora Doutora Sílvia Lima, por todo o apoio, dedicação, esclarecimentos e disponibilidade durante a realização deste trabalho.

Ao Doutor Emanuel Pereira agradeço toda a orientação, ajuda, dedicação e conhecimentos transmitidos ao longo de todo o projeto.

Deixo ainda um especial obrigado a toda a equipa de Investigação e Desenvolvimento da KGS Diamond, à Cristiane, Hugo, Ivo e Valter por todo o conhecimento partilhado, ajuda e boa disposição. Agradeço também à Ana por todos os esclarecimentos, incentivo e simpatia. À minha colega de estágio, Anita, um muito obrigado pela amizade, companheirismo e enorme ajuda ao longo deste percurso.

Um agradecimento muito especial aos meus pais por todo o apoio, compreensão, esforço e enorme incentivo ao longo desta jornada. À minha irmã, Margarida, agradeço a companhia, ajuda e paciência durante todos estes anos.

Aos meus amigos, especialmente à Alexandra, Ana, Andreia, Catarina e Daniela, agradeço toda a amizade, apoio e bons momentos ao longo do meu percurso académico.

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.

Análise e quantificação de formaldeído em ferramentas abrasivas diamantadas

Resumo

As ferramentas abrasivas desempenham um papel fundamental em diversas indústrias, contribuindo para a produção e o acabamento de uma grande variedade de produtos. As resinas fenólicas são um dos principais constituintes destas ferramentas, funcionando como uma matriz que promove a coesão dos grãos abrasivos. Um dos componentes essenciais na preparação destas resinas é o formaldeído e devido à sua classificação como um composto perigoso e potencialmente cancerígeno, é importante que a sua concentração nos produtos finais não ultrapasse os limites permitidos.

A presente dissertação, desenvolvida na KGS Diamond, teve como objetivo o desenvolvimento de um método de quantificação de formaldeído que pudesse ser aplicado nas ferramentas abrasivas da empresa e a posterior procura de uma estratégia de diminuição da quantidade de formaldeído nas mesmas.

A quantificação de formaldeído presente nos produtos em estudo foi efetuada recorrendo inicialmente ao método com floroglucinol, porém demonstrou-se que este método não era suficientemente sensível para a quantificação deste composto nos produtos da KGS Diamond.

Assim, utilizou-se o método de *Nash*, baseado na norma ISO 14184-1:2011, para quantificar o formaldeído. Este método demonstrou ser sensível e adequado para as amostras analisadas. Com estes dados, foi possível calcular a percentagem de formaldeído em alguns produtos abrasivos selecionados, constatando-se que a maioria dos valores obtidos estavam de acordo com a legislação existente.

Por último, foi conseguida uma redução da concentração de formaldeído numa das amostras de substrato, o que contribuiu para uma diminuição da percentagem de formaldeído numa gama de produtos e ainda para a redução do nível de exposição a este composto durante a produção dos mesmos.

Durante o tempo em que este trabalho foi desenvolvido, foi efetuado também um trabalho genérico de controlo de qualidade das ferramentas abrasivas produzidas pela KGS Diamond.

Palavras-chave: Discos abrasivos, Formaldeído, Resinas fenólicas

Analysis and quantification of formaldehyde in diamond abrasive tools

Abstract

Abrasive tools play a fundamental role in various manufacturing industries, contributing to the production and refinement of a wide variety of products. Phenolic resins are one of the main constituents of these tools, acting as a matrix that promotes the cohesion of the abrasive grains. One of the essential components of these resins is formaldehyde and due to its classification as a dangerous and potentially carcinogenic compound, it is important that its concentration in the final products does not exceed the permitted limits.

The aim of this dissertation, which was carried out at KGS Diamond, was to develop a method for the quantification of formaldehyde that could be applied to the company's abrasive tools and to subsequently find a strategy for reducing the amount of formaldehyde in them.

The formaldehyde present in the products under study was initially quantified using the floroglucinol method, but it was shown that this method was not sensitive enough to quantify this compound in KGS Diamond's products.

The *Nash* method, based on the ISO 14184-1:2011 norm, was therefore used to quantify formaldehyde. This method proved to be sensitive and suitable for the samples analyzed. With this data, it was possible to calculate the percentage of formaldehyde in some selected abrasive products, and it was found that most of the values obtained were in line with existing legislation.

Finally, a reduction in the concentration of formaldehyde was achieved in one of the substrate samples, which contributed to a reduction in the percentage of formaldehyde in a range of products and also to a reduction in the level of exposure to this compound during their production.

During the time that this study was being carried out, general quality control assessments were also carried out on the abrasive tools produced by KGS Diamond.

Keywords: Abrasive discs, Formaldehyde, Phenolic resins

Índice

Agradecimentos.....	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
Índice de figuras.....	ix
Índice de tabelas.....	xi
Lista de abreviaturas.....	xii
1. Introdução.....	1
2. Fundamentos teóricos.....	3
2.1. Materiais abrasivos.....	3
2.1.1. Discos abrasivos.....	5
2.1.2. Grão.....	5
2.1.3. Super abrasivos.....	6
2.1.4. Carboneto de silício e óxido de alumínio.....	8
2.2. Polímeros.....	9
2.3. Resinas fenólicas.....	12
2.3.1. História.....	13
2.3.2. Resina <i>novolac</i>	14
2.3.3. Resina <i>resol</i>	16
2.3.4. Aplicações das resinas fenólicas.....	18
2.4. Fenol.....	18
2.5. Formaldeído.....	19
2.5.1. Aplicações do formaldeído.....	21
2.5.2. Exposição e perigos do formaldeído para a saúde humana.....	22
2.5.3. Legislação.....	23
2.5.4. Estratégias de diminuição do formaldeído.....	24
2.5.5. Métodos de quantificação de formaldeído.....	24
2.5.5.1. Método de quantificação com floroglucinol.....	25
2.5.5.2. Método de quantificação com reagente <i>Nash</i>	26
3. Parte experimental.....	28
3.1. Equipamento e Reagentes.....	28
3.2. Controlo de qualidade das resinas fenólicas e produtos derivados.....	29

3.2.1.	Medição da viscosidade	30
3.2.2.	Microscopia	31
3.2.3.	Controlo de massa e espessura dos substratos	31
3.3.	Preparação e extração do formaldeído das amostras	32
3.4.	Método de quantificação com floroglucinol.....	33
3.5.	Método de quantificação com reagente <i>Nash</i>	35
3.6.	Determinação da temperatura de cura por DSC	36
4.	Resultados.....	38
4.1.	Controlo de qualidade em resinas fenólicas e produtos derivados.....	38
4.1.1.	Viscosidade	39
4.1.2.	Microscopia	40
4.1.3.	Controlo de massa e espessura dos substratos	41
4.2.	Quantificação de formaldeído pelo método do floroglucinol	42
4.2.1.	Curva de calibração	42
4.3.	Quantificação do formaldeído nas amostras pelo método do floroglucinol.....	44
4.4.	Quantificação do formaldeído pelo método <i>Nash</i>	47
4.4.1.	Curva de calibração	47
4.5.	Quantificação do formaldeído nas amostras pelo método de <i>Nash</i>	50
4.5.1.	Amostras de resina base.....	51
4.5.2.	Amostras de resina.....	52
4.5.3.	Amostras de substrato	53
4.6.	Percentagem de formaldeído nos produtos finais	54
4.6.1.	Semi-flexível.....	54
4.6.2.	<i>Telum CH</i>	55
4.6.3.	Disco e banda <i>Swiflex TX</i>	56
4.6.4.	<i>YL1</i>	57
4.6.5.	Híbridos T	58
4.7.	Métodos de diminuição da concentração de formaldeído nas amostras	60
4.8.	Impacto da diminuição da concentração de formaldeído num produto abrasivo	66
5.	Conclusão	68
6.	Referências bibliográficas.....	70

Índice de figuras

Figura 1: Esquema da constituição de uma ferramenta abrasiva. Adaptado de [6].....	4
Figura 2: Esquema representativo de um abrasivo revestido. Adaptado de [5].....	5
Figura 3: Grãos de diamante naturais. [13].....	7
Figura 4: Grãos de CBN. [13]	8
Figura 5: Grãos de carboneto de silício pretos (esquerda) e verdes (direita). [17].....	8
Figura 6: Grão de óxido de alumínio castanho.[18]	9
Figura 7: Exemplos de reações ocorridas no processo de cura de resinas termofixas. [21]	11
Figura 8: Exemplos de compostos derivados do fenol.	13
Figura 9: Exemplos de compostos derivados de formaldeído.	13
Figura 10: Esquema da reação de decomposição do composto HMTA. [27]	14
Figura 11: Esquema da reação da síntese das resinas novolac.[23].....	15
Figura 12: Esquema da reação da síntese das resina resol.[23].....	17
Figura 13: Esquema do processo de Hock. Adaptado de [29].	19
Figura 14: Esquema das reações que ocorrem durante a produção de formaldeído utilizando um catalisador de prata.[1].....	20
Figura 15: Consumo de formaldeído (100%) na Europa em 2015. Adaptado de [33].....	22
Figura 16: Esquema com informações acerca dos dois métodos utilizados para quantificar o formaldeído.	25
Figura 17: Esquema da reação entre o floroglucinol e o formaldeído. Adaptado de [39].	26
Figura 18: Esquema da reação para a produção de DDL a partir da acetilacetona, acetato de amónio e formaldeído. Adaptado de [45].....	27
Figura 19: Esquema da reação entre a dimedona e o formaldeído. Adaptado de [46].	27
Figura 20: Viscosímetro Brookfield.	30
Figura 21: Micrómetro digital.	31
Figura 22: Esquema dos métodos usados para a extração e quantificação do formaldeído das amostras.	32
Figura 23: Fotos de dois tipos de grãos utilizados como abrasivos nos produtos da empresa.	40
Figura 24: Grãos abrasivos com o respetivo comprimento em μm	40
Figura 25: Gráficos da absorvância em função do tempo da reação com floroglucinol das soluções padrão com diferentes concentrações de formaldeído. (a) [formaldeído]- 5, 12, 25 e 50 ppm e (b) [formaldeído]- 75, 100, 200 e 390 ppm.	42
Figura 26: Curva de calibração do método do floroglucinol para deteção de formaldeído.....	43
Figura 27: Gráficos da determinação de formaldeído pelo método do floroglucinol em amostras de 3 g extraídas com água [a), c), e e)] e com etanol [b), d) e f)]. a) e b) Amostra 1a, c) e d) Amostra 2a e e) e f) Amostra 3.	45
Figura 28: Gráfico da determinação de formaldeído pelo método do floroglucinol utilizando o método de extração com água em 1 g da amostra de substrato 4.....	46
Figura 29: Soluções padrão após a adição do reagente Nash e 30 minutos de aquecimento a 40°C.	47

Figura 30: Exemplo de curva de calibração obtida para a absorvância a 412 nm em função da concentração de formaldeído, pelo método de Nash.	48
Figura 31: Disco semi-flexível para polimento manual.	55
Figura 32: Produto Telum CH para polimento de materiais duros.	56
Figura 33: Disco Swiflex TX para polimento a seco. [49].....	56
Figura 34: Produto YL1 para polimento de materiais eletrônicos.	57
Figura 35: Disco híbrido T para polimento de pedras naturais com grão 60, 120, 200 e 400, respectivamente.[49]	58
Figura 36: Percentagem média de formaldeído nos produtos estudados e respetivo desvio padrão, com indicação do limite máximo de formaldeído permitido na legislação.	59
Figura 37: Termograma à taxa de aquecimento de 10 °C/min. da amostra de substrato 4 original (a) e amplificação da zona correspondente à reação de cura (b).....	62
Figura 38: Curvas de DSC obtidas à taxa de aquecimento de 10 °C/min. (a)- Análise I, (b)- Amplificação da zona correspondente à reação de cura da amostra I, (c)- Análise II, (d)- Amplificação da zona correspondente à reação de cura da amostra II, (e)- Análise III e (f)- Amplificação da zona correspondente à reação de cura da amostra III.	63
Figura 39: Termograma obtido à taxa de aquecimento de 10 °C/min. da amostra IV (a) e amplificação da zona correspondente à reação de cura (b).....	64
Figura 40: Resumo das concentrações de formaldeído (mg/kg) obtidas para a amostra de substrato 4 após cura com diferentes condições de análise.....	66
Figura 41: Percentagem de formaldeído em cada disco Híbrido T depois da amostra de substrato 4 ser submetida às diferentes curas. (a)- Percentagem de formaldeído no disco Híbrido T 60, (b)- Percentagem de formaldeído no disco Híbrido T 120, (c)- Percentagem de formaldeído no disco Híbrido T 200 e (d)- Percentagem de formaldeído no disco Híbrido T 400.	67

Índice de tabelas

Tabela 1: Equipamento utilizado e a respectiva incerteza e marca.	28
Tabela 2: Reagentes utilizados na extração e quantificação do formaldeído.	29
Tabela 3: Diferentes ensaios realizados para a extração de formaldeído das resinas com etanol.	33
Tabela 4: Diferentes ensaios realizados para a extração de formaldeído das resinas com água.	33
Tabela 5: Concentração das soluções padrão de formaldeído utilizadas na quantificação pelo método do floroglucinol.	34
Tabela 6: Concentração das soluções padrão de formaldeído utilizadas na quantificação pelo método de Nash.	35
Tabela 7: Exemplos de valores de viscosidade medidos para três resinas e respectivos valores de referência.	39
Tabela 8: Dados relativos à medição da massa de dois tipos de substrato.	41
Tabela 9: Dados relativos à medição da espessura de dois tipos de substrato.	41
Tabela 10: Exemplo de resultados obtidos para a absorvância a 412 nm das soluções padrão de formaldeído após reação com reagente Nash.	48
Tabela 11: Equações das diferentes retas de calibração obtidas para quantificação de formaldeído pelo método de Nash, respectivo coeficiente de correlação (r), erro padrão, limite de detecção (LDD) e de quantificação (LDQ).	49
Tabela 12: Concentração de formaldeído em ppm e mg/kg presente nas amostras de resina base, obtidas pelo método de Nash.	51
Tabela 13: Concentração de formaldeído em ppm e mg/kg presente nas amostras de resina analisadas, obtidas pelo método de Nash.	52
Tabela 14: Concentração de formaldeído em ppm e mg/kg presente nas amostras de substrato analisadas, obtidas pelo método de Nash.	53
Tabela 15: Concentrações de formaldeído na amostra de substrato 4 após a cura no forno a diferentes condições de temperatura e velocidade.	60
Tabela 16: Concentração de formaldeído na amostra de substrato 4 após a cura no forno a diferentes condições de temperatura e velocidade.	65

Lista de abreviaturas

Abs- Absorvância

CBN- Nitreto cúbico de boro (do inglês *Cubic Boron Nitride*)

CV- Coeficiente de variação

DDL- 3,5-Diacetil-1,4-dihidrolutidino

DNPH- 2,4-Dinitrofenilhidrazina

DSC- Calorimetria diferencial de varrimento (do inglês *Differential scanning calorimetry*)

ECHA- Agência Europeia dos Produtos Químicos (do inglês *European Chemicals Agency*)

EPA- Agência de Proteção Ambiental (do inglês *Environmental Protection Agency*)

EU- União Europeia (do inglês *European Union*)

HMTA- Hexametilenotetramina

HPLC- Cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês *High performance liquid chromatography*)

IARC- Agência Internacional de Pesquisa em Cancro (do inglês *International Agency for Research on Cancer*)

ISO- Organização Internacional de Normalização (do inglês *International Organization for Standardization*)

LDD- Limite de detecção

LDQ- Limite de quantificação

REACH- Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de Substâncias Químicas (do inglês *Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*)

UV- Ultravioleta

UV-Vis- Ultravioleta-Visível

1. Introdução

Os materiais abrasivos são uma ferramenta usada principalmente para polimento e desbaste de variados materiais, tendo uma grande importância em diversos setores da indústria. São essencialmente constituídos por grãos, responsáveis pelo desbaste do material de trabalho, por uma matriz, que tem o papel de fixar estes grãos a um substrato e por poros que removem os resíduos.

As resinas fenólicas são um dos materiais mais usados como matriz na indústria abrasiva, apresentando diversas vantagens como a excelente resistência mecânica e térmica, boa durabilidade e estabilidade química. Estas resinas são produzidas através da reação química entre o fenol e o formaldeído e podem ser divididas em resinas *novolac* ou *resol*. Uma das desvantagens associadas a estas resinas é a emissão de formaldeído livre, que pode ser prejudicial para a saúde humana.

A KGS Diamond é uma empresa líder mundial na fabricação de abrasivos diamantados flexíveis e tecidos metalizados. Foi fundada na Suíça em 1906, fabricando abrasivos desde 1952. O grupo KGS está presente em mais de 15 países, em 4 continentes, com 21 escritórios de vendas e distribuição na Europa, América do Norte, Médio Oriente, Singapura, Índia, China e Austrália, bem como seis unidades de fabrico, localizadas na Suíça, Holanda, Hungria, Portugal, Emirados Árabes Unidos e Índia.

O centro de produção em Portugal, está situado no Parque Empresarial de Lanheses, e foi fundado em 2008. Esta unidade de fabrico está especializada em abrasivos diamantados e convencionais, com base em tecnologias de resinas líquidas.

A KGS é uma empresa que tem vindo continuamente a trazer inovações para o mundo dos abrasivos, solicitando regularmente diversas patentes. O controlo de tecnologias complexas, como metalização de tecidos, galvanoplastia, sinterização de liga de metal e resina, experiência em resina moldada, revestimento por pulverização e tecnologias de abrasivos revestidos padrão permitem inovações tecnológicas verdadeiramente únicas.

O objetivo desta dissertação foi a realização da análise e quantificação de formaldeído nas ferramentas diamantadas e posterior desenvolvimento de uma solução para diminuir a concentração ou eliminar este composto.

Assim, o estágio foi realizado no Departamento de Investigação e Desenvolvimento da empresa, onde as principais tarefas incluíam a preparação dos materiais em estudo, a extração do formaldeído

1. Introdução

das amostras, a sua análise quantitativa e a procura de novos métodos para a diminuição da concentração deste composto nos produtos abrasivos.

2. Fundamentos teóricos

2.1. Materiais abrasivos

Os produtos abrasivos são ferramentas muito utilizadas em diversas áreas e têm um papel vital no fabrico e transformação de diversos produtos. Estes produtos são capazes de polir uma variedade de materiais que vão desde metais a materiais orgânicos e inorgânicos. Nestes produtos, o abrasivo entra em contato com um material estático e desbasta a sua superfície.[1] O uso dos abrasivos tem uma enorme importância na indústria devido ao seu uso em diversas aplicações, sendo de salientar o facto de os abrasivos geralmente serem usados em alguma fase da produção de uma grande percentagem dos materiais que usamos no quotidiano, por exemplo com o objetivo de os polir. [2] O desgaste da superfície pode ser definido como o dano provocado por partículas duras que são movidas contra uma superfície sólida, o que geralmente envolve uma perda progressiva de material devido ao contacto entre as superfícies. É de salientar que o principal requerimento dos abrasivos é que este tem de ser mais duro do que o material em que vai ser utilizado. Sabe-se que existem 5 tipos de desgaste: abrasão, adesão, cavitação, corrosão e erosão. [3]

Quando se comparam com os materiais de corte, os abrasivos produzem muito mais calor durante o seu uso, porque a força utilizada, nomeadamente a força ficcional e de deformação, é maior, bem como a velocidade de rotação, levando assim a uma maior produção de calor. É assim de extrema importância que as propriedades dos materiais abrasivos sejam mantidas intactas, apesar do aumento da temperatura.[1] Os abrasivos podem ser obtidos naturalmente ou produzidos sinteticamente e alguns dos abrasivos mais usados são o óxido de alumínio, o carboneto de silício, o zircónio e os super abrasivos, no qual estão incluídos o diamante e o nitreto cúbico de boro (CBN).[4] A maioria dos abrasivos convencionais utilizados na atualidade são materiais sintéticos obtidos a partir ou do óxido de alumínio ou do carboneto de silício.[2]

Na **Figura 1**, está representado um esquema da constituição de uma ferramenta abrasiva. Estas são constituídas por muitos grãos pequenos, que à medida que a ferramenta é movida, atuam como arestas de corte no material, removendo pequenas lascas ao longo do processo. É esta propriedade que confere eficiência ao produto abrasivo, tornando-o adequado para polimento grosseiro ou fino. O tipo de grão a utilizar deve ser determinado tendo em conta parâmetros como por exemplo a natureza e a dureza do material de trabalho. Os produtos abrasivos são ainda constituídos por uma matriz, para fixar os grãos

2. Fundamentos teóricos

e por poros para remover os resíduos. Os materiais normalmente utilizados como matriz podem ser de origem metálica, vitrocerâmica, ou à base de resinas, que é o material que apresenta a melhor flexibilidade e segurança durante o uso. [5]

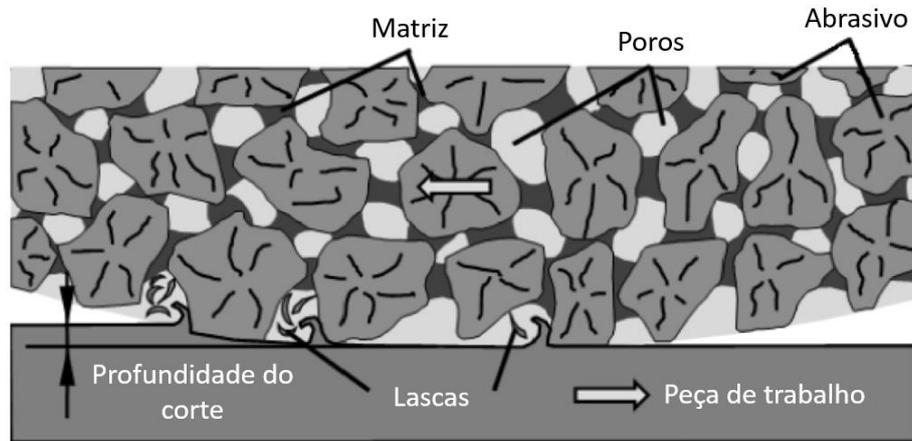


Figura 1: Esquema da constituição de uma ferramenta abrasiva. Adaptado de [6].

Os polímeros obtidos a partir das resinas fenólicas são os mais usados como matrizes à base de resinas na indústria dos abrasivos. Também podem ser utilizados polímeros obtidos a partir de resinas de poliuretano ou epóxi, porém, estas apesar de serem mais flexíveis do que as resinas fenólicas, apenas podem ser utilizadas em certas aplicações, pois possuem uma resistência térmica baixa. Assim as resinas fenólicas são amplamente usadas como matriz em materiais abrasivos devido às suas excelentes propriedades, nomeadamente uma alta resistência térmica, fornecerem uma boa adesão ao grão, pela facilidade de moldar e baixo custo, comparando com outras resinas.

Os produtos abrasivos podem ser divididos em 2 tipos: abrasivos aglomerados e abrasivos revestidos. Apesar de ambos utilizarem resina fenólica como matriz, esta difere na estrutura e tipo. Os abrasivos aglomerados são constituídos por 3 partes, o grão, a matriz e os poros, sendo que um abrasivo deste tipo geralmente tem 50% de abrasivo, 10% de matriz e 40% de porosidade. Já os abrasivos revestidos são constituídos por grãos “colados” pela resina num material de apoio, denominado também como substrato, que geralmente é papel, fibra vulcanizada ou tecido, tal como representado na **Figura 2**. O material de suporte serve como base sobre o qual uma matriz conhecida como revestimento base, é aplicada para ancorar uma única camada de abrasivo. Este substrato fornece ainda estabilidade e aderência ao produto abrasivo. Uma segunda camada de matriz conhecida como revestimento de grão é aplicada para manter os abrasivos fortemente ligados ao material de apoio. Os abrasivos revestidos,

são constituídos apenas por uma camada de grão, que nunca é substituída, ao contrário do que acontece nos abrasivos aglomerados, onde os grãos vão sendo renovados durante o desgaste.[1, 5]

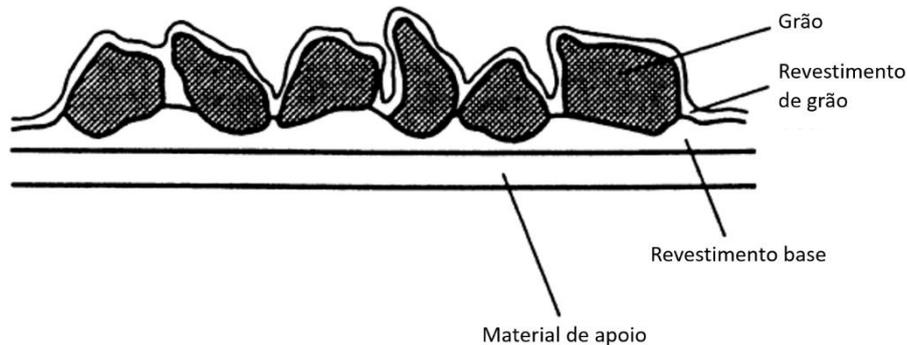


Figura 2: Esquema representativo de um abrasivo revestido. Adaptado de [5].

2.1.1. Discos abrasivos

Os discos abrasivos são ferramentas geralmente usadas para cortar, aparar, rebarbar, preparar peças de soldagem e polir superfícies. Os aspectos a ter mais em conta em relação a estas ferramentas são o custo do disco e o seu tempo de vida útil, bem como o tipo e tamanho do disco abrasivo e a matriz do disco. Existem alguns parâmetros para especificar os discos abrasivos, tais como, o tipo de abrasivo utilizado no disco, a dureza e estrutura do disco e o tipo de matriz. Existem os discos que possuem uma estrutura de metal e que usam o diamante como abrasivo e geralmente são usados para cortar cerâmica, mármore e pedra. Também existem os discos que incluem o óxido de alumínio ou o carboneto de silício como grão e normalmente são usados para cortar metais.[7, 8]

2.1.2. Grão

A principal função do grão num disco abrasivo é desbastar o material de trabalho. Os grãos normalmente são inorgânicos e têm uma excelente dureza e as suas características definem as propriedades da ferramenta. Para um processo de polimento uniforme e previsível, os grãos abrasivos devem estar isentos de impurezas, devem ter um tamanho controlado e devem estar uniformemente distribuídos dentro da camada abrasiva. Quatro propriedades principais do grão definem a eficiência do processo: dureza, resistência ao calor, tenacidade e friabilidade, que é a capacidade de um abrasivo de fraturar e expor novas superfícies afiadas dentro do mesmo grão. Para além destes parâmetros baseados no desempenho, o tamanho do grão e a forma/morfologia definem o número de arestas de corte ativas

no processo. Além disso, propriedades químicas, térmicas, elétricas e magnéticas são particularmente importantes para o fabrico das ferramentas, sendo de salientar que qualquer interação química entre o grão e o material de trabalho irá afetar o desempenho da abrasão.[7]

Idealmente, o grão deve fraturar e perder partículas relativamente finas e a restante parte do grão deve permanecer afiada e capaz de cortar. Se o grão for muito duro em relação à matriz, então este pode sofrer uma quebra total perdendo eficiência. Por outro lado, se o grão for muito mais fraco do que a matriz ou propenso a um alto desgaste mecânico, térmico ou químico, pode ocorrer um processo denominado “vitrificação”, resultando na criação de planos de desgaste e aumento da temperatura de interface, originado mais fraturas.[9]

Os grãos mais usados são o óxido de alumínio e o carboneto de silício, contudo para uso industrial, o grão é geralmente produzido sinteticamente e raramente é um produto natural. O diamante e o CBN são os grãos que possuem a maior dureza (super abrasivos), porém são fracamente ligados às resinas fenólicas, sendo necessária uma grande área de superfície para tentar contrariar este problema.[10] Normalmente, o diamante é preferível ao CBN, pois é mais duro, no entanto, o diamante tem afinidade química com vários metais, o que pode afetar negativamente o desempenho dos abrasivos. Geralmente os grãos que possuem uma dureza maior têm a tendência para serem mais quebradiços, logo é necessário o uso de uma resina que seja mais flexível. Já nos grãos que possuem uma dureza menor, ou seja, possuem uma maior resistência à rutura, é necessária uma resina que seja mais resistente ao calor. Um tamanho pequeno de grão geralmente causa menor rugosidade superficial, mas também causa maiores forças e conseqüentemente menor vida útil da ferramenta. A forma do grão afeta o número e a forma das arestas de corte.[11] O controlo da forma e das características físicas dos grãos é possível devido à precisão na preparação destes abrasivos sintéticos. Portanto é possível produzir grãos com requisitos de desempenho muito específicos.[12]

2.1.3. Super abrasivos

O diamante é conhecido como o material abrasivo mais duro (**Figura 3**) apresentando uma dureza de 10 na escala de *Mohs* e tanto o diamante natural como o sintético, são usados como material para ferramentas de corte, bem como para desbaste, numa variedade de materiais que inclui semicondutores, materiais macios como o cobre, o alumínio e as suas ligas e também para polímeros.[11]



Figura 3: Grãos de diamante naturais. [13]

Nos materiais abrasivos, os diamantes são aleatoriamente distribuídos e envolvidos pela matriz e durante o uso dos abrasivos, a matriz vai sendo gradualmente desgastada expondo as pontas afiadas do diamante. No entanto, a matriz tem de imobilizar firmemente as partículas de diamante que vão ficando expostas.[14] O diamante apresenta diversas vantagens que o tornam um excelente abrasivo, tais como uma elevada dureza, baixa fricção, alta resistência e condutividade térmica e também a habilidade para formar bordas afiadas. Pode ser obtido de forma natural ou pode ser desenvolvido sinteticamente. Os diamantes começaram a ser produzidos sinteticamente a partir do fim de 1950 e na maioria estes têm um melhor desempenho quando comparados com os encontrados naturalmente. Isto deve-se ao facto de as propriedades do diamante produzido sinteticamente poderem ser altamente controladas e ajustadas para o desempenho pretendido, o que não é possível no diamante obtido naturalmente. Devido ao diamante ser quimicamente inerte, o principal problema com as ferramentas diamantadas é a sua ligação à ferramenta, devido à dificuldade em estabelecer ligação com as resinas e tentar que não se desgaste com muita facilidade.[11] Outra desvantagem associada a este material é que apesar da sua elevada dureza, os diamantes não são adequados para utilizar em materiais ferrosos, devido à ocorrência da grafitização, que vai causar uma diminuição da performance do disco.[2]

O nitreto cúbico de boro (CBN) é um dos abrasivos mais recentes (**Figura 4**), que se encontra incluído no grupo dos super abrasivos devido à sua elevada dureza e condutividade térmica, sendo utilizado maioritariamente em metais ferrosos. O CBN é o segundo material mais duro, ficando apenas atrás do diamante. Ele não é encontrado naturalmente e foi inicialmente sintetizado em 1957, a temperatura e pressão semelhantes às do diamante, ficando disponível comercialmente apenas a partir de 1969. Tal como acontece no diamante, também com o CBN as ligações com as resinas fenólicas são fracas, sendo necessário usar um grão com uma grande área de superfície de forma a tentar contornar este problema.[2, 15]

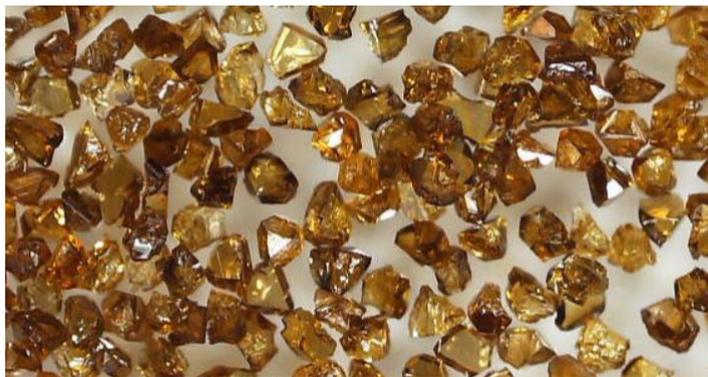


Figura 4: Grãos de CBN. [13]

2.1.4. Carboneto de silício e óxido de alumínio

O carboneto de silício (SiC) foi o primeiro abrasivo sintético a ser desenvolvido e é conhecido por ser um excelente abrasivo, sendo constituído por aproximadamente 60% de sílica. Há mais de 100 anos que é usado em discos abrasivos, devido às suas propriedades mecânicas favoráveis e baixo custo associado. As propriedades chave do SiC são a baixa densidade, baixa expansão térmica, alta condutividade térmica, elevada dureza, alta elasticidade, excelente resistência térmica e o facto de ser quimicamente inerte. O SiC é considerado um dos materiais mais duros, excetuando o diamante e o CBN, apresentando uma dureza na escala de *Mohs* entre 9 e 9,5. Este composto existe em pelo menos 70 formas cristalinas e pode ser reciclado e usado várias vezes.[16] Os dois tipos de SiC mais utilizados para aplicações abrasivas são o “preto” e o “verde” (**Figura 5**). O SiC preto é produzido a partir de material reciclado, incluindo SiC amorfo, sendo que a sua coloração preta vem de impurezas de ferro. O SiC verde é o mais puro, produzido a partir de uma mistura virgem de areia e um subproduto do petróleo. O carboneto de silício tem alguma reatividade com o ferro, tornando o seu uso limitado quando é necessário utilizar materiais deste tipo e tem ainda a desvantagem de ser suscetível à oxidação a altas temperaturas. [15]



Figura 5: Grãos de carboneto de silício pretos (esquerda) e verdes (direita). [17]

2. Fundamentos teóricos

O óxido de alumínio também é um dos abrasivos mais usados, principalmente em metais, vidro e outros materiais. Inicialmente utilizava-se óxido de alumínio natural, mas as suas variações químicas e mecânicas tornavam difícil o controlo dos grãos e por isso a partir do século XX começou a ser utilizado óxido de alumínio sintético, produzido a partir de bauxite.[15] Vários tipos de abrasivos de óxido de alumínio são usados na indústria, incluindo óxido de alumínio branco, óxido de alumínio monocristalino, óxido de alumínio regular, entre outros.[5] Tem uma excelente força e durabilidade, podendo ser reciclado e tem um custo inferior quando comparado com produtos semelhantes. Tem ainda a vantagem de ser quimicamente inerte, possuindo uma dureza na escala de *Mohs* de 9, sendo muitas vezes utilizado como uma alternativa mais económica ao diamante. Os grãos de óxido de alumínio fundido (**Figura 6**) são menos friáveis do que os grãos de carboneto de silício.[15]



Figura 6: Grão de óxido de alumínio castanho.[18]

2.2. Polímeros

Os polímeros são um grupo de moléculas ou macromoléculas, formadas pela combinação de muitas moléculas menores, denominadas de monómeros.[10] Este grande grupo de moléculas pode ser linear, ligeiramente ramificado ou altamente interligado. O tamanho dos polímeros tanto pode ser definido pela sua massa ou pelo número de unidades que são repetidas, sendo este chamado de grau de polimerização. A maioria dos polímeros são de natureza orgânica, baseados em compostos covalentes de carbono e outros compostos que têm a habilidade de formar ligações covalentes, tais como o hidrogénio, oxigénio, fósforo, entre outros.

Existem vários métodos para classificar os polímeros, sendo um deles baseado na sua resposta ao tratamento térmico.[19] Polímeros termofixos têm a característica de serem bastante resistentes à temperatura, não sendo degradados nem facilmente dissolvidos, o que os torna polímeros mais duráveis

2. Fundamentos teóricos

e rígidos. No entanto, eles são caros e têm uma produção moderada e a partir de uma certa temperatura decompõem-se irreversivelmente. A resina produzida com polímeros termofixos é caracterizada pelas suas propriedades únicas, pois não pode ser modificada na cura devido à formação de ligações altamente cruzadas. A cura refere-se ao endurecimento do material polimérico por reticulação, podendo ser por calor, aditivos químicos ou luz ultravioleta (UV). Existe uma grande variedade deste tipo de resinas, tais como a resina de fenol formaldeído, poliuretano, epóxi, entre outras.[10] Os polímeros termoplásticos têm a capacidade de poderem ser amolecidos ou totalmente derretidos e modificados após o aquecimento, tendo a capacidade de quando arrefecidos, voltar ao formato químico original. Uma vantagem destes polímeros é o seu baixo custo de matérias-primas e de fabrico.[20] Estes polímeros possuem um baixo número de ligações cruzadas, sendo facilmente dissolvidos em solventes.

Outro sistema de classificação, que foi inicialmente sugerido em 1929, baseia-se na natureza das reações químicas que ocorrem durante a polimerização. Podem assim ser classificados em polímeros de condensação, em que a reação normalmente é acompanhada pela perda de uma molécula pequena, geralmente a água, ou por polímeros de adição, em que os polímeros são formados pela adição de um monómero insaturado. Mais tarde, este sistema foi ligeiramente modificado, passando-se a denominar de reação por etapas e reação em cadeia, respetivamente.

A reação de polimerização por etapas geralmente ocorre pela reação de condensação de monómeros funcionais. Para obter produtos com elevada massa molecular são usados reagentes bifuncionais, para controlar a reação são usados compostos monofuncionais e para dar origem a polímeros ramificados são usadas espécies trifuncionais. Os monómeros envolvidos na polimerização devem ter pelo menos dois locais de ligação. Assim, o grupo funcional de um monómero vai reagir com o de outro monómero para formar um dímero, este dímero reage com outro monómero formando um trímero, etc. Estas reações consecutivas vão dar origem inicialmente a um oligómero, um material de peso molecular intermédio, e eventualmente a um polímero.[21]

As reações de polimerização em cadeia normalmente começam com a geração química de centros reativos em monómeros selecionados, que vão reagir com outros monómeros, no entanto isto não elimina o centro reativo, permitindo a adição sequencial de um grande número de monómeros que vão formando o polímero, aumentando conseqüentemente a sua massa molar. A polimerização em cadeia está dividida em 3 fases, iniciação, propagação e terminação, sendo rara a formação de intermediários.[19]

2. Fundamentos teóricos

Nas reações que dão origem a polímeros termofixos, pelo menos uma das moléculas é trifuncional ou polifuncional, permitindo a ligação a pelo menos três outras moléculas, dando origem a estruturas moleculares reticuladas. Se houvesse apenas espécies bifuncionais, obteríamos macromoléculas lineares, como ocorre com os termoplásticos.

Na **Figura 7**, estão representados exemplos de reações químicas que envolvem a cura de resinas. No primeiro exemplo de reação química descrito na figura está envolvido o formaldeído, que é muito lábil e, portanto, um agente de reticulação eficaz.[21]

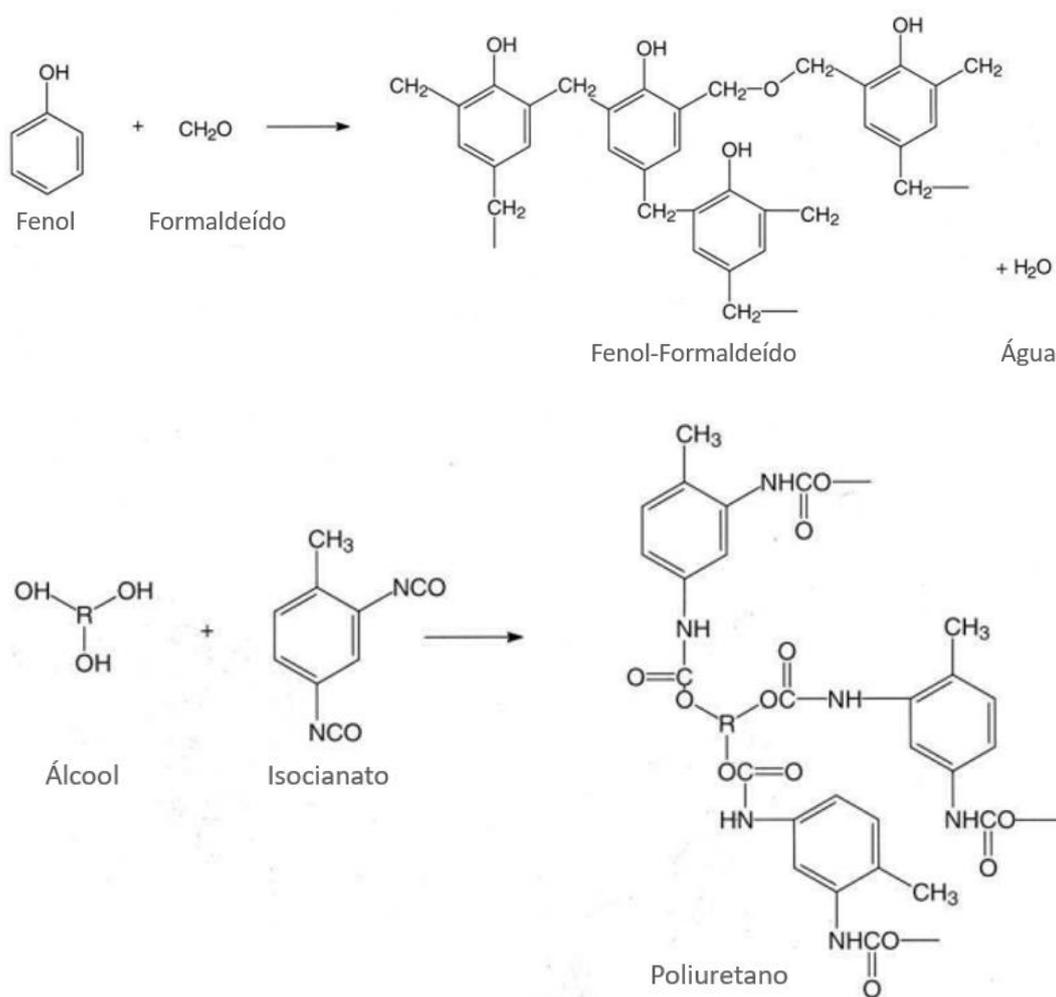


Figura 7: Exemplos de reações ocorridas no processo de cura de resinas termofixas. [21]

2.3. Resinas fenólicas

Um composto polimérico obtido pela policondensação de um composto fenólico com um composto aldeídico, em condições ácidas ou básicas refere-se geralmente a uma resina sintetizada a partir do fenol e do formaldeído e é denominada resina fenol-formaldeído ou resina fenólica.[22] As resinas fenólicas foram as primeiras resinas totalmente sintéticas e ganharam um maior destaque por causa da sua maior resistência ao calor.[1] O fenol (C_6H_6O) é um composto aromático que possui um grupo hidroxilo e que se encontra na forma de um sólido incolor, podendo ser obtido de forma natural ou produzido sinteticamente. O formaldeído (HCHO) é um aldeído extremamente reativo que continua a ser o aldeído preferido para a preparação de resinas fenólicas reagindo com o fenol. É geralmente utilizado como uma solução aquosa entre 37 e 50%, e é o único material aldeídico que é usado para a produção industrial de resinas fenólicas. Cerca de 98% do formaldeído produzido ou importado na Europa é usado como intermediário para a produção de resinas baseadas em formaldeído. [1]

Estas resinas sintéticas, de acordo com a proporção escolhida dos componentes da reação, do pH do meio e do tipo de catalisador usado, podem ser denominadas resinas *novolac* ou *resol*. [1, 22] Outras diferenças entre estas duas resinas são o facto de a resina *novolac* ter um tempo de vida superior, ser termodinamicamente mais estável e poder ser modificada mais facilmente, sendo, porém, necessário a adição de um agente de cura, o que não acontece na resina *resol*. [23]

Existe uma situação de risco associada à preparação industrial das resinas fenólicas, uma vez que a reação do fenol com o formaldeído é altamente exotérmica, havendo por isso uma grande libertação de calor. Existem alguns derivados do fenol que podem ser usados para a síntese das resinas fenólicas, tais como bisfenol A e B, cresol, xilenol e resorcinol (**Figura 8**). Os derivados de formaldeído que podem ser utilizados incluem compostos como o paraformaldeído, butiraldeído, acetaldeído e glioxal (**Figura 9**).[24]

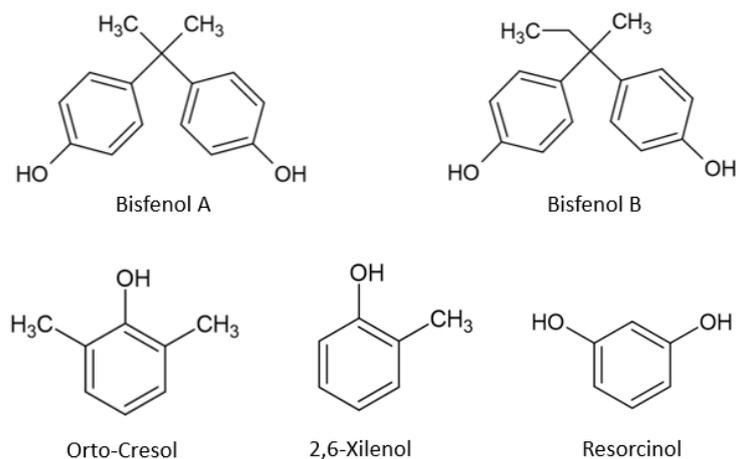


Figura 8: Exemplos de compostos derivados do fenol.

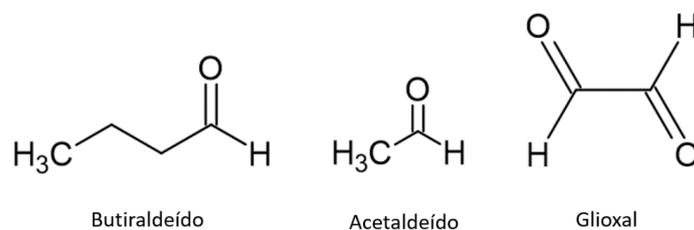


Figura 9: Exemplos de compostos derivados de formaldeído.

Este tipo de resinas tem certas vantagens quando comparadas com outras resinas, tais como as suas excelentes propriedades adesivas, elevada rigidez, excelente estabilidade a altas temperaturas, boa durabilidade, estabilidade química, baixo custo de produção, entre outras.[10] Algumas das desvantagens destas resinas são a alta fragilidade, forte odor e encolhimento durante a cura, e dificuldade de reciclagem do material, sendo necessário fazer algumas modificações de forma a melhorar o desempenho. Algumas das modificações que têm sido realizadas incluem medidas para diminuir a sua fragilidade, aumentar a resistência a temperaturas elevadas e reduzir a emissão de formaldeído.[22]

2.3.1. História

Os materiais de formaldeído-fenol foram descobertos em 1872 pelo químico alemão *Adolph Von Baeyer* com a reação do resorcinol e do metilal. As tentativas iniciais de polimerizar os monómeros levaram a problemas devido à formação de espuma na presença do formaldeído. Uma das principais inovações introduzidas pelo químico belga *Leo Baekeland* foi o uso de pressão para eliminar a espuma.

A resina assim obtida foi denominada de *Baekelite* e descrita como “*valiosa para isolamento elétrico onde uma alta tensão corrente é usada para reduzir a tendência de queimar sob sobrecarga*”. [25] A primeira aplicação que surgiu para este tipo de resina foi em 1900, como um isolante térmico e possível substituto da madeira. [26] Em 1907, *Baekeland* obteve a primeira patente para materiais preparados com fenol e formaldeído e em 1910 criou duas empresas e começou a venda de duas resinas, nomeadamente a resina *novolac* e *resol*. Nos anos seguintes e com o contínuo avanço da tecnologia, este tipo de resinas foi aperfeiçoado, de forma a poder ser usado nas mais variadas aplicações. [19]

2.3.2. Resina *novolac*

As resinas *novolac* são sintetizadas em condições ácidas e possuem um rácio de fenol:formaldeído de 1:0,8. Esta resina comporta-se como um termoplástico antes da formação das ligações cruzadas. Nesta fase todas as cadeias terminam com fenol, e para iniciar a cura e a reticulação é necessário aumentar a temperatura e um excesso de formaldeído, que normalmente está na forma de hexametilenoctetramina (HMTA), composto que é estável à temperatura ambiente, mas que se decompõe em formaldeído e amónia a temperaturas elevadas, originando uma estrutura de *novolac* altamente reticulada. [22] Um esquema desta reação está representado na **Figura 10**.

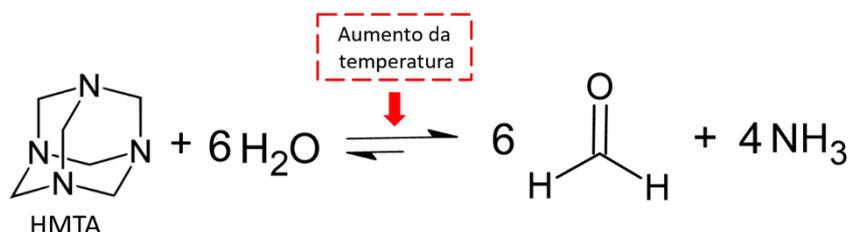


Figura 10: Esquema da reação de decomposição do composto HMTA. [27]

Como a resina *novolac* é um material rígido devido às extensas ligações de hidrogénio entre os grupos hidroxilo e metileno, tornando-se maleável apenas acima dos 140°C, é muitas vezes necessário adicionar um plastificante de forma a quebrar as ligações de hidrogénio e facilitar a reação de cura, permitindo a adição de HMTA. [23] O mecanismo de cura envolve também intermediários de benzoxazina que são transformados em benzilaminas e outros materiais como amidas/imidas, iminas, metilfenol, benzaldeído, entre outros. [1] A reação que ocorre a pH ácido envolve a protonação do formaldeído hidratado seguida pela substituição eletrofílica nas posições *orto* e *para* do fenol. A baixas temperaturas ocorre a adição de formaldeído ao fenol e forma-se hidroximetilfenol. Quando é aumentada a temperatura

2. Fundamentos teóricos

ocorre a reação de condensação entre o hidroximetilfenol e o fenol originando o pré-polímero e consequentemente a resina desejada, e água como sub-produto.[23] Na **Figura 11**, encontra-se representado o esquema da reação.

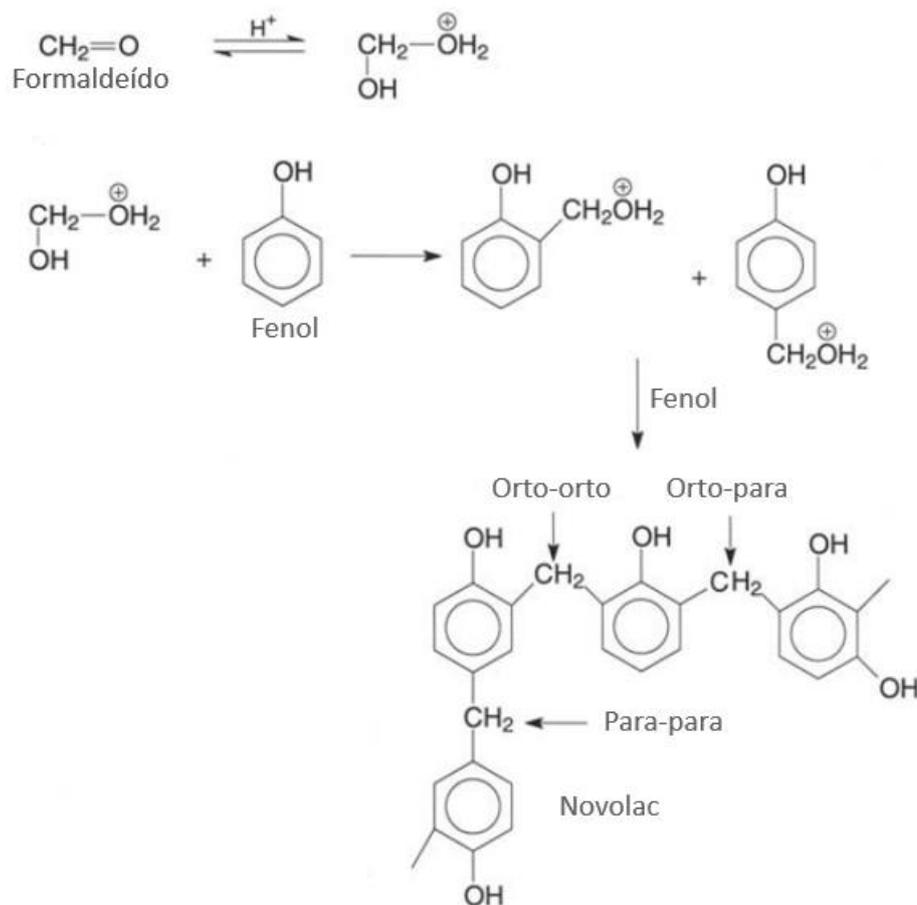


Figura 11: Esquema da reação da síntese das resinas *novolac*. [23]

As resinas fenólicas *novolac* são cadeias lineares que são compostas principalmente por unidades de metileno e unidades fenólicas hidroxiladas, não existindo ligações éter nem hidroximetilo.[28] Os catalisadores ácidos mais utilizados na preparação destas resinas incluem ácidos minerais fortes, tais como o ácido sulfúrico, o ácido fosfórico e o ácido clorídrico. Também podem ser utilizados catalisadores de sais orgânicos ou inorgânicos, tais como o acetato de zinco ou o borato de zinco.[24] Estas resinas apresentam uma percentagem de fenol livre quase nula, contudo isso implica concentrações de formaldeído superiores a 20%, sendo necessário a adição de um agente que elimine o formaldeído em excesso.

Tal como já foi dito, o processo de produção desta resina começa com o aumento da temperatura da mistura que contém as matérias-primas e o catalisador, geralmente até 100°C, sendo sempre necessário existir um controlo da temperatura, de forma a prevenir acidentes. O pH deve ser suficientemente baixo para favorecer a reação exotérmica e quanto mais baixo for, mais rápida vai ser a reação de condensação. De seguida é adicionado formaldeído de forma gradual e a reação continua até este ser completamente consumido. A água que foi gerada pela condensação do fenol e do formaldeído tem de ser removida utilizando um tanque de destilação. Depois da desidratação, o excesso de fenol presente é removido.[24, 26] O método mais utilizado para a remoção do fenol é a destilação sob vácuo. Este composto é recolhido para um tanque de destilação, onde pode vir a ser recuperado e reciclado.[1]

2.3.3. Resina *resol*

A produção das resinas *resol* é realizada em condições alcalinas, adicionando-se para isso normalmente hidróxido de sódio. Utiliza um rácio de formaldeído:fenol superior a 1, normalmente 1 a 3 moles de formaldeído para 1 mol de fenol e não precisam da adição de nenhum agente de reticulação para ocorrer a cura.[22, 24] As resinas *resol* podem ser fluidas, firmes ou estar na forma de solução e são estáveis à temperatura ambiente. Quando estão totalmente curadas são compostas predominantemente por estruturas de anel fenólico com pontes de metileno e alguns grupos hidroximetilo e éter metileno (**Figura 12**).[1] Estas resinas não necessitam da adição de um agente de reticulação, assim, quando ocorre a cura térmica, o peso molecular aumenta, devido à formação de ligações cruzadas entre as moléculas da resina, originando um gel intermediário que é insolúvel no solvente e à medida que este evapora, a cura continua até à formação de uma estrutura altamente reticulada.[23] Ou seja, é apenas necessário aumentar a temperatura do sistema, normalmente entre os 130 a 200°C, para iniciar a cura desta resina. Isto acontece porque existem grupos hidroximetilados ligados ao anel.[26]

O esquema da reação para a preparação desta resina está representado na **Figura 12**.

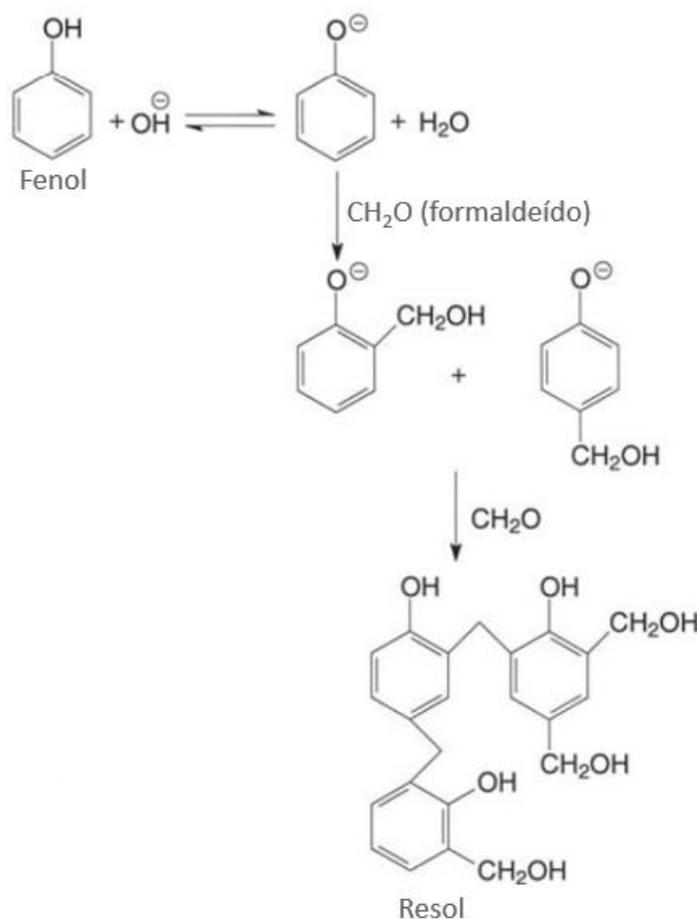


Figura 12: Esquema da reação da síntese das resina *resol*. [23]

Na síntese das resinas *resol*, inicialmente o fenol vai reagir com o OH^- , o que irá dar origem a um intermediário, que reage com o formaldeído segundo uma reação de adição eletrofílica aromática, formando hidroximetilfenol, que geralmente não é encontrado quando se produz resina *novolac*, mas é encontrado na produção de resina *resol*. De seguida, este composto e o fenol podem reagir entre eles segundo uma reação de condensação um com o outro. Quando adicionamos um excesso de formaldeído, duas posições *orto* e uma posição *para* do fenol podem ser substituídas por grupos hidroximetilo permitindo que ocorram duas reações de condensação, resultando numa estrutura reticulada de maior massa molecular.

A condensação entre dois grupos hidroximetilo origina um éter ($\text{RCH}_2\text{OCH}_2\text{R}'$) e a reação de um grupo hidroximetilo com um átomo de hidrogénio *orto* ou *para* do fenol forma uma ponte de metileno. [28] A percentagem típica de formaldeído livre nesta resina está entre os 0,1 e 15% e a percentagem de fenol livre entre 0,1 e 20%. [24]

De forma geral, os passos para a produção destas resinas são:

1. Dosagem das matérias-primas
2. Aquecimento de forma a atingir a temperatura de condensação
3. Condensação até atingir os parâmetros desejados
4. Destilação do excesso de água (se necessário)
5. Arrefecimento
6. Ajuste dos parâmetros finais
7. Filtração da resina

Ao longo do processo de produção da resina, existem algumas propriedades que necessitam de ser testadas em intervalos regulares, de forma a saber o progresso da reação. Estas propriedades normalmente são o pH, a viscosidade, a tolerância à água e o tempo de gelificação. Estas resinas podem ser também caracterizadas por diversos parâmetros finais que podem variar conforme a aplicação pretendida. Estes parâmetros normalmente são a percentagem de constituintes não-voláteis, a viscosidade, o pH e o teor de formaldeído e fenol livre.[1]

2.3.4. Aplicações das resinas fenólicas

As resinas fenólicas têm sido comercializadas para uma grande variedade de aplicações e utilizadas no desenvolvimento de novos produtos para diferentes propósitos. Tendo em conta as suas propriedades, a aplicação destas resinas pode ser dividida em 3 áreas: indústria do mobiliário, na moldagem de peças e no fabrico de materiais que precisem de isolamento térmico. Elas são também amplamente utilizadas em isolamento acústico, isolamento elétrico e materiais de fricção. Também desempenham um papel muito importante nos sistemas de transporte de bagagem, eletrodomésticos e em componentes de produção de energia. Outros produtos em que estas resinas estão presentes incluem revestimentos em abrasivos, aglutinantes e espumas.[10]

2.4. Fenol

Os fenóis são uma família de compostos aromáticos que possuem um grupo hidroxilo ligado diretamente ao núcleo aromático. Eles diferem dos álcoois porque se comportam como ácidos fracos e dissolvem-se facilmente em hidróxido de sódio aquoso, mas são insolúveis em carbonato de sódio

2. Fundamentos teóricos

aquoso. Fenóis são sólidos incolores com exceção de alguns alquilfenóis líquidos. Além disso, o fenol é facilmente dissolvido em solventes orgânicos polares, mas menos solúvel em hidrocarbonetos alifáticos.[4] Inicialmente o fenol era extraído do alcatrão, mas com a comercialização crescente das resinas fenólicas a partir do século XX foi necessário desenvolver métodos sintéticos da produção deste composto. O primeiro método sintético a ser desenvolvido envolvia a sulfonação e cloração do benzeno. Mais tarde foi desenvolvido o processo *Hock* ou *Cumox*, sendo este usado até à atualidade.[1] Resumidamente, este processo envolve a oxidação em fase líquida do cumeno para hidroperóxido de cumeno, seguido da sua decomposição em fenol e acetona, tal como representado na **Figura 13**. Uma das desvantagens é a produção de acetona como coproduto.[24]

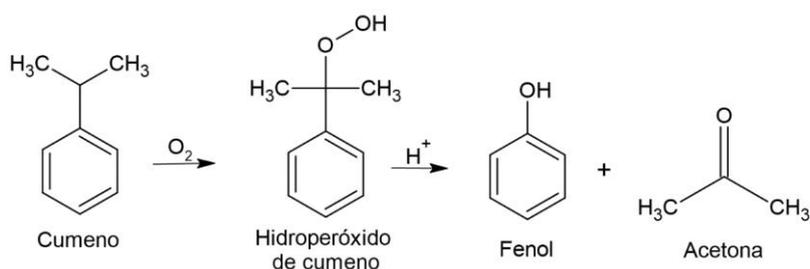


Figura 13: Esquema do processo de *Hock*. Adaptado de [29].

Outro método para produzir fenol é a partir da oxidação direta do benzeno com óxido nitroso (N₂O) desenvolvido pela empresa *Solutia* em cooperação com o Instituto de Catálise de *Boreskov*. As propriedades químicas do fenol são únicas, pois este pode estar envolvido em reações do tipo nucleofílico ou eletrofílico.[1] O fenol é um composto muito tóxico por isso os limites de exposição têm de ser altamente controlados e é necessário o uso de roupa, óculos e luvas de proteção no seu manuseamento.[4] Uma forma de diminuir a libertação de fenol das resinas é aumentar a concentração de formaldeído relativamente ao fenol, todavia isso acarreta outras consequências, tais como tornar a resina mais frágil.[24]

2.5. Formaldeído

O formaldeído (HCHO) é o aldeído mais simples e foi descoberto em 1859 por *Butlerov* e tem sido produzido numa escala comercial desde o século XX. À temperatura ambiente, está na forma de um gás incolor e é extremamente reativo, sendo por isso, geralmente usado na forma de soluções aquosas contendo metanol, conhecidas como formalina.[1] Uma desvantagem é que as soluções

2. Fundamentos teóricos

aquosas de formaldeído são instáveis, levando à formação de ácido fórmico e de paraformaldeído dependendo da temperatura, tempo e concentração de íons metálicos. O armazenamento a baixas temperaturas diminui a velocidade de formação de ácido fórmico, mas aumenta a tendência para ocorrer precipitação de paraformaldeído, por isso as soluções de formaldeído são estabilizadas com metanol.

Existem 2 processos para produzir formaldeído aquoso a partir de metanol usando ou um catalisador de prata ou um catalisador óxido metálico, por exemplo o catalisador de ferro e molibdénio.[1] No processo utilizando um catalisador de prata, o metanol é convertido diretamente em formaldeído e hidrogénio a uma temperatura entre 600 e 780°C (**Figura 14**). Alguns subprodutos que se podem formar são o monóxido de carbono, dióxido de carbono, metanoato de metilo e ácido fórmico.

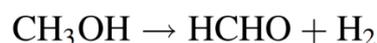
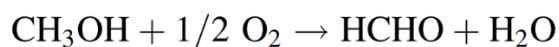


Figura 14: Esquema das reações que ocorrem durante a produção de formaldeído utilizando um catalisador de prata.[1]

Na produção de formaldeído a partir dum catalisador óxido metálico, o metanol é oxidado na presença de um excesso de ar e de um catalisador modificado de óxido de ferro-molibdénio-vanádio a uma temperatura entre 250 e 400°C. Os subprodutos formados são o monóxido de carbono, o éter dimetílico e pequenas quantidades de dióxido de carbono e ácido fórmico.[30]

Nos humanos, o formaldeído é um intermediário metabólico essencial em todas as células e é produzido endogenamente, por desmetilação de compostos *N*-, *O*-e *S*-metilados, sendo um intermediário essencial na biossíntese de purinas, timidina e certos aminoácidos.[31] É formado naturalmente na troposfera durante a oxidação de hidrocarbonetos, que reagem com radicais hidroxilo e ozono, para formar formaldeído e outros aldeídos como intermediários de reações que levam à formação de monóxido e dióxido de carbono, hidrogénio e água. O formaldeído é um dos compostos voláteis formados nos estágios iniciais de decomposição de vegetais no solo e é encontrado naturalmente em pequenas quantidades em frutas e outros alimentos. [30]

2.5.1. Aplicações do formaldeído

Este composto é bastante usado na construção, bem como em diversas indústrias, estando presente em produtos de madeira, resinas, abrasivos, corantes, plásticos, entre outros. É também utilizado como agente antimicrobiano em produtos cosméticos, incluindo sabão, produtos para cabelo, cremes e muitos outros. Pode ainda ser encontrado em produtos de limpeza, tecidos, medicamentos e também é usado como conservante em alguns alimentos. O formaldeído pode ainda ser libertado por fenómenos naturais, como incêndios florestais, bem como por atividades humanas, tais como o fumo do tabaco, combustíveis e lareiras. Sendo assim, o formaldeído é um composto que tanto está presente em ambientes exteriores como interiores, devido ao seu uso abundante. Como tem uma enorme importância económica, isso implica que exista um grande número de pessoas que está em contacto com o formaldeído, não só indivíduos que estão envolvidos no fabrico de produtos que contêm certos níveis de formaldeído, mas também aqueles que utilizam esses produtos (Ex: construção).[32]

A utilização mundial de formaldeído tem vindo a aumentar exponencialmente em consequência do aumento da produção de produtos que o usam como matéria-prima. Devido aos perigos que estão associados com o transporte e armazenamento do formaldeído, geralmente a sua produção costuma ser perto do local de consumo final e por essa razão o comércio internacional deste composto é bastante baixo.[32] Em 2010, 29 milhões de toneladas de formalina foram produzidas globalmente, sendo 23% (6,7 milhões de toneladas) destas produzidas na Europa, sendo o segundo maior produtor a seguir à Ásia (50%). A maior parte do formaldeído produzido na Europa é utilizado para o fabrico de resinas, sendo que 10% do formaldeído produzido é utilizado para a produção de resinas fenólicas. Na **Figura 15** está representado um esquema sobre o consumo de formaldeído em 2015 na Europa. Neste ano, existiam em Portugal dois locais de produção de formaldeído, localizados na Gafanha da Nazaré e em Sines.

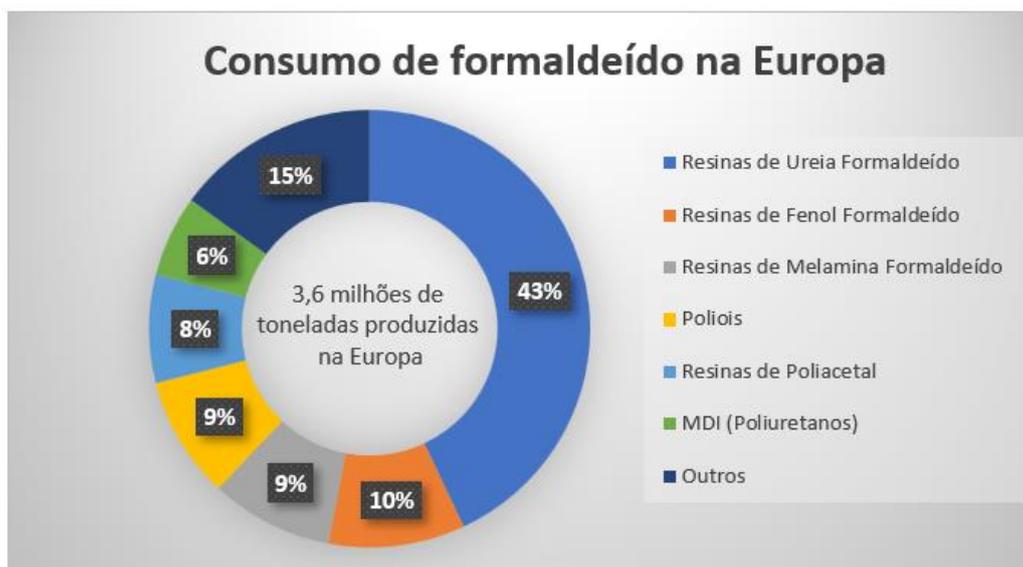


Figura 15: Consumo de formaldeído (100%) na Europa em 2015. Adaptado de [33]

2.5.2. Exposição e perigos do formaldeído para a saúde humana

A exposição ao formaldeído ocorre pela sua inalação no estado gasoso, através do contacto da pele com líquidos que contenham formaldeído e, por vezes, pela ingestão de substâncias onde este está presente. O formaldeído é um composto perigoso que causa irritação nos olhos, no trato respiratório e na pele, quando presente em concentrações entre 0,1-3 ppm, sendo considerado pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) como potencial carcinogénico humano, apesar de não haver, qualquer evidência que o identifique como tal. Por causa da sua reatividade, assim que o formaldeído é inalado, este é imediatamente e quase totalmente absorvido pelas mucosas. Por esta razão, a irritação aguda das mucosas é um dos efeitos adversos mais comuns da exposição ao formaldeído, podendo provocar pele seca, dermatite, olhos lacrimejantes, espirros ou tosse. Uma exposição mais severa pode também provocar condições como o laringoespasma ou edema pulmonar. A sua ingestão em maiores quantidades pode provocar irritação e queimaduras na boca e garganta, úlceras gastrointestinais, dor abdominal, náuseas e diarreia. Uma breve exposição a níveis elevados de formaldeído está relacionada com o aparecimento súbito de sintomas de asma ou ao agravamento da asma preexistente e está provado que a probabilidade de desenvolver esta doença aumenta proporcionalmente com os níveis de formaldeído, especialmente quando excedem 0,08 ppm. A exposição prolongada ao formaldeído pode ser responsável pelo aparecimento de sintomas que incluem dores de cabeça, tonturas, distúrbios no sono e perdas de memória. Várias pesquisas indicam ainda que a exposição prolongada a este composto aumenta a probabilidade de desenvolver dores de cabeça e tonturas em 30 a 60%. [32]

A possibilidade de o formaldeído ser um composto carcinogénico foi estudada em roedores utilizando diferentes meios de transmissão, tais como, inalação, administração oral ou através da pele. Existe evidência suficiente que permite fazer a ligação entre a exposição ao formaldeído e o cancro nasal, nasofaríngeo e leucemia. A Agência Internacional de Pesquisa em Cancro (IARC) classificou o formaldeído como um carcinogénico humano, que pode causar cancro nasofaríngeo em condições de exposição prolongada. [32]

2.5.3. Legislação

De acordo com o regulamento comunitário europeu REACH (Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de Substâncias Químicas), que regula a produção e o uso de substâncias químicas bem como os seus potenciais impactos, o limite de exposição de curto prazo para o formaldeído é de 0,6 ppm e de longo prazo (8 horas) é de 0,3 ppm. [34]

A Agência Europeia dos Produtos Químicos (ECHA) impôs uma concentração máxima de formaldeído e paraformaldeído de 0,1% em produtos tais como detergentes, adesivos e revestimentos, de acordo com a comissão reguladora (EU) 2018/675.[31]

Desde 2014, o formaldeído é caracterizado como um carcinogénico 1B e um agente mutagénico de categoria 2 de acordo com o Regulamento CLP (Regulamento (CE) n.º 1272/2008), o qual estabelece as regras de classificação, embalagem e rotulagem de substâncias e misturas perigosas. A categoria 1B indica que o efeito carcinogénico foi demonstrado em ensaios com animais e é provável para os seres humanos. [35] É classificado, de acordo com a alínea b) do artigo n.º 2 da Diretiva 90/394/CE, relativa à proteção da segurança e da saúde dos trabalhadores contra os riscos profissionais ligados à exposição a agentes químicos no trabalho, como um agente químico perigoso e uma substância carcinogénica e mutagénica. De acordo com a Diretiva 2004/37/CE, as medidas relativas ao formaldeído devem ser revistas periodicamente pelo menos de cinco em cinco anos.

Para o manuseamento de produtos com formaldeído é recomendado utilizar luvas, óculos e vestuário de proteção, bem como o uso de uma máscara apropriada.[34]

2.5.4. Estratégias de diminuição do formaldeído

Devido aos perigos associados ao formaldeído é muitas vezes necessário encontrar formas de diminuir a sua concentração nas resinas. É de salientar que a partir do momento que este composto é incorporado na estrutura das resinas fenólicas, este fica permanentemente ligado ao fenol e nenhum formaldeído será emitido.[1] Porém existe sempre uma percentagem de formaldeído que não se liga ao fenol, ficando este na forma de formaldeído livre. Logo é necessário tentar diminuir a sua concentração para reduzir a exposição humana durante a produção e reduzir a emissão de formaldeído livre durante a cura das resinas. Este pode ser reduzido adicionando um “removedor” de formaldeído, como por exemplo a ureia, porém, esta não pode ser adicionada pelo fabricante, pois nesse caso a mistura torna-se instável para armazenamento por mais de 2 a 3 semanas. Os “removedores” de formaldeído mais usados são compostos químicos que possuem uma amina primária ou secundária, tais como a amónia e melamina, porém a alternativa mais usada e económica é a ureia.[24] A adição de níveis elevados de “removedores” de formaldeído pode acarretar problemas de solubilidade nas resinas fenólicas. [36]

Outra técnica para reduzir a emissão de formaldeído livre é a adição de níveis elevados de catalisadores, porém esta adição não reduz os níveis de formaldeído livre para abaixo de 0,1%. [36]

2.5.5. Métodos de quantificação de formaldeído

A quantificação de formaldeído livre em resinas fenólicas pode ser feita utilizando diversos métodos. O método com hidroxilamina, baseado na norma ISO 11 402, é um dos mais usados e baseia-se na reação do formaldeído com o cloreto de hidroxilamónio para formar uma oxima, que vai ser posteriormente quantificada através de um titulação potenciométrica. Este método, porém, não é suficientemente seletivo, devido à interferência de alguns compostos. Recentemente, têm vindo a ser desenvolvidos métodos para quantificar o formaldeído usando a cromatografia gasosa e líquida, envolvendo derivatização química. Um exemplo deste tipo de análise envolve a formação de derivados do composto 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) e conseqüente análise com recurso à cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Neste tipo de métodos normalmente as interferências são minimizadas, porém para serem realizados, requerem equipamento que geralmente não está disponível nas empresas.[1, 37]

A quantificação do formaldeído utilizando espectrofotometria Ultravioleta-Visível (UV-Vis) é também bastante utilizada, pois estes métodos apresentam vantagens tais como a simplicidade, rapidez e

seletividade. É, porém, necessário utilizar uma reação colorimétrica para detetar este composto, pois não é possível ter sensibilidade suficiente para quantificar o formaldeído diretamente. Alguns exemplos de reações colorimétricas usadas para aldeídos incluem a reação de *Schiff*, que pode ser pouco seletiva para o formaldeído, e a reação com ácido cromotrópico, que utiliza ácido sulfúrico concentrado, o que pode acarretar alguns riscos.[38] Neste trabalho foram utilizados dois métodos para quantificar formaldeído que envolvem uma reação colorimétrica e a análise com um espectrofotómetro UV-Vis.[39]

Na **Figura 16**, estão esquematizados dois dos métodos que podem ser utilizados para quantificar o formaldeído nas amostras seleccionadas, bem como algumas das propriedades que caracterizam cada método. [39, 40]

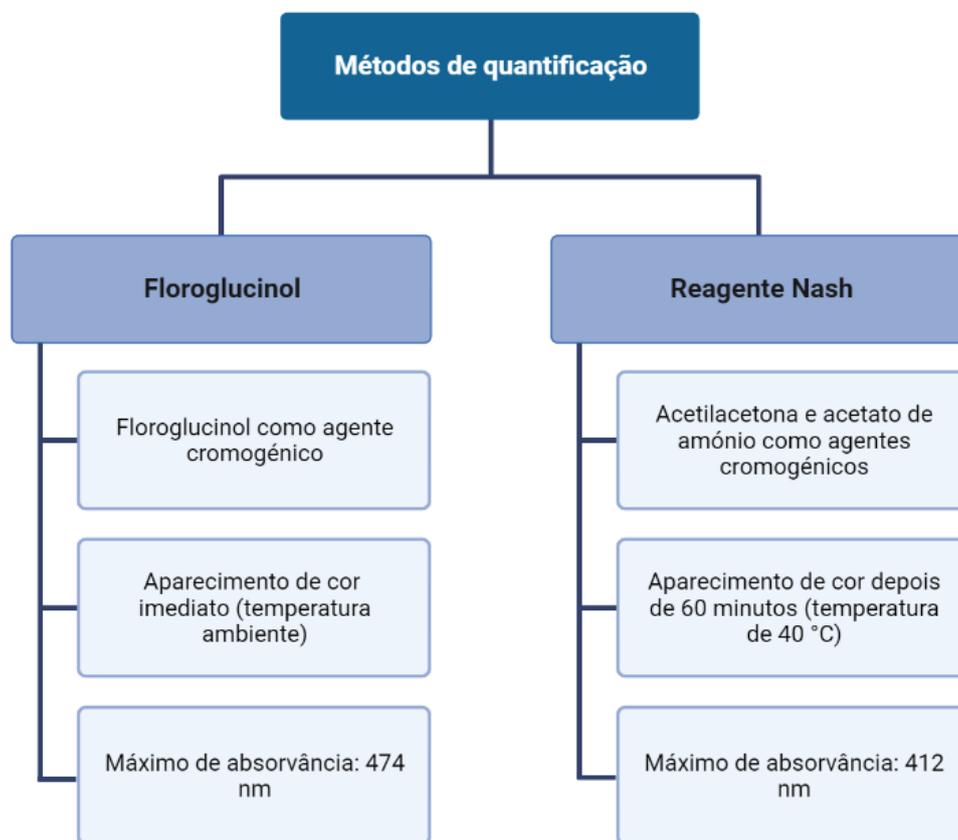


Figura 16: Esquema com informações acerca dos dois métodos utilizados para quantificar o formaldeído.

2.5.5.1. Método de quantificação com floroglucinol

Este método baseia-se na determinação espectrofotométrica do formaldeído presente nas amostras, utilizando o 1,3,5-trihidroxibenzeno (floroglucinol) como agente cromogénico. Este é um

2. Fundamentos teóricos

método colorimétrico que tem boa seletividade e sensibilidade, não sendo necessário o uso de equipamento muito caro ou reagentes perigosos. O floroglucinol vai reagir com uma base forte, neste caso o hidróxido de potássio, formando um reagente de floroglucinol desprotonado roxo que irá reagir com o formaldeído, originando um intermediário laranja e de seguida um produto roxo. O desenvolvimento de cor ocorre imediatamente depois de serem misturados todos os reagentes. Para a determinação do formaldeído, a deteção é feita a 474 nm, devido ao aparecimento do intermediário laranja que possui um máximo de absorvância neste comprimento de onda.[39]

Na **Figura 17** está representado um possível esquema da reação entre o formaldeído e o floroglucinol. Está reportado que o intermediário A corresponde à espécie que apresenta cor laranja, devido à conjugação de quatro ligações duplas e elétrões p de dois átomos de oxigénio. O produto final, representado por B, não tem muita conjugação, logo não foi observada cor. Quando um excesso de formaldeído reage com o floroglucinol, a cor laranja não desaparece gradualmente, isto pode dever se ao facto de a última reação não ocorrer quando o floroglucinol não é suficiente. Contudo, quando o floroglucinol é adicionado em excesso, a cor laranja vai desvanecendo gradualmente, devido à formação do composto B.[41]

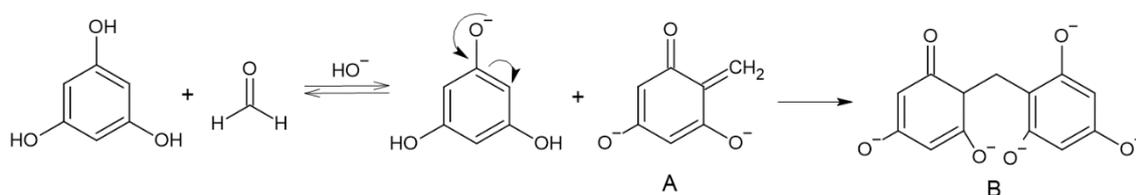


Figura 17: Esquema da reação entre o floroglucinol e o formaldeído. Adaptado de [39].

2.5.5.2. Método de quantificação com reagente *Nash*

Quando o formaldeído reage com a acetilacetona e o sal de amónio, em soluções aproximadamente neutras, desenvolve-se uma cor amarelada devido à formação do composto 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidino (DDL), que tem um máximo de absorção a 412 nm. O esquema da reação da produção deste composto encontra-se representado na **Figura 18**. Esta reação é lenta, sendo necessário cerca de 1 hora para atingir o equilíbrio e a cor resultante estabilizar.[42, 43] Uma cor amarela indica a presença de formaldeído e quando estão presentes grandes quantidades deste composto, a cor desenvolve-se mesmo antes de ocorrer aquecimento.[44] Este método é bastante sensível e específico

2. Fundamentos teóricos

para o formaldeído, pois a acetilacetona não interfere com a detecção deste, mesmo quando está presente em concentrações 1000 vezes superior.[38]

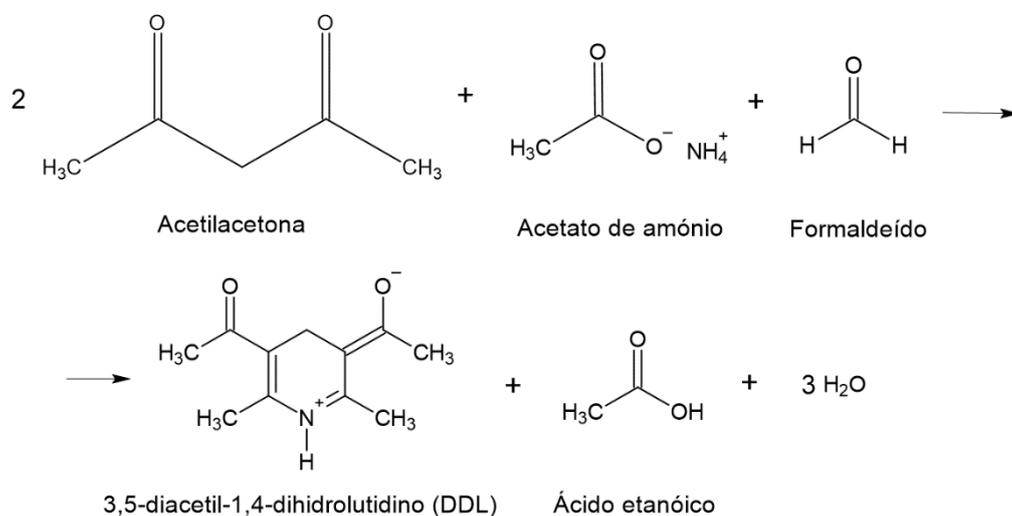


Figura 18: Esquema da reação para a produção de DDL a partir da acetilacetona, acetato de amônio e formaldeído. Adaptado de [45].

Neste método, de forma a confirmar que a absorção obtida para as amostras se deve exclusivamente ao formaldeído, é utilizada dimedona para confirmar que esta não se deve por exemplo a algum agente de coloração extraído ou a algum interferente. A dimedona vai reagir com o formaldeído presente nas amostras e por isso, idealmente, não deveria haver desenvolvimento de cor. Caso haja, isso pode indicar a presença de algum interferente que está a afetar a quantificação de formaldeído. Na **Figura 19** encontra-se esquematizado um possível esquema da reação que ocorre entre a dimedona e o formaldeído.[40]

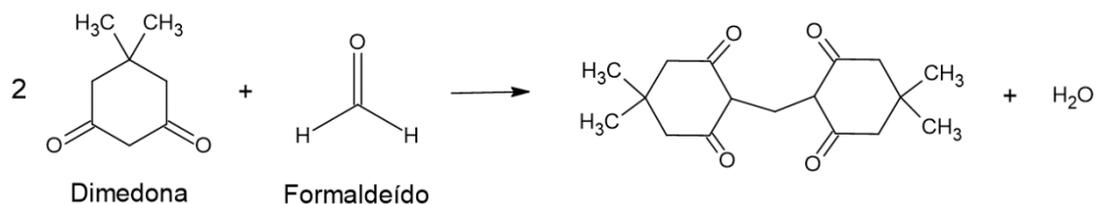


Figura 19: Esquema da reação entre a dimedona e o formaldeído. Adaptado de [46].

3. Parte experimental

3.1. Equipamento e Reagentes

Para efetuar este trabalho foram selecionadas algumas amostras de resina e de produtos abrasivos. Os equipamentos utilizados para a preparação das amostras e extração do formaldeído das mesmas, bem como para a realização do método de quantificação com o floroglucinol e com o reagente Nash, estão representados na **Tabela 1**. Também estão indicados os equipamentos utilizados para o controlo de qualidade dos produtos da empresa.

Tabela 1: Equipamento utilizado e a respetiva incerteza e marca.

Equipamento	Incerteza	Marca
Agitador magnético/Placa de aquecimento	-	Steinberg Systems
Balança analítica	$\pm 0,00001$ g	Kern
Banho-maria	-	Julabo
Bomba a vácuo	-	KNF
DSC	$\pm 0,1$ μ W	Netzsch 214 Polyma
Espectrofotómetro UV-Vis	$\pm 0,001$	Thermo Scientific
Espectrofotómetro UV-Vis	-	Shimadzu UV-2501PC
Microscópio	-	Motic
Viscosímetro	-	Brookfield AMETEK

Os reagentes que foram utilizados ao longo do trabalho experimental bem como as respetivas massas molares, marcas e advertências de perigo e de prudência estão representados na **Tabela 2**.

Tabela 2: Reagentes utilizados na extração e quantificação do formaldeído.

Reagente	Massa molar (g/mol)	Marca	Advertências de perigo	Advertências de prudência
Acetato de amónio (C ₂ H ₇ NO ₂)	77,08	Labkem	Esta substância não é classificada como perigosa de acordo com a Diretiva 67/548/CEE.	
Acetilacetona (C ₅ H ₈ O ₂)	100,1	Alfa Aesar	H226, H302, H311+H331	P210, P280, P302+P352, P304+P340, P308+P311
Ácido acético glacial (C ₂ H ₄ O ₂)	60,05	Labkem	H226, H314	P210, P280, P301+P330+P331, P303+P361+P353, P305+P351+P338, P310
Água destilada (H ₂ O)	18,02	Lunar	Esta substância não é classificada como perigosa de acordo com a Diretiva 67/548/CEE.	
Etanol (C ₂ H ₆ O)	46,07	Fisher Chemical	H225, H319	P210, P233, P305+P351+P338
Floroglucinol (C ₆ H ₆ O ₃)	126,11	Thermo Scientific	H412	P273, P501
Formaldeído (37%) (CH ₂ O)	30,03	Labkem	H301+H311+H331, H314, H317, H335, H351	P301+P330+P331, P303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310
Hidróxido de potássio (KOH)	56,11	Labkem	H290, H302, H314	P301+P330+P331, P5303+P361+P353, P304+P340, P305+P351+P338, P310, P406
Dimedona (C ₆ H ₁₂ O ₂)	140,18	Alfa Aesar	Esta substância não é classificada como perigosa de acordo com a Diretiva 67/548/CEE.	

3.2. Controlo de qualidade das resinas fenólicas e produtos derivados

Para efeitos de controlo de qualidade das resinas fenólicas, bem como dos produtos produzidos a partir destas, foram determinados alguns parâmetros que se encontram descritos de seguida.

3.2.1. Medição da viscosidade

Para a medição da viscosidade das resinas fenólicas foi usado um viscosímetro *Brookfield*, que utiliza o princípio da “viscometria rotacional”. Este encontra-se representado na **Figura 20**.

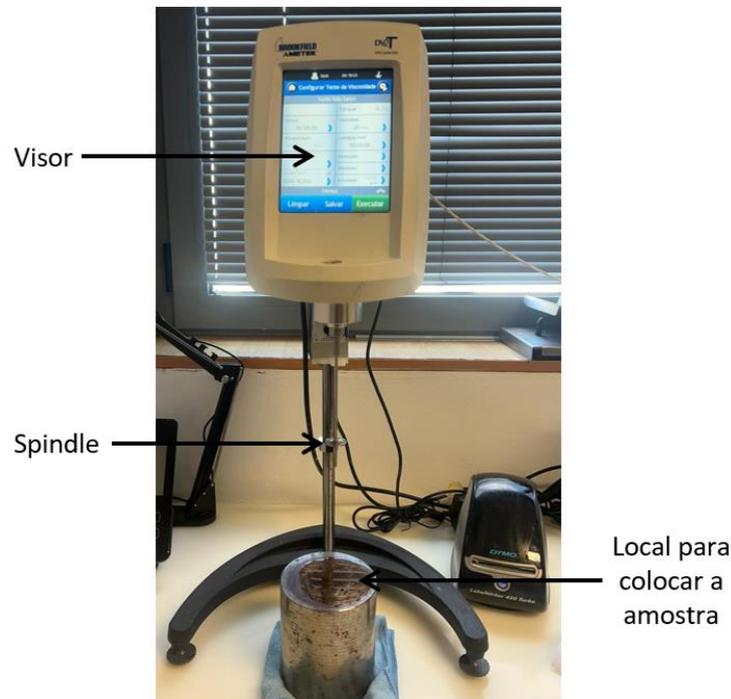


Figura 20: Viscosímetro *Brookfield*.

Para iniciar a medição da viscosidade, as resinas necessitam de estar a uma temperatura de 25 ou 30°C, dependendo do tipo de resina. Assim, inicialmente colocou-se um gobelé com resina no banho-maria até esta atingir a temperatura desejada. Foi necessário proceder à homogeneização da amostra, com o auxílio de uma vareta de vidro, de forma que toda a resina fique à mesma temperatura. Utilizou-se um termómetro, que foi inserido na amostra, para controlar a temperatura e saber quando começar a medição da viscosidade. Assim que se atingiu a temperatura desejada, foi iniciada a medição da viscosidade. Escolheu-se um *spindle*, de acordo com a faixa de viscosidade do produto, sendo este imerso na amostra. Este gira a uma velocidade previamente definida e a resistência exercida pela amostra no *spindle*, que depende da viscosidade, provoca um torque. A medição dura aproximadamente 20 segundos e o resultado é apresentado no visor do viscosímetro, em centipoise (cP ou mPa.s), sendo registado e avaliado.[47]

3.2.2. Microscopia

As técnicas de microscopia são uma ferramenta que também tem vindo a ser utilizada no controlo de qualidade e caracterização das resinas fenólicas e dos seus produtos. Embora nenhuma informação química possa ser obtida diretamente a partir destas técnicas, o microscópio é uma ferramenta muito poderosa para avaliar a ligação entre a resina fenólica e substrato, o tamanho e distribuição dos grãos nos produtos finais, bem como para avaliação do desgaste dos produtos que são sujeitos a testes de performance.[1]

Foram efetuados alguns ensaios para avaliar o tamanho dos grãos abrasivos num produto da empresa com recurso a um microscópio. Foram capturadas algumas fotos e o tamanho dos grãos foi avaliado para garantir a performance ideal do produto.

3.2.3. Controlo de massa e espessura dos substratos

Foi efetuado um controlo de massa a 100 amostras de um tipo de substrato utilizado nos produtos abrasivos, de forma a determinar a massa média, bem como as variações que existem entre as amostras. Foi utilizada a balança analítica e a informação obtida foi posteriormente registada. Para o controlo de espessura, foi utilizado o micrómetro digital (**Figura 21**). Calculou-se o coeficiente de variação (CV) das medições efetuadas, para verificar qual a variabilidade dos resultados.



Figura 21: Micrómetro digital.

3.3. Preparação e extração do formaldeído das amostras

As amostras de resinas a testar foram previamente preparadas. Nas resinas presentes nos discos, procedeu-se à quebra em pedaços pequenos e posterior pulverização recorrendo a um almofariz, obtendo-se um pó do qual foi extraído o formaldeído. O mesmo procedimento foi realizado para as resinas curadas sem a mistura dos restantes componentes presentes no disco. Para a análise do formaldeído nos substratos dos discos, desfez-se o tecido em linhas e estas foram cortadas o mais pequeno possível e armazenadas. Na **Figura 22**, está representado um esquema que inclui os métodos que foram utilizados para a extração de formaldeído das amostras, bem como os métodos com os quais se tentou proceder à quantificação de formaldeído.

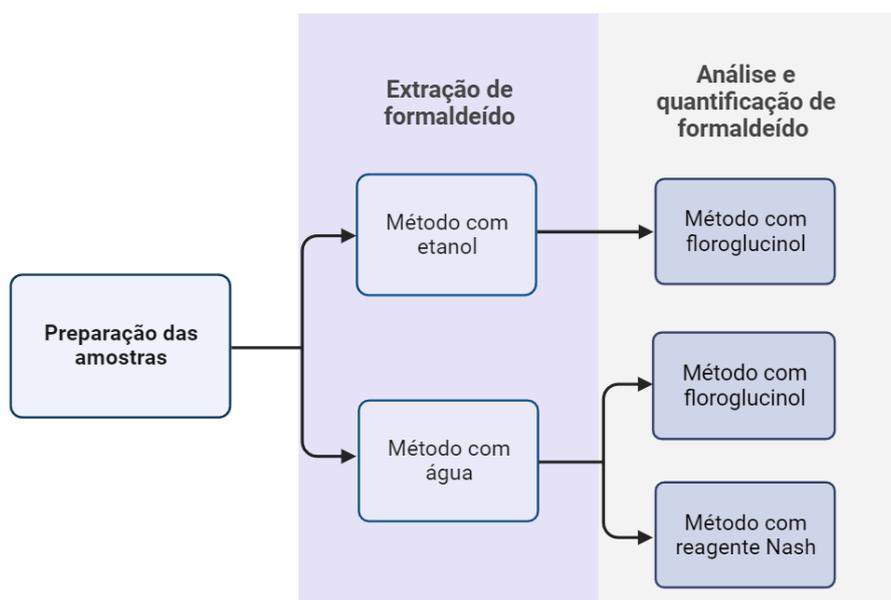


Figura 22: Esquema dos métodos usados para a extração e quantificação do formaldeído das amostras.

Método de extração com etanol

Para este método foram efetuados três ensaios para cada resina ou substrato (**Tabela 3**), com diferentes quantidades de cada amostra (1,0; 2,0 e 3,0 g). As diferentes amostras foram colocadas num gobelé, foram adicionados 33 ml de etanol e a mistura foi suspensa com a ajuda de um agitador magnético durante 50 minutos. Decorrido este tempo, procedeu-se à filtração sob vácuo da suspensão, e recolheu-se a amostra sólida para repetir a extração com etanol durante mais 50 minutos. Os filtrados combinados de cada amostra foram filtrados duas vezes mais e por fim, transferidos para um balão volumétrico de 100 ml, perfazendo-se o volume até à marca com etanol.

Tabela 3: Diferentes ensaios realizados para a extração de formaldeído das resinas com etanol.

Ensaio	Massa de amostra (g)	Volume de etanol (ml)	Tempo de agitação (h)
1	1,00	100,00	2:30
2	2,00	100,00	2:30
3	3,00	100,00	2:30

Método de extração com água

Neste método, colocou-se a amostra de resina ou de substrato num balão de 250 ml e adicionaram-se 100 ml de água destilada. Este recipiente foi colocado num banho-maria a 40°C durante 1 hora e agitou-se frequentemente. Por fim, efetuou-se a filtração sob vácuo da suspensão, recolhendo-a para um balão volumétrico de 100 ml e perfazendo até à marca com água destilada. Tal como no método anterior, também se efetuou a extração para três quantidades diferentes de amostra, mantendo os restantes parâmetros constantes (**Tabela 4**). Este método foi baseado na Norma ISO 14184-1:2011.[40]

Tabela 4: Diferentes ensaios realizados para a extração de formaldeído das resinas com água.

Ensaio	Massa de amostra (g)	Volume de água (ml)	Tempo de extração (h)
1	1,00	100,00	1
2	2,00	100,00	1
3	3,00	100,00	1

3.4. Método de quantificação com floroglucinol

Preparação da solução de hidróxido de potássio

Preparou-se uma solução com concentração de 0,4 M pesando 5,618 g de KOH dissolvendo-se numa pequena quantidade de água destilada. Transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 250 ml e adicionou-se água destilada até à marca.

Preparação da solução de floroglucinol

Preparou-se uma solução com concentração de 0,1 M, pesando 1,259 g de floroglucinol e transferindo para um balão volumétrico de 100 ml. Adicionou-se 75 ml de uma solução de etanol 10%

v/v, preparada por diluição a partir de etanol 99,8%, e agitou-se durante 30 minutos. Ajustou-se o volume a 100 ml com mais solução de etanol 10% v/v.

Preparação da solução stock de formaldeído

Preparou-se uma solução de formaldeído com concentração de 10000 ppm pipetando-se 6,8 ml de formaldeído 37% para um balão volumétrico de 250 ml e adicionando água destilada até à marca.

Preparação das soluções padrão de formaldeído

Foram preparadas soluções de formaldeído de diferentes concentrações por diluição com água destilada da solução stock de acordo com o que consta na **Tabela 5**. O volume final de cada solução preparada foi de 100 ml.

Tabela 5: Concentração das soluções padrão de formaldeído utilizadas na quantificação pelo método do floroglucinol.

Solução padrão	Concentração (ppm)
1	5
2	12
3	25
4	50
5	75
6	100
7	200
8	390

Análise das amostras

Para a preparação da curva de calibração, transferiu-se 2 ml de cada solução padrão para um balão de 10 ml e adicionou-se 4 ml de solução de floroglucinol e 4 ml da solução de hidróxido de potássio. Logo após a adição de todos os reagentes seguiu-se a absorvância da solução a 474 nm durante 60 segundos e registou-se o máximo de absorção. O ensaio foi repetido três vezes para cada solução padrão. Utilizou-se água destilada como branco.

Para a análise das amostras, o procedimento foi o mesmo, usando 2 ml de solução de cada amostra, preparada em etanol ou em água, em vez da solução padrão.

3.5. Método de quantificação com reagente *Nash*

Preparação da solução stock de formaldeído

Preparou-se uma solução de formaldeído com concentração de 1500 ppm pipetando 1 ml de formaldeído 37% para um balão volumétrico de 250 ml e diluindo com água destilada. Esta solução pode ser guardada durante 4 semanas.

Preparação das soluções padrão de formaldeído

Preparou-se uma solução com concentração de 150 ppm, pipetando 5 ml da solução stock de formaldeído (1500 ppm) para um balão de 50 ml, diluindo com água até à marca. A partir desta solução foram preparadas as soluções representadas na **Tabela 6**, em balões de 50 ml.

Tabela 6: Concentração das soluções padrão de formaldeído utilizadas na quantificação pelo método de *Nash*.

Solução padrão	Concentração (ppm)
1	0,15
2	0,30
3	0,75
4	1,50
5	2,25
6	3,00
7	4,50
8	6,00

Solução etanólica de dimedona

Preparou-se uma solução com concentração de 0,07 M, pesando 1 g de dimedona e transferindo para um balão volumétrico de 100 ml, diluindo com etanol até à marca. Esta solução deve ser preparada apenas antes de usar.

Preparação do reagente *Nash*

Dissolveram-se 37,5 g de acetato de amónio em 200 ml de água e adicionaram-se 0,75 ml de ácido acético glacial e 0,5 ml de acetilacetona, transferindo-se para um balão volumétrico de 250 ml e perfazendo com água. Este reagente tem de ficar armazenado num frasco de vidro castanho e no máximo até 6 semanas.

Análise das amostras

Para a preparação da curva de calibração, colocaram-se 5 ml de cada solução padrão em diferentes tubos de *Falcon* e adicionaram-se 5 ml do reagente de *Nash* a cada recipiente. Para o branco colocaram-se 5 ml de água e 5 ml de reagente *Nash*. Cada solução padrão foi analisada em triplicado. Os tubos de *Falcon* foram mantidos em banho-maria a 40°C durante 30 minutos e de seguida 30 minutos à temperatura ambiente. Utilizou-se o espectrofotómetro para medir as absorvâncias das soluções a 412 nm.

Para a análise das amostras, o procedimento foi o mesmo, usando 5 ml de cada amostra, preparada em água e 5 ml de reagente *Nash*.

Sempre que existia a dúvida sobre se a absorção detetada se devia à reação com formaldeído ou a outros componentes coloridos presentes foi realizado um teste de despiste com dimedona. Para realizar o teste, colocaram-se 5 ml de amostra e 1 ml de solução de dimedona num tubo de *Falcon*. O recipiente foi colocado em banho-maria a 40°C durante 10 minutos e depois foi adicionado 5 ml de reagente *Nash* e continuou-se a aquecer durante mais 30 minutos. Por fim, deixou-se a solução 30 minutos à temperatura ambiente. Determinou-se a absorvância a 412 nm contra um branco preparado da mesma forma em que os 5 ml de amostra foram substituídos por 5 ml de água.

3.6. Determinação da temperatura de cura por DSC

A técnica de calorimetria diferencial de varrimento (DSC), é utilizada para medir alterações térmicas e determinar a que temperatura elas ocorrem, através do aquecimento, arrefecimento ou manutenção isotérmica da amostra. Esta técnica foi usada para avaliar a reação de cura de uma das amostras de substrato. Estes ensaios foram realizados com recurso ao equipamento DSC 214 *Polyma*, a uma temperatura entre -20°C e 300°C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min em atmosfera de azoto e em cadinhos de alta pressão.

Inicialmente, as amostras foram cortadas em forma de disco plano de forma a preencherem o fundo circular dos cadinhos. A massa das amostras a testar e dos cadinhos foi determinada e registada antes da realização de cada ensaio. Após cada pesagem, os cadinhos com as amostras foram colocados no forno do DSC, juntamente com um cadinho vazio, que será usado como referência. Seguidamente, as amostras foram submetidas a um programa de temperatura específico, que é frequentemente utilizado

3. Parte experimental

na empresa para este tipo de materiais. Posteriormente, utilizando o software *Proteus* da *Netzsch*, foi possível obter os termogramas e avaliar a reação de cura e determinar a temperatura de início da cura.

4. Resultados

Nesta secção serão apresentados e discutidos todos os resultados obtidos para os métodos de quantificação do formaldeído nos produtos seleccionados, bem como de alguns parâmetros que também foram avaliados. Alguns dos testes que são mais utilizados para avaliar a performance das resinas fenólicas ou dos seus produtos derivados avaliam a viscosidade, o pH, a percentagem de constituintes não-voláteis, a temperatura de fusão, o tamanho das partículas e o teor de formaldeído e fenol livre.[1] De seguida serão apresentados os resultados de alguns dos testes que foram utilizados para avaliar alguns dos produtos da empresa.

O objetivo principal deste trabalho foi quantificar o formaldeído em alguns dos produtos da empresa, visto que a exposição a este composto pode acarretar riscos para a saúde dos consumidores e de trabalhadores. Assim, foram inicialmente escolhidos dois métodos de quantificação, o método do floroglucinol e o método de *Nash*. Este último faz parte da norma ISO 14184-1:2011, que embora tenha sido desenvolvida para determinar a quantidade de formaldeído livre em tecidos, foi utilizada como referência para os produtos desenvolvidos pela empresa, uma vez que não existe qualquer norma aplicada à quantificação de formaldeído para estes materiais.[40] Neste capítulo serão também apresentadas possíveis estratégias para a diminuição da concentração de formaldeído livre nos produtos estudados.

4.1. Controlo de qualidade em resinas fenólicas e produtos derivados

O controlo de qualidade das resinas fenólicas é um aspeto importante a ter em conta, para garantir a qualidade, a segurança e a eficiência na produção industrial. É crucial que o desempenho das resinas se mantenha constante e dentro das especificações necessárias para garantir a qualidade e também a segurança dos produtos. Outra razão da importância de efetuar um controlo rigoroso às resinas fenólicas é o facto de estas estarem sujeitas a regulamentações rigorosas, visto que o seu uso incorreto pode acarretar alguns riscos e o incumprimento da legislação pode ser prejudicial para o funcionamento correto dos locais de produção onde as resinas são utilizadas. Logo, é essencial efetuar testes rigorosos de controlo às resinas fenólicas, bem como aos produtos que são fabricados a partir destas, para evitar problemas para as indústrias e consumidores.[1]

4.1.1. Viscosidade

A viscosidade consiste na medição da resistência de um produto líquido para fluir. Este parâmetro depende das condições de temperatura e das características físico-químicas do produto. Durante este trabalho, foi medida a viscosidade de algumas das resinas fenólicas utilizadas na empresa. As medições de viscosidades podem ser efetuadas aquando da abertura do lote, para verificar se as características estão de acordo com o descrito nas fichas técnicas, ou periodicamente durante o uso da resina, de forma a garantir que continua em conformidade para ser usada. Alguns exemplos dos resultados obtidos encontram-se representados na **Tabela 7**.

Tabela 7: Exemplos de valores de viscosidade medidos para três resinas e respetivos valores de referência.

Resina	Temperatura (°C)	Viscosidade medida (cP)	Intervalo de viscosidade de referência (cP)
Resina 1	25	1130	850 – 1250 (a 25°C)
Resina 2	24,8	1260	1000 – 1300 (a 25°C)
Resina 3	29,9	4176	2500 – 4000 (a 30°C)

Analisando os valores obtidos para a resina 1 e 2, verificou-se que os valores de viscosidade obtidos estavam em conformidade com o intervalo de referência presente nas fichas técnicas das respetivas resinas. Isto significa que estas duas resinas puderam continuar a ser utilizadas normalmente.

Já para a viscosidade da resina 3, obteve-se um valor ligeiramente superior em relação ao de referência, pois obteve-se um valor de 4176 cP e o valor máximo indicado era de 4000 cP. Este resultado pode indicar que esta resina já não se encontra nas melhores condições para ser usada, sendo necessário descartá-la.

4.1.2. Microscopia

Para avaliar a dispersão dos grãos abrasivos nos discos e também o seu desgaste durante o uso, foi utilizado um microscópio, ligado ao computador e recorrendo ao software *Pixit* foi possível obter as fotos. Na **Figura 23**, estão representados dois exemplos de fotos de dois tipos de grão diferentes.

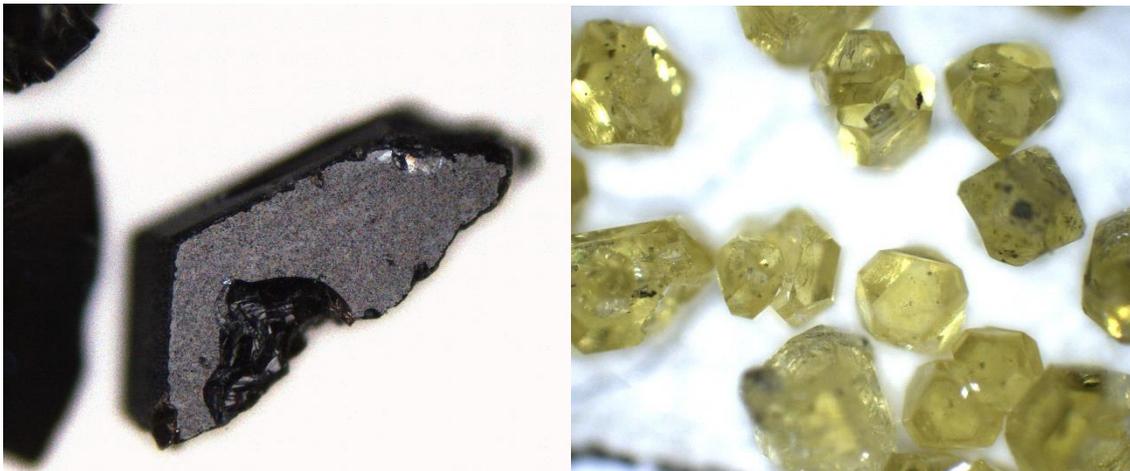


Figura 23: Fotos de dois tipos de grãos utilizados como abrasivos nos produtos da empresa.

Na **Figura 24**, está representada uma imagem com as informações de comprimento de alguns dos grãos abrasivos. Estas informações são importantes para saber a eficiência e segurança do desbaste, bem como estimar a vida útil do produto. Com base nestas informações e nos testes de performance, estas características podem ser adaptadas para melhorar a qualidade dos produtos abrasivos.



Figura 24: Grãos abrasivos com o respetivo comprimento em μm .

4.1.3. Controle de massa e espessura dos substratos

Na **Tabela 8 e 9** estão representados os resultados da medição da massa e espessura, respectivamente, obtidas para as 100 amostras de cada tipo de substrato. Este funciona como um material de apoio, onde os grãos são “colados”, fornecendo estabilidade ao produto. Calculou-se o desvio padrão e o coeficiente de variação para avaliar a variabilidade dos dados.

Tabela 8: Dados relativos à medição da massa de dois tipos de substrato.

Substrato	Massa média (g)	Desvio padrão	Coeficiente de variação (%)
Substrato 1	0,5574	0,0127	2,28
Substrato 2	0,5637	0,0065	1,15

Pela análise do coeficiente de variação obtido para o substrato 1 e 2, pode-se concluir que a variabilidade de massas destas amostras é relativamente baixa, pois em ambos os casos, este coeficiente foi inferior a 3%.

Tabela 9: Dados relativos à medição da espessura de dois tipos de substrato.

Substrato	Espessura média (mm)	Desvio padrão	Coeficiente de variação (%)
Substrato 1	0,7277	0,0159	2,18
Substrato 2	0,7125	0,0058	0,82

Pela análise do coeficiente de variação obtido para estes dois substratos, pode-se concluir que a variabilidade de espessura destas amostras é relativamente baixa, tal como aconteceu para a massa, pois para ambos os substratos, este coeficiente foi inferior a 3%.

Estes resultados sugerem que existe consistência e qualidade no processo de produção destes substratos, pois há uma baixa variabilidade de massas e espessuras entre as amostras. Também pode ser um indicador de que o desempenho dos discos abrasivos, que contêm este tipo de substrato, é constante.

4.2. Quantificação de formaldeído pelo método do floroglucinol

4.2.1. Curva de calibração

Foram preparadas soluções padrão de formaldeído em água de concentração entre 5 e 390 ppm. A absorvância de cada solução padrão foi medida a 474 nm durante 60 segundos, de forma a obter a absorção máxima de cada uma, pois o produto corado que se forma, converte-se em incolor ao fim de pouco tempo. O ensaio foi realizado em triplicado para cada solução padrão preparada. Na **Figura 25**, estão representados os resultados obtidos para cada um dos padrões.

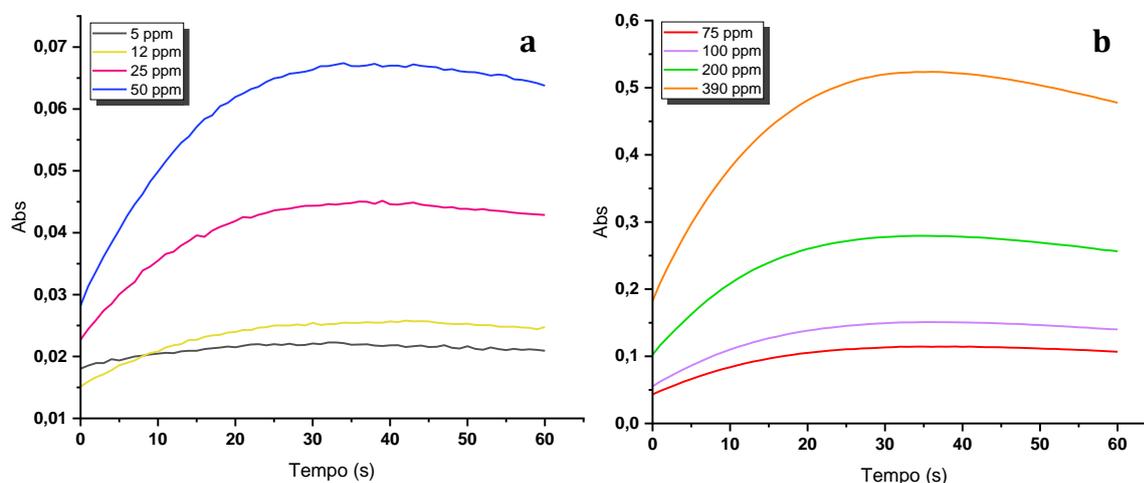


Figura 25: Gráficos da absorvância em função do tempo da reação com floroglucinol das soluções padrão com diferentes concentrações de formaldeído. (a) [formaldeído]- 5, 12, 25 e 50 ppm e (b) [formaldeído]- 75, 100, 200 e 390 ppm.

Podemos observar nos gráficos das soluções padrão que o processo de desenvolvimento de cor começou logo após a mistura dos reagentes, pois observou-se um aumento de absorvância imediato. Depois de decorridos 30 a 40 segundos da reação, esta atinge o máximo de absorvância, devido à formação de um composto laranja que absorve a 474 nm e em seguida a absorvância começa a decrescer novamente, observando-se que a cor laranja se desvanece rapidamente dando origem a uma solução sem cor.

A curva de calibração foi construída utilizando os máximos de absorção das 8 soluções padrão usadas. Na **Figura 26** encontra-se representada a curva de calibração obtida através da absorvância, avaliada no comprimento de onda de 474 nm, em função da concentração de formaldeído em ppm. A partir desta reta foi possível determinar por interpolação, a concentração de formaldeído nas amostras.

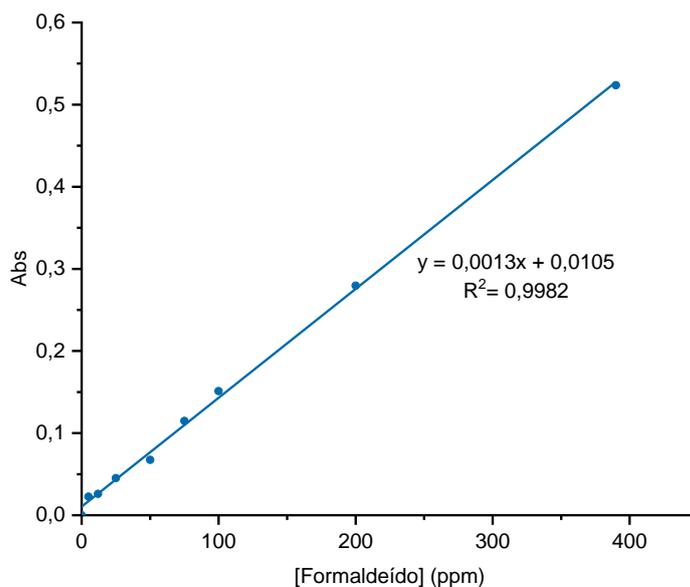


Figura 26: Curva de calibração do método do floroglucinol para detecção de formaldeído.

A existência de *outliers* na reta de calibração foi avaliada através da aplicação da condição $|y_i - \hat{y}_i| > 2 \times S_{y/x}$ e como em nenhum caso o valor absoluto da diferença entre o valor experimental (y_i) e o valor interpolado na reta (\hat{y}_i) foi superior a duas vezes o valor dos resíduos ($S_{y/x}$), nenhum valor da curva de calibração foi rejeitado.

Esta curva de calibração apresenta uma equação de reta dada por Absorvância = $(0,0013 \pm 3,64 \times 10^{-5}) \times [\text{Formaldeído}] + (0,0105 \pm 0,0056)$. Pela análise deste gráfico é possível verificar que existe uma boa linearidade entre a absorvância e a concentração de formaldeído, pois obteve-se um coeficiente de correlação (r) de 0,9992, que é superior ao valor recomendado de 0,995.[48] O limite de detecção e de quantificação instrumental foram determinados a partir da **Equação 1 e 2**, respetivamente. O limite de detecção é a concentração mais baixa de analito que pode ser detetado e o limite de quantificação é a concentração mais baixa de analito que pode ser quantificado de forma confiável. O limite de detecção obtido foi de 12,50 ppm e o limite de quantificação foi de 41,65 ppm.

$$LDD = \frac{3,3 \times S_{y/x}}{b} \quad \text{Equação 1}$$

$$LDQ = \frac{10 \times S_{y/x}}{b} \quad \text{Equação 2}$$

Uma vez que esta curva é representada pelo modelo linear, a sensibilidade é constante ao longo de toda a gama de trabalho, portanto corresponde ao declive da reta de calibração. Deste modo, o valor da sensibilidade é 0,0013.

4.3. Quantificação do formaldeído nas amostras pelo método do floroglucinol

A tentativa de quantificação do teor de formaldeído nas amostras de resinas e substratos foi realizada utilizando o método do floroglucinol. Inicialmente analisaram-se amostras de resina de partida curada, ou seja, obtida antes da mistura de todos os componentes que irão originar a resina final que é colocada nos discos abrasivos (Amostra 1a e 2a). Também se procedeu à análise de uma resina que é colocada num dos discos abrasivos (Amostra 3) e do substrato (Amostra 4) que está presente nos discos abrasivos. Para todas as diferentes amostras foram efetuadas 3 medições.

As amostras 1a, 2a e 3 foram analisadas pelo método de floroglucinol, tendo sido usados 2 métodos de extração diferentes (água ou etanol) e preparados três ensaios cada um com uma quantidade diferente de cada amostra (1, 2 e 3 g) para cada método de extração. Na **Figura 27** estão representados os gráficos da absorvância em função do tempo para as amostras 1a, 2a e 3 utilizando os dois métodos de extração, para os ensaios realizados com maior quantidade de amostra (3 g cada). Nos ensaios realizados com menor quantidade de amostra (1 e 2 g) os gráficos obtidos foram semelhantes, não se observando uma correlação significativa entre os valores obtidos e a quantidade de amostra inicial.

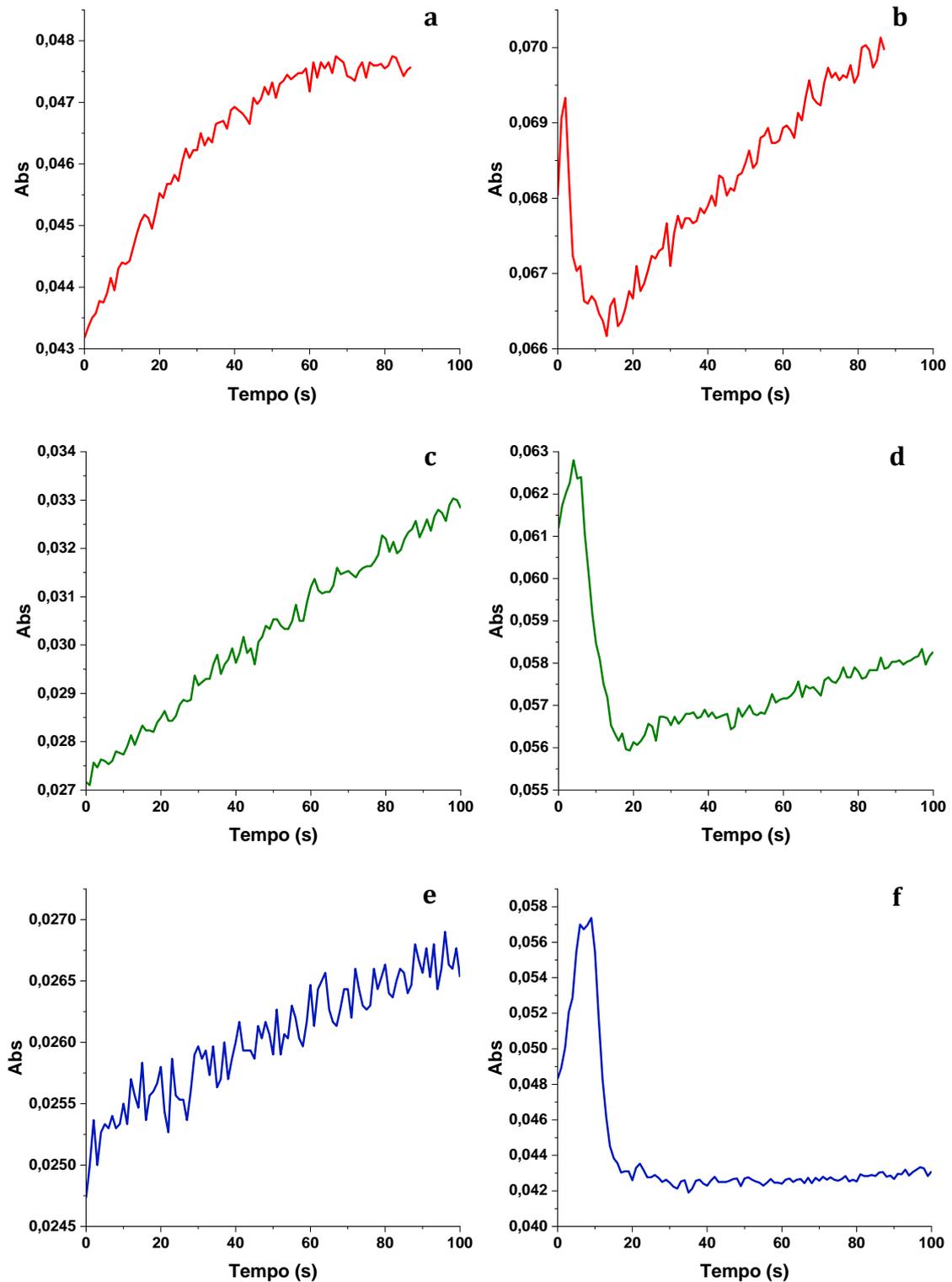


Figura 27: Gráficos da determinação de formaldeído pelo método do floroglucinol em amostras de 3 g extraídas com água [a), c) e e)] e com etanol [b), d) e f)]. a) e b) Amostra 1a, c) e d) Amostra 2a e e) e f) Amostra 3.

Como se pode observar os valores de absorvância apresentam muitas oscilações, o que muito provavelmente está associado à presença de uma baixa quantidade de formaldeído nas amostras, estando abaixo do limite de detecção e quantificação do método. Este resultado não é completamente

inesperado, uma vez que estas amostras tinham sido submetidas a um processo de cura, que baixa o teor de formaldeído nas amostras.

Paralelamente, a presença de algum interferente nas amostras pode ter afetado a reação do formaldeído com o floroglucinol, não permitindo o correto desenvolvimento da cor, ocorrendo assim variações nos valores da absorvância.

Nos gráficos obtidos com o método de extração com etanol observou-se a presença de um pico inicial (**Figura 27- b), d), f)**), que pode indicar a existência de uma interferência no método devido à presença deste solvente.

Pelos resultados obtidos este método provou não ser adequado para a detecção de formaldeído em amostras onde este está presente em pequenas quantidades.

Para confirmar que o problema deste método de quantificação de formaldeído estava efetivamente associado à baixa quantidade de formaldeído presente na amostra foi efetuado também um ensaio num dos substratos (Amostra 4), cujo teor de formaldeído deverá ser maior, uma vez que só foi submetido a uma cura parcial. Neste caso foi realizado apenas um ensaio utilizando o método de extração com água e 1 g de amostra. O resultado obtido está representado na **Figura 28**.

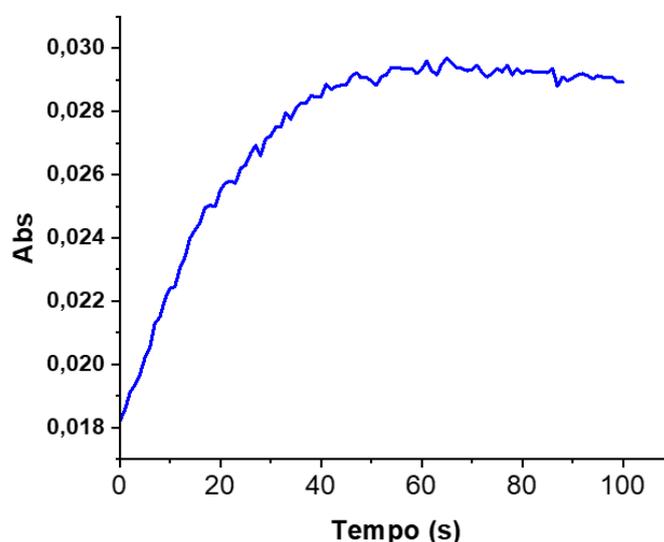


Figura 28: Gráfico da determinação de formaldeído pelo método do floroglucinol utilizando o método de extração com água em 1 g da amostra de substrato 4.

Analisando o gráfico acima, podemos concluir que apresenta um comportamento semelhante ao apresentado nos padrões, apesar de apresentar algumas oscilações, porém, não tão acentuadas como nas amostras anteriores.

Para saber a quantidade de formaldeído presente nesta amostra, descobriu-se o pico máximo de absorção em cada uma das réplicas efetuadas e fez-se a respetiva média. Obteve-se um valor de absorvância de 0,0299 e substituiu-se na equação da reta de calibração, $Absorvância = (0,0013) \times [Formaldeído] + 0,0105$, obtendo-se uma concentração de formaldeído de 14,66 ppm. Esta concentração está acima do limite de deteção (12,50 ppm), porém encontra-se abaixo do limite de quantificação (41,65 ppm), isto indica que o formaldeído está presente nesta amostra a uma concentração que pode ser detetada, porém o método utilizado não é sensível o suficiente para quantificar o formaldeído.

4.4. Quantificação do formaldeído pelo método *Nash*

4.4.1. Curva de calibração

De acordo com a Norma ISO 14184-1:2011, foram preparadas soluções padrão de formaldeído de concentração entre 0,15 e 6 ppm em água (**Figura 29**). Após a adição do reagente *Nash*, a mistura foi deixada 30 minutos a 40°C, seguida de 30 minutos à temperatura ambiente, e a absorvância foi medida a 412 nm. O ensaio foi realizado em triplicado para cada solução padrão preparada.

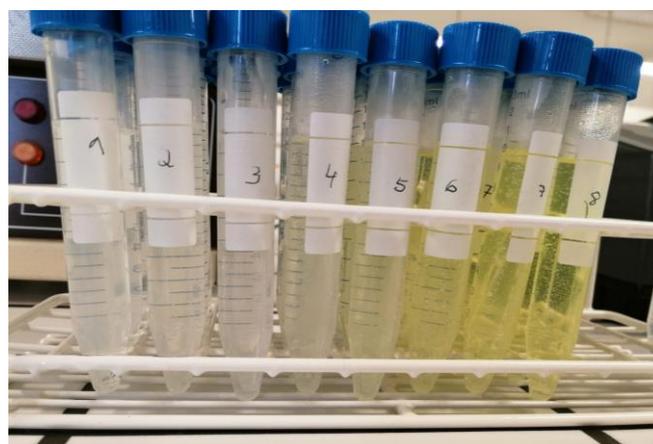


Figura 29: Soluções padrão após a adição do reagente *Nash* e 30 minutos de aquecimento a 40°C.

4. Resultados

As soluções preparadas para este ensaio foram armazenadas de acordo com as recomendações da norma. Também de acordo com as recomendações foi realizada uma curva de calibração antes de cada determinação nas amostras, uma vez que a sensibilidade pode se alterar ligeiramente durante o armazenamento dos reagentes.

Na **Tabela 10** e **Figura 30** estão expressos um dos resultados obtidos num dos ensaios realizados.

Tabela 10: Exemplo de resultados obtidos para a absorvância a 412 nm das soluções padrão de formaldeído após reação com reagente *Nash*.

Soluções Padrão	[Formaldeído] (ppm)	Média das absorvâncias ($\lambda=412$ nm)
P1	0,150±0,003	0,020
P2	0,300±0,004	0,041
P3	0,75±0,01	0,098
P4	1,50±0,01	0,202
P5	2,25±0,02	0,304
P6	3,00±0,03	0,401
P7	4,50±0,04	0,608
P8	6,00±0,06	0,806

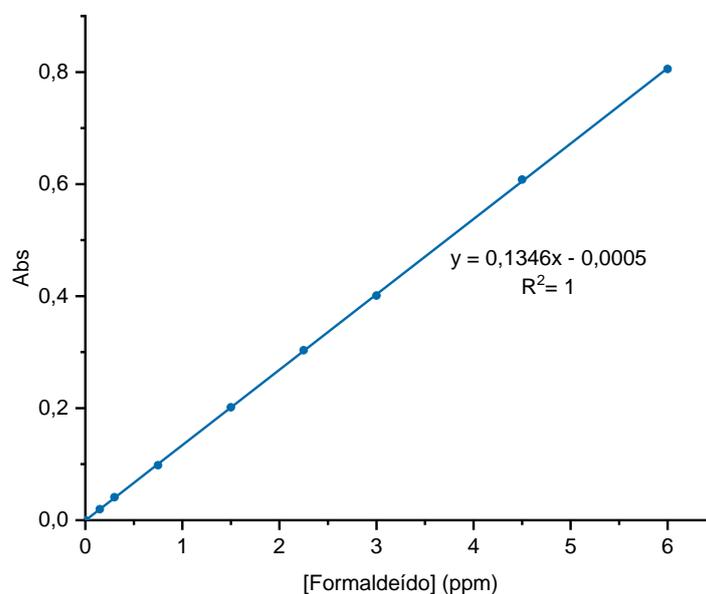


Figura 30: Exemplo de curva de calibração obtida para a absorvância a 412 nm em função da concentração de formaldeído, pelo método de *Nash*.

4. Resultados

A existência de *outliers* nas retas de calibração foi avaliada através da aplicação da condição $|y_i - \hat{y}_i| > 2 \times S_{y/x}$. No caso dos resultados acima (**Figura 30 e Tabela 10**) como o valor absoluto da diferença entre o valor experimental (y_i) e o valor interpolado na reta (\hat{y}_i) foi superior a duas vezes o valor dos resíduos ($S_{y/x}$), nenhum valor da curva de calibração foi rejeitado. Este estudo foi realizado sempre que a reta de calibração foi determinada.

No exemplo da **Figura 30** a curva de calibração apresenta uma equação de reta dada por $\text{Absorv\~{a}ncia} = 0,1346 \times [\text{Formaldeido}] - 0,0005$. Pela análise deste gráfico foi possível verificar que existe uma boa linearidade entre a absorvância e a concentração de formaldeído, pois obteve-se um coeficiente de correlação (r) de 1, que é superior ao valor recomendado de 0,995.[48] O limite de detecção é a concentração mais baixa de analito que pode ser detetada, neste caso 0,042 ppm, e o limite de quantificação é a concentração mais baixa de analito que pode ser quantificada de forma confiável, neste caso 0,139 ppm. Uma vez que esta curva é representada pelo modelo linear, a sensibilidade foi constante ao longo de toda a gama de trabalho, portanto corresponde ao declive da reta de calibração. Deste modo, o valor da sensibilidade foi 0,1346.

Na **Tabela 11** estão representadas todas as equações de reta obtidas bem como os erros associados ao declive e à ordenada de origem, o respetivo coeficiente de correlação, erro padrão, limites de detecção (LDD) e de quantificação (LDQ) que foram calculados baseados no desvio padrão da curva de calibração linear e no declive de cada reta (**Equação 1 e 2**).

Tabela 11: Equações das diferentes retas de calibração obtidas para quantificação de formaldeído pelo método de *Nash*, respetivo coeficiente de correlação (r), erro padrão, limite de detecção (LDD) e de quantificação (LDQ).

	Data	Equação	r	Erro padrão ($S_{y/x}$)	LDD (ppm)	LDQ (ppm)
1	28/03	$y = (0,1302 \pm 0,1390) x + (0,0477 \pm 0,0409)$	0,9597	0,1067	2,458	8,195
2	12/04	$y = (0,1372 \pm 0,0835) x - (0,0607 \pm 0,0293)$	0,9707	0,0764	1,683	5,609
3		$y = (0,1389 \pm 0,0016) x - (0,0006 \pm 0,0005)$	1,0000	0,0147	0,032	0,106
4	19/04	$y = (0,1364 \pm 0,0036) x - (0,0022 \pm 0,0012)$	1,0000	0,0033	0,072	0,242
5	3/05	$y = (0,1374 \pm 0,0030) x - (0,0014 \pm 0,0011)$	0,9999	0,0028	0,061	0,204
6	10/05	$y = (0,1346 \pm 0,0007) x - (0,0005 \pm 0,0020)$	1,0000	0,0019	0,042	0,139
7	2/06	$y = (0,1384 \pm 0,0006) x - (0,0032 \pm 0,0017)$	1,0000	0,0016	0,034	0,114
8	22/06	$y = (0,1351 \pm 0,0033) x - (0,0029 \pm 0,0012)$	0,9999	0,0030	0,067	0,223
				Média	0,051	0,171

As equações de reta das curvas de calibração 1 e 2 foram obtidas utilizando soluções padrão de formaldeído que tinham sido armazenadas em tubos de *Falcon*. Em ambos os casos o coeficiente de

correlação obtido foi inferior a 0,995, o que indica que existe uma pior linearidade entre a absorvância e a concentração de formaldeído, e o erro padrão foi superior ao obtido para as restantes equações. Assim comprovou-se que as soluções padrão não poderiam ser armazenadas em tubos de plástico. Excetuando as 2 primeiras equações, os resultados nas restantes, cujos padrões foram preparados diariamente, demonstram que existe uma boa linearidade no método, apresentando todas as curvas, valores de coeficiente de correlação superior a 0,995. Assim para o cálculo da média dos limites de deteção e quantificação, não foram utilizados os resultados obtidos a partir da equação de reta 1 e 2, obtendo-se um valor médio de 0,051 ppm para o limite de deteção e 0,171 ppm para o de quantificação. É de salientar que os valores de LDD e LDQ obtidos para o método de *Nash*, são bastante inferiores aos obtidos com o método do floroglucinol, em que o LDD calculado foi de 12,50 ppm e o LDQ de 41,65 ppm. Isto comprova que o método de *Nash* apresenta uma maior sensibilidade de deteção e quantificação, sendo o método mais adequado para a análise das amostras com pequenas quantidades de formaldeído.

A partir das retas construídas foi possível determinar por interpolação, a concentração de formaldeído nas amostras analisadas.

4.5. Quantificação do formaldeído nas amostras pelo método de *Nash*

A quantificação do teor de formaldeído nas amostras de resinas e substratos foi realizada utilizando o método de *Nash*. Inicialmente, analisaram-se amostras de resina base sem qualquer pré-cura (Amostra 1b e 2b). Também se procedeu à análise das resinas presentes nos discos (Amostra 3, 5, 6 e 7) e dos substratos (Amostra 4, 8, 9, 10 e 11). Foi efetuado para cada uma das amostras analisadas, um teste de confirmação com a dimedona, seguindo o procedimento descrito anteriormente. Este teste serve para confirmar que a absorvância obtida se deve apenas ao formaldeído. Assim, para obter a concentração de formaldeído sem a contribuição de interferentes, a absorvância obtida para as amostras com a dimedona tem de ser subtraída à absorvância obtida anteriormente. Este valor de absorvância final é utilizado para saber a concentração de formaldeído total através da interpolação na equação de reta respetiva.

4.5.1. Amostras de resina base

Para quantificar o formaldeído presente nas diferentes amostras de resina base, utilizou-se o procedimento de extração com água, descrito anteriormente, para extrair o formaldeído, usando 1 g de ambas as amostras. Visto ser esperada uma grande quantidade de formaldeído, estas amostras foram diluídas, assumindo um fator de diluição igual a 5.

Na **Tabela 12** encontram-se representadas as concentrações de formaldeído (ppm) presentes nas amostras de resina base obtidas pelo método de *Nash* a partir da interpolação da absorvância na equação de reta respetiva, depois do teste com dimedona. A concentração de formaldeído em mg/kg foi obtida a partir da **Equação 3**. Este valor obtém-se multiplicando a concentração de formaldeído obtida a partir da curva de calibração pelo volume de água utilizado na extração (100 ml) e dividindo pela massa da amostra utilizada.[40] Como foi efetuada uma diluição, o valor final obtido tem de ser multiplicado por 5.

$$\text{Formaldeído (mg/kg)} = \frac{[\text{Formaldeído}](\text{ppm}) \times 100}{\text{Massa (g)}} \quad \text{Equação 3}$$

Tabela 12: Concentração de formaldeído em ppm e mg/kg presente nas amostras de resina base, obtidas pelo método de *Nash*.

Amostra de resina base	[Formaldeído] (ppm)	[Formaldeído] (mg/kg)
Amostra 1b	6,788	3254
Amostra 2b	3,095	1408

A partir da análise dos resultados, conclui-se que a amostra 1b possui uma concentração de formaldeído de 3254 mg/kg, o que está de acordo com as informações presentes na ficha de segurança desta resina, onde está descrito que a concentração de formaldeído deve estar entre 0 e 0,77%, ou seja, o valor máximo de formaldeído que esta resina deverá ter é de 7700 mg/kg. Para a amostra 2b está descrito que a concentração de formaldeído não deve ultrapassar os 0,2%, ou seja 2000 mg/kg, o que está de acordo com os resultados obtidos a partir deste método, pois obteve-se uma concentração de formaldeído de 1408 mg/kg.

A concentração de formaldeído de ambas as amostras é muito superior ao LDD médio (0,051 ppm) e do LDQ médio (0,171 ppm) obtidos para este método, confirmando a necessidade de diluição prévia das soluções obtidas após extração com água destas resinas.

O teste de confirmação com dimedona permitiu concluir que as duas amostras possuíam algum interferente ou agente de coloração, pois a absorvância não foi nula nestes ensaios e caso fosse apenas resultante do formaldeído, não se deveria ter observado qualquer absorção.

4.5.2. Amostras de resina

As diferentes amostras de resina foram analisadas pelo método de extração com água depois de devidamente preparadas, encontrando-se representadas na **Tabela 13** as concentrações de formaldeído em ppm e em mg/kg, obtidas pelo método de *Nash*, depois do teste com dimedona. Como não existe qualquer informação acerca da quantidade de formaldeído que poderá estar presente em cada uma das amostras, utilizou-se para a extração 1 e 2,5 g de amostra, seguindo as indicações fornecidas na norma utilizada como referência.

Tabela 13: Concentração de formaldeído em ppm e mg/kg presente nas amostras de resina analisadas, obtidas pelo método de *Nash*.

Amostra de resina	Massa (g)	[Formaldeído] (ppm)	[Formaldeído] (mg/kg)
Amostra 3	1	0,043	4,25
	2,5	0,111	4,43
Amostra 5	1	2,151	196,0
	2,5	4,502	179,8
Amostra 6	1	0,254	25,38
	2,5	0,211	8,44
Amostra 7	1	0,609	60,86

Analisando os resultados obtidos conclui-se que a amostra 5 é a que possui uma maior concentração de formaldeído de todas as estudadas enquanto a amostra 3 é a que possui menos formaldeído.

Comparando as massas usadas, conclui-se que utilizando 1 g de amostra conseguiu-se extrair mais formaldeído do que quando se usa 2,5 g na maioria das amostras de resina. Isto poderá dever-se a uma limitação do solvente, ou seja, poderá ter sido ultrapassada a capacidade de solubilização da água, logo um aumento da massa não resultou num aumento da quantidade de produto extraído. Também se poderá dever à existência de variabilidade nas amostras, ou seja, a distribuição de formaldeído pode não ser homogénea em toda a amostra, portanto, usando uma massa de 2,5 g podem

ser incluídas partes da amostra com menor concentração de formaldeído, resultando numa menor quantidade extraída em relação à massa de 1 g.

A concentração de formaldeído obtida para todas as amostras de resina, exceto os valores obtidos para a amostra 3, encontram-se acima do LDD (0,051 ppm) e do LDQ (0,171 ppm), indicando que com este método foi possível realizar uma análise de confiança. Como a concentração de formaldeído na amostra 3 mostrou ser muito baixa, deveria ter sido utilizada uma maior massa de resina para a extração, de forma a obter valores mais confiáveis de concentração e dentro da gama de trabalho.

Também neste caso, o teste com dimedona indicou a presença de algum interferente ou agente de coloração, pois obtiveram-se valores de absorvância.

4.5.3. Amostras de substrato

Na **Tabela 14** estão representados os resultados obtidos para a quantificação de formaldeído nas amostras de substratos analisadas, pelo método de *Nash*, depois do teste com dimedona. Estas foram analisadas da mesma forma que foi descrita anteriormente para as amostras de resina. Os substratos analisados consistem em amostras de tecido excetuando a amostra 11 que é de papel.

Tabela 14: Concentração de formaldeído em ppm e mg/kg presente nas amostras de substrato analisadas, obtidas pelo método de *Nash*.

Amostra de substrato	Massa (g)	[Formaldeído] (ppm)	[Formaldeído] (mg/kg)
Amostra 4 ^a	1	2,189	1094
Amostra 8 ^a	1	3,545	1766
Amostra 9 ^a	1	2,282	1136
Amostra 10	1	2,775	275,1
	2,5	5,603	223,8
Amostra 11	1	0,542	54,01
	2,5	1,095	43,77

a) Amostras com fator de diluição 5.

A amostra 8 é a que possui uma maior concentração de formaldeído de todos os substratos estudados e a amostra 11 é a que tem uma menor concentração de formaldeído. Como as amostras 4, 8 e 9 só foram sujeitas a uma pré-cura, apenas foi utilizado 1 g para a extração, pois já era expectável uma concentração de formaldeído mais elevada. Também foi necessário proceder a uma diluição, após a extração com água, para que as concentrações de formaldeído das amostras estivessem dentro da

gama de trabalho utilizada na curva de calibração. Para a amostra 10 e 11, utilizaram-se 2 quantidades de amostra para a extração (1 e 2,5 g) e tal como ocorreu para as amostras de resina, também aqui se observou uma menor quantidade de formaldeído extraído para uma quantidade de 2,5 g.

O teste de confirmação com dimedona permitiu concluir que todas as amostras possuíam algum interferente ou agente de coloração que estava a causar absorvância no comprimento de onda usado, pois esta não foi nula nestes ensaios.

A concentração de formaldeído obtida para todas as amostras de substrato encontra-se bastante acima do LDD (0,051 ppm) e do LDQ (0,171 ppm) e dentro da gama de concentrações da curva de calibração, indicando que este método é adequado e sensível para a quantificação de formaldeído com rigor nas amostras de substrato.

4.6. Percentagem de formaldeído nos produtos finais

Para os produtos finais que são constituídos pelas amostras analisadas anteriormente foi calculada a percentagem de formaldeído que estes continham, de forma a perceber se os valores obtidos estão de acordo com a legislação existente. Para obter esta percentagem, é somada a quantidade média de formaldeído presente na resina e no substrato em cada produto e este valor é dividido pelo peso final de cada ferramenta. Este peso final pode ser calculado a partir de informações das fichas técnicas dos componentes de cada produto, quando estas estão disponíveis, ou a partir da pesagem de alguns produtos, de forma a obter um peso médio. Foi também calculado o coeficiente de variação, que permite avaliar a variabilidade dos dados obtidos, sendo que quanto menor for este valor mais homogêneos serão os dados.

A ECHA impôs uma concentração máxima de formaldeído e paraformaldeído de 0,1% em diversos produtos.[31]

4.6.1. Semi-flexível

Os discos abrasivos semi-flexíveis (**Figura 31**) são constituídos por múltiplas cadeias de carboneto de silício ligadas através de uma resina e são usados maioritariamente para polimento manual, podendo ser aplicados em diversas indústrias. As principais aplicações deste tipo de disco incluem o

desbaste grosseiro de mármore, granito e remoção de revestimentos. Algumas das suas vantagens são o rápido corte e limpeza e o seu tempo de vida longo.

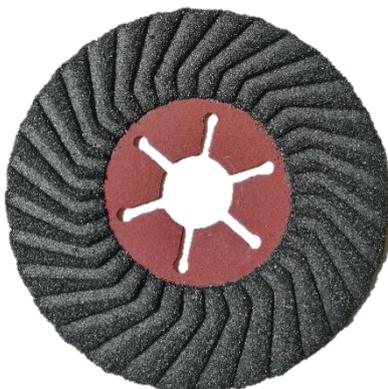


Figura 31: Disco semi-flexível para polimento manual.

Este produto é constituído pela amostra de resina 3 e pela amostra de substrato 11. A partir dos dados obtidos anteriormente e das informações do disco, calculou-se a quantidade de formaldeído presente na resina obtendo-se um total médio de 0,196 mg com um CV de 1,70%. Para o substrato deste disco, obteve-se uma quantidade média de 1,22 mg de formaldeído com um CV de 4,52%. Como estes valores de CV são baixos, sendo inferiores a 10%, pode-se concluir que os dados obtidos variam pouco.

Foi possível calcular a percentagem final de formaldeído, dividindo a quantidade total de formaldeído presente pelo peso médio do disco semi-flexível. A percentagem de formaldeído média obtida para este produto foi de 0,00212%. Logo, pode-se concluir que esta percentagem é inferior ao estipulado pela legislação existente, pois é inferior aos 0,1% permitidos.[31]

4.6.2. *Telum CH*

Este produto, denominado *Telum CH* (**Figura 32**) é utilizado para diversos propósitos de polimento e acabamento de materiais duros, principalmente na indústria metalomecânica, aeronáutica e aeroespacial.

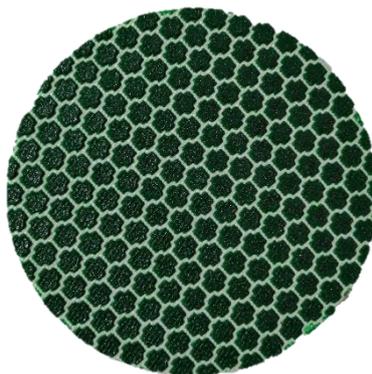


Figura 32: Produto *Telum CH* para polimento de materiais duros.

O *Telum CH* é constituído pela amostra de resina 5 e por um substrato que não tem formaldeído na sua constituição. A partir dos dados obtidos anteriormente e das informações referentes ao disco, determinou-se que a quantidade média de formaldeído presente na resina deste disco é de 0,299 mg com um CV de 7,17%. Este valor indica que a dispersão dos dados relativos à quantidade de formaldeído é relativamente baixa, sendo inferior a 10%.

Assim, foi possível calcular a percentagem de formaldeído média, obtendo-se um valor de 0,00597%. Também neste caso se pode concluir que a percentagem de formaldeído que está presente neste produto é inferior ao estipulado pela legislação existente, pois é inferior aos 0,1% permitidos para as substâncias perigosas.[31]

4.6.3. Disco e banda *Swiflex TX*

Os discos e bandas *Swiflex TX* são ferramentas de diamante utilizadas essencialmente para polimento a seco, bem como para nivelamentos de superfícies. Foi calculada a percentagem média de formaldeído que poderá estar presente no disco *Swiflex TX* (**Figura 33**) e na banda *Swiflex TX*.



Figura 33: Disco *Swiflex TX* para polimento a seco.[49]

O disco *Swiflex TX* é constituído pela amostra de resina 6 e pela amostra de substrato 9. A quantidade média de formaldeído presente na resina deste produto é de 0,043 mg com um CV de 10,1% e no substrato é de 4,40 mg com um CV de 0,29%. O CV obtido para a quantidade de formaldeído presente na resina indica que a dispersão destes dados é superior em relação aos obtidos para o substrato, para o qual o CV foi bastante baixo.

Para o disco *Swiflex TX*, a percentagem de formaldeído média obtida foi de 0,0524%, sendo também inferior ao limite estipulado pela legislação existente (0,1%).

A banda *Swiflex TX* é formada pela mesma amostra de resina, porém é utilizada a amostra de substrato 8. A partir dos dados obtidos anteriormente calculou-se a quantidade média de formaldeído total presente neste produto. Na resina deste produto está presente uma média de 0,66 mg de formaldeído com um CV de 13% e no substrato a quantidade média de formaldeído é de 117 mg com um CV de 4,29%. Também neste caso, o CV obtido para a quantidade de formaldeído presente na resina indica que a dispersão destes dados é superior em relação aos obtidos para o substrato.

A banda *Swiflex TX* é o produto que apresenta uma percentagem de formaldeído mais elevada, tendo se obtido um valor médio de 0,128%. Apesar de este valor ultrapassar ligeiramente o limite permitido por lei, ainda é aceitável por estar muito próximo do máximo autorizado de 0,1%.

4.6.4. YL1

O produto denominado *YL1* pode ser usado em vários formatos dependendo da sua finalidade e geralmente é aplicado em produtos eletrónicos. Foi calculada a percentagem média de formaldeído que poderá estar presente no produto *YL1* (**Figura 34**).

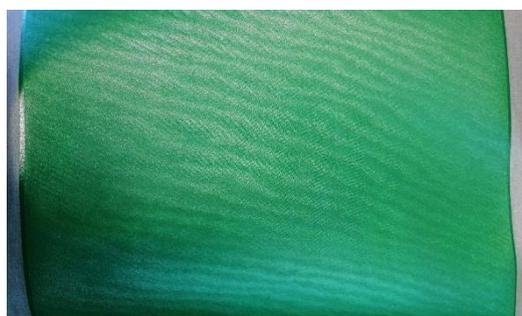


Figura 34: Produto *YL1* para polimento de materiais eletrónicos.

4. Resultados

O produto *YL1* é constituído pela amostra de resina 7 e pela amostra de substrato 10. A partir dos dados obtidos anteriormente calculou-se a quantidade de formaldeído total presente neste produto final e dividiu-se pelo peso respetivo para calcular a percentagem. A quantidade média de formaldeído na resina deste produto é de $2,49 \times 10^{-8}$ g com um CV de 7,59% e no substrato é de $3,40 \times 10^{-7}$ g com um CV de 2,51%. O valor de CV obtido para a quantidade de formaldeído presente na resina indica que a dispersão destes dados é superior em relação aos obtidos para o substrato.

Calculou-se a percentagem média de formaldeído, obtendo-se um valor de 0,0217%, logo a percentagem de formaldeído que está presente é mais uma vez inferior ao limite estipulado pela legislação existente, pois é inferior aos 0,1% permitidos para as substâncias perigosas.[31]

4.6.5. Híbridos T

Os discos híbridos T são constituídos por lamelas diamantadas ligadas através de um metal e alternadas com lamelas de carboneto de silício. Estes discos são ideais para polimento em pedras naturais, como granito e mármore, proporcionando uma alta remoção de material a seco e com baixa pressão, com um corte rápido e uma longa vida útil dos produtos. Este disco está disponível em 4 tamanhos de grão, 60, 120, 200 e 400 (**Figura 35**). Foi calculada a percentagem média de formaldeído que poderá estar presente nos diferentes discos híbridos T.



Figura 35: Disco híbrido T para polimento de pedras naturais com grão 60, 120, 200 e 400, respetivamente.[49]

Estes discos são todos constituídos pela amostra de substrato 4, sendo este o único material que possui formaldeído neste produto. A partir dos dados obtidos anteriormente calculou-se a quantidade de formaldeído total presente nestes produtos e dividiu-se pelo peso respetivo para calcular a percentagem. Para esta gama de discos obteve-se uma quantidade média de formaldeído no substrato de 10 mg com um CV de 3,66%, que indica que a dispersão dos dados relativos à quantidade de formaldeído é relativamente baixa.

Com base nesta informação e nos dados das fichas técnicas de cada disco, foi possível calcular a percentagem média de formaldeído em cada disco. Para o híbrido T com grão 60 obteve-se uma percentagem de 0,0102%, para o disco com grão 120 uma percentagem de 0,0114%, para o disco com grão 200 uma percentagem de 0,0122% e para o disco com grão 400 obteve-se uma percentagem de 0,0124%.

Para todos estes produtos, pode-se concluir que a percentagem de formaldeído é muito semelhante entre eles, sendo o híbrido T 400 o que possui ligeiramente a maior percentagem de formaldeído. Todas as percentagens são inferiores ao limite estipulado pela legislação existente, pois são inferiores aos 0,1% permitidos para as substâncias perigosas.[31]

Na **Figura 36** encontra-se representado um gráfico que mostra as percentagens médias de formaldeído obtidas para cada produto e o respetivo desvio padrão.

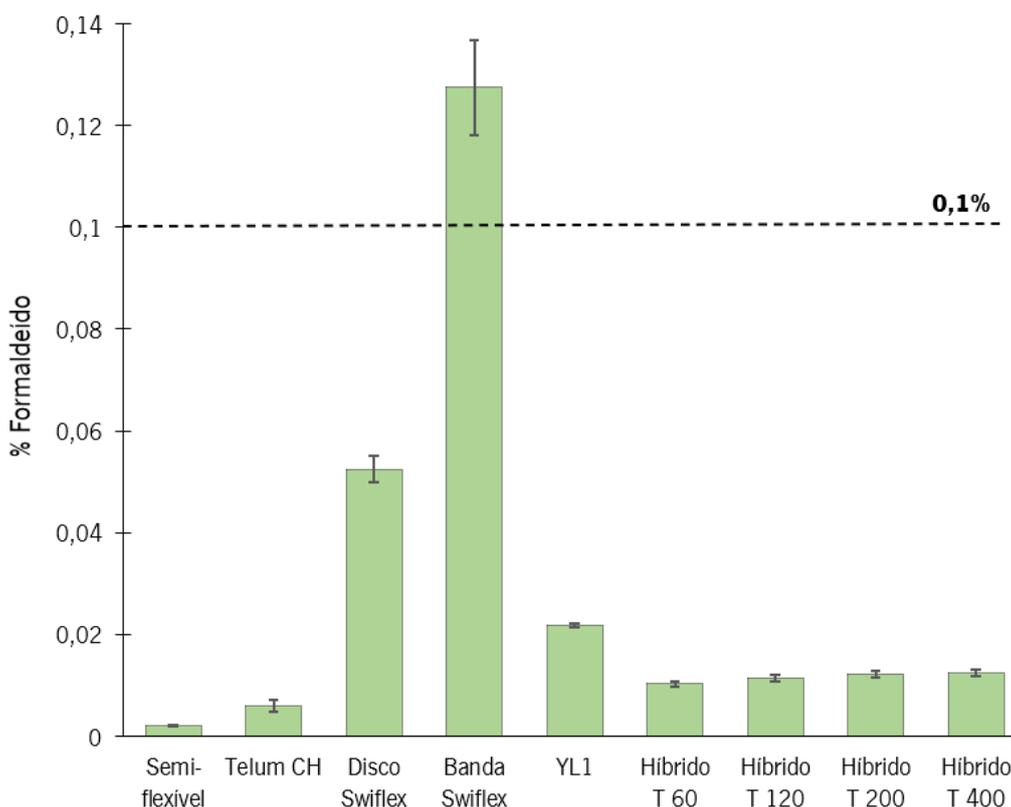


Figura 36: Percentagem média de formaldeído nos produtos estudados e respetivo desvio padrão, com indicação do limite máximo de formaldeído permitido na legislação.

Neste gráfico, é possível visualizar que a banda Swiflex TX é o produto que possui uma percentagem de formaldeído maior, sendo o único que ultrapassa o limite máximo permitido por lei. É também este produto que apresenta um maior desvio padrão, o que significa que estes dados

apresentam uma maior dispersão. O produto que possui uma menor percentagem de formaldeído média é o disco semi-flexível.

4.7. Métodos de diminuição da concentração de formaldeído nas amostras

Devido à elevada toxicidade do formaldeído, é importante encontrar formas de diminuir a sua concentração nos diversos produtos onde este está presente. Assim foram realizados ensaios de diferentes pré-curas da amostra em estudo (amostra de substrato 4), com a alteração de alguns parâmetros, para testar o impacto dessas mudanças na quantidade de formaldeído presente.

Escolheu-se a amostra de substrato 4, presente nos produtos híbridos T, para realizar estas análises, pois apesar da percentagem de formaldeído nestes discos estar dentro do estipulado pela lei, o objetivo foi tentar reduzir o nível de exposição ao formaldeído durante o fabrico destes produtos.

Inicialmente, foram efetuadas 3 análises onde se pré-curou a amostra de substrato 4, alterando alguns parâmetros entre elas. Utilizou-se o método de quantificação de formaldeído com o reagente *Nash* para perceber se houve alguma redução. Na **Tabela 15**, encontram-se representados os parâmetros utilizados para cada análise, bem como os valores de concentração de formaldeído obtidos, tendo em conta o teste de confirmação com dimedona para cada análise.

Tabela 15: Concentrações de formaldeído na amostra de substrato 4 após a cura no forno a diferentes condições de temperatura e velocidade.

Análise	Temperatura (°C)	Velocidade no forno (m/h)	[Formaldeído] (ppm)	[Formaldeído] (mg/kg)
Original	-	-	2,262	1094
I	135	135	2,195	1095
II	135	68,3	1,863	929,7
III	<135	68,3	2,596	1296

Analisando os resultados obtidos, conclui-se que a concentração de formaldeído em todas as análises não diminuiu significativamente em relação à amostra de substrato 4 original. Na Análise I a concentração manteve-se relativamente semelhante, na Análise II houve uma ligeira diminuição, pois foi nessa análise que a amostra esteve mais tempo no forno e na Análise III a amostra apresentou uma concentração de formaldeído superior.

Para tentar interpretar estes resultados da melhor forma possível, foram realizadas análises utilizando a técnica de DSC à amostra original de substrato 4 e às 3 amostras depois de submetidas aos processos de pré-cura.

A Calorimetria Diferencial de Varredura, é uma técnica térmica que analisa como a capacidade térmica de um material é alterada pela temperatura. Uma amostra de massa conhecida é colocada num cadinho e submetida a diferentes programas de temperatura, sendo medidas as mudanças na taxa de fluxo de calor entre esta amostra e uma amostra de referência. Isto permite a deteção de transições como fusão, cristalização, transições vítreas, mudanças de fase e processos de cura. Normalmente a informação obtida é representada na forma de um gráfico do fluxo de calor em função do programa de temperatura, denominado termograma.[50]

Durante a cura de resinas termofixas, tais como as resinas fenólicas, ocorre uma reação química irreversível que envolve a libertação de calor. Este processo vai ser monitorizado pelo instrumento do DSC, permitindo criar um termograma com as mudanças que ocorrem. À medida que se vão formando mais ligações cruzadas na resina, o calor proveniente da cura torna-se cada vez menor e, quando o material começa a ficar completamente curado, o calor da cura torna-se indetetável. Ou seja, é possível a partir da análise do termograma saber aproximadamente o grau de cura de uma resina, pois espera-se que quanto menor o calor libertado durante a cura, menor seja a área observada logo existirá um grau de cura da resina superior.[51]

Na **Figura 37-a** está representada a curva de DSC da amostra de substrato 4 original e na **Figura 37-b** está representada a amplificação da zona do gráfico correspondente à reação de cura e a respetiva área obtida (42 μ Vs/mg).

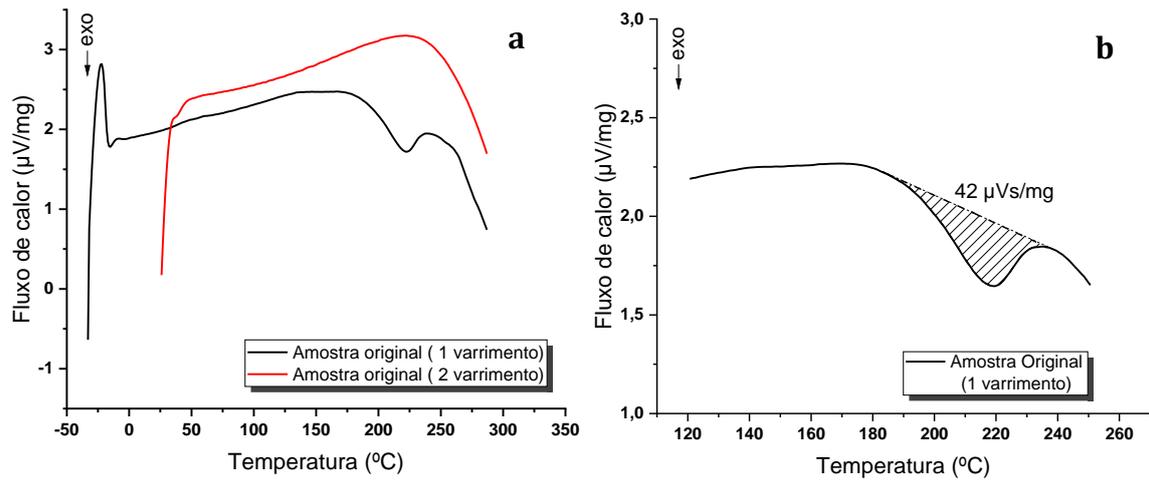


Figura 37: Termograma à taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. da amostra de substrato 4 original (a) e amplificação da zona correspondente à reação de cura (b).

Na **Figura 38** estão representadas as curvas de DSC obtidas para as amostras submetidas às três análises (I, II e III) e a respetiva área de cura obtida para cada amostra.

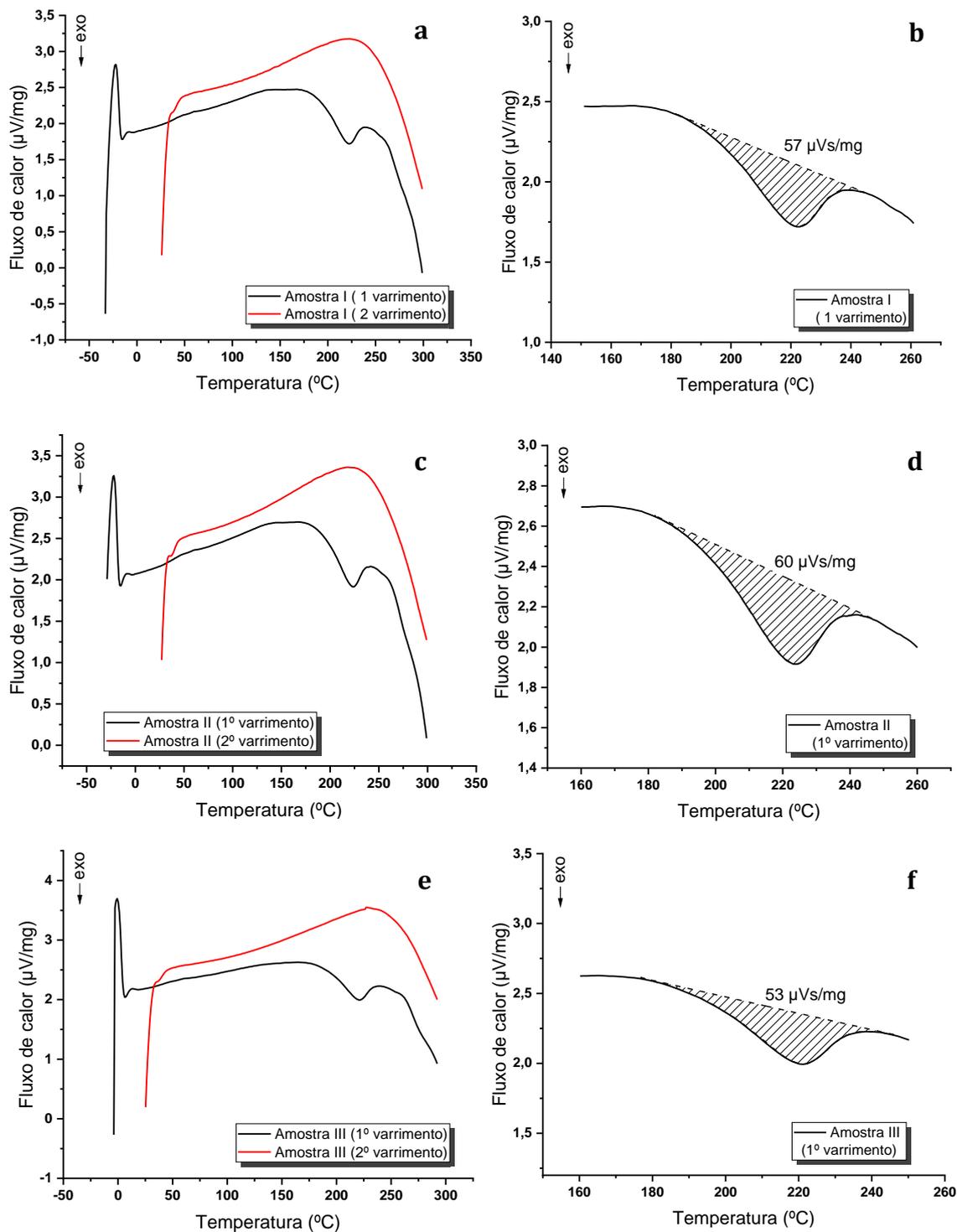


Figura 38: Curvas de DSC obtidas à taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. (a)- Análise I, (b)- Amplificação da zona correspondente à reação de cura da amostra I, (c)- Análise II, (d)- Amplificação da zona correspondente à reação de cura da amostra II, (e)- Análise III e (f)- Amplificação da zona correspondente à reação de cura da amostra III.

Pela análise dos gráficos obtidos, concluiu-se que o processo de cura ocorria a temperaturas superiores àquela que foi usada nas análises (135°C), observando-se que em todos os casos, a cura começou aproximadamente aos 180°C . Verificou-se também que a área da reação de cura obtida para

4. Resultados

estas três amostras foi muito semelhante entre elas. Comparando com os resultados obtidos para amostra de substrato 4 original, em que se observou uma área de $42 \mu\text{Vs}/\text{mg}$, verificou-se que a área destas três amostras foi também semelhante, o que pode indicar que não ocorreu nenhuma reação de cura. Por essa razão, como não existiram condições para ocorrer a cura, o formaldeído não reagiu e permaneceu nas amostras com praticamente a mesma concentração.

Com base nos resultados anteriores, efetuou-se uma análise onde se colocou a amostra de substrato 4 a curar num forno com uma temperatura semelhante à temperatura de início de cura obtida nos gráficos de DSC, 180°C , durante 2 horas (Análise IV). Está representado na **Figura 39** o termograma obtido para esta análise e a amplificação da zona do gráfico correspondente à respetiva cura.

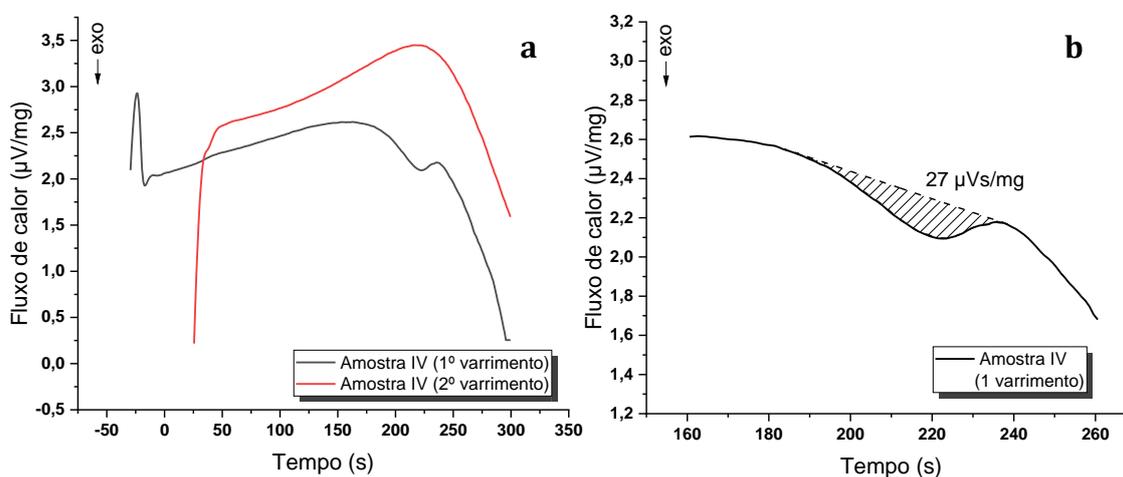


Figura 39: Termograma obtido à taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. da amostra IV (a) e amplificação da zona correspondente à reação de cura (b).

Os resultados obtidos e os parâmetros utilizados para a análise IV estão representados na **Tabela 16**. Como se pode observar, houve uma grande diminuição da concentração de formaldeído na amostra de substrato 4 quando submetida à análise IV, obtendo-se um valor de $48,3 \text{ mg}/\text{kg}$, comparando com a concentração inicial ($1094 \text{ mg}/\text{kg}$). Isto pode indicar que com o aumento da temperatura, a cura pôde ocorrer, observando-se também no termograma uma área da reação de cura inferior à obtida para a amostra original, confirmando assim que o formaldeído reagiu com os restantes componentes. Porém esta amostra, depois de submetida a estas condições apresentava-se quebradiça, logo não poderia ser usada nestas condições pois a performance do produto poderia ser afetada.

Tabela 16: Concentração de formaldeído na amostra de substrato 4 após a cura no forno a diferentes condições de temperatura e velocidade.

Análise	Temperatura (°C)	Velocidade no forno (m/h)	[Formaldeído] (ppm)	[Formaldeído] (mg/kg)
IV	180	-	0,484	48,3
V	160	80	3,837	378,2
VI	160	80 (2×)	3,158	315,4
VII	160	40	3,002	296,3
VIII	160	20	2,324	232,1

Assim, foram efetuadas análises adaptando-se os parâmetros utilizados, de acordo com as informações obtidas pelos gráficos de DSC anteriores. Mantendo uma temperatura de 160°C, foi alterada a velocidade entre as análises (**Tabela 16**), sendo que para a Análise VII e VIII a velocidade foi 2 vezes e 4 vezes inferior à da Análise V, respetivamente. Na Análise VI a velocidade foi a mesma da utilizada para a Análise V, porém a amostra foi colocada 2 vezes no forno.

Tendo em conta estas informações, seria de prever que a amostra que deveria ter uma menor concentração de formaldeído, era a que foi submetida à Análise VIII, o que foi comprovado pelos resultados obtidos, obtendo-se uma concentração de 232,1 mg/kg. Já a amostra que foi submetida à Análise V, foi onde se obteve uma maior concentração de formaldeído, 378,2 mg/kg, pois foi a que teve menos tempo no forno. De forma geral, houve uma diminuição significativa na quantidade de formaldeído presente nas amostras submetidas às 4 análises em relação ao valor inicial de formaldeído de 1094 mg/kg obtido para a amostra de substrato 4 original sem qualquer cura adicional.

Todas as amostras de substrato 4, depois de submetidas a estas análises efetuadas a uma temperatura de 160°C, não apresentaram alterações na sua estrutura, nem ficaram quebradiças, ao contrário do que tinha acontecido para a amostra submetida à análise IV. Logo não é de esperar uma alteração da performance dos produtos que contenham esta amostra de substrato com a cura realizada nestas condições.

Na **Figura 40** está representado um gráfico que contém as concentrações de formaldeído obtidas para a amostra de substrato 4, depois de submetida às análises anteriores e onde é possível visualizar a redução de formaldeído que ocorreu após a cura nas condições das análises.

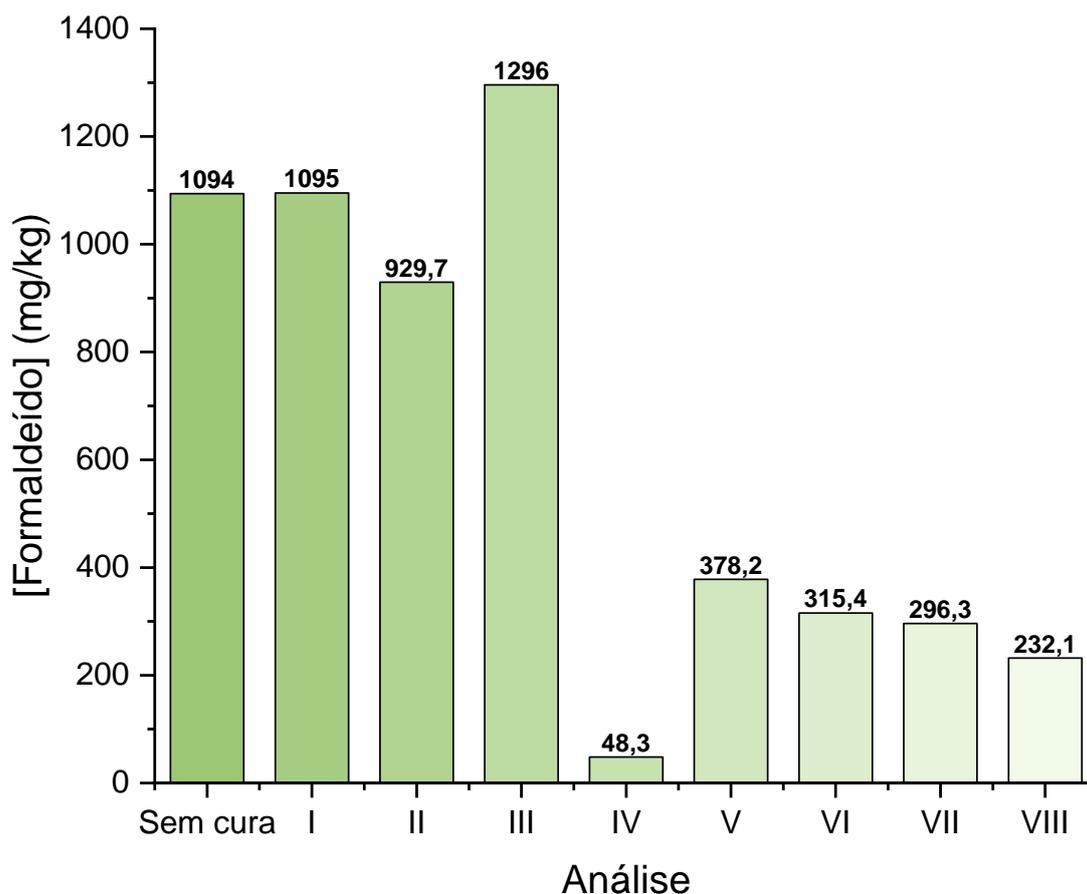


Figura 40: Resumo das concentrações de formaldeído (mg/kg) obtidas para a amostra de substrato 4 após cura com diferentes condições de análise.

Estes resultados indicam que efetuar um processo de cura nas amostras, tem impacto na concentração de formaldeído que o produto tem no final e conseqüentemente há uma diminuição da exposição a este composto.

4.8. Impacto da diminuição da concentração de formaldeído num produto abrasivo

Com o intuito de perceber o impacto que a diminuição da concentração de formaldeído numa amostra de substrato poderá ter na percentagem deste composto num produto abrasivo, foi escolhido, para análise, o disco híbrido T, que está disponível em 4 tamanhos de grão diferentes e que continha a amostra de substrato 4 na sua constituição. Inicialmente calculou-se a quantidade de substrato 4 que está presente em cada um dos tipos de disco, tendo em conta as informações das fichas técnicas do disco e do substrato. Para calcular a percentagem de formaldeído em cada produto abrasivo, pesaram-se cerca de 60 discos para obter um peso médio e com base na concentração de formaldeído obtida

4. Resultados

para a amostra de substrato 4 e na quantidade deste substrato em cada disco, foi possível obter a percentagem de formaldeído.

Na **Figura 41** estão presentes quatro gráficos de barras para cada disco híbrido T, onde está representada a percentagem de formaldeído, antes da cura e depois das respetivas análises efetuadas à amostra de substrato 4.

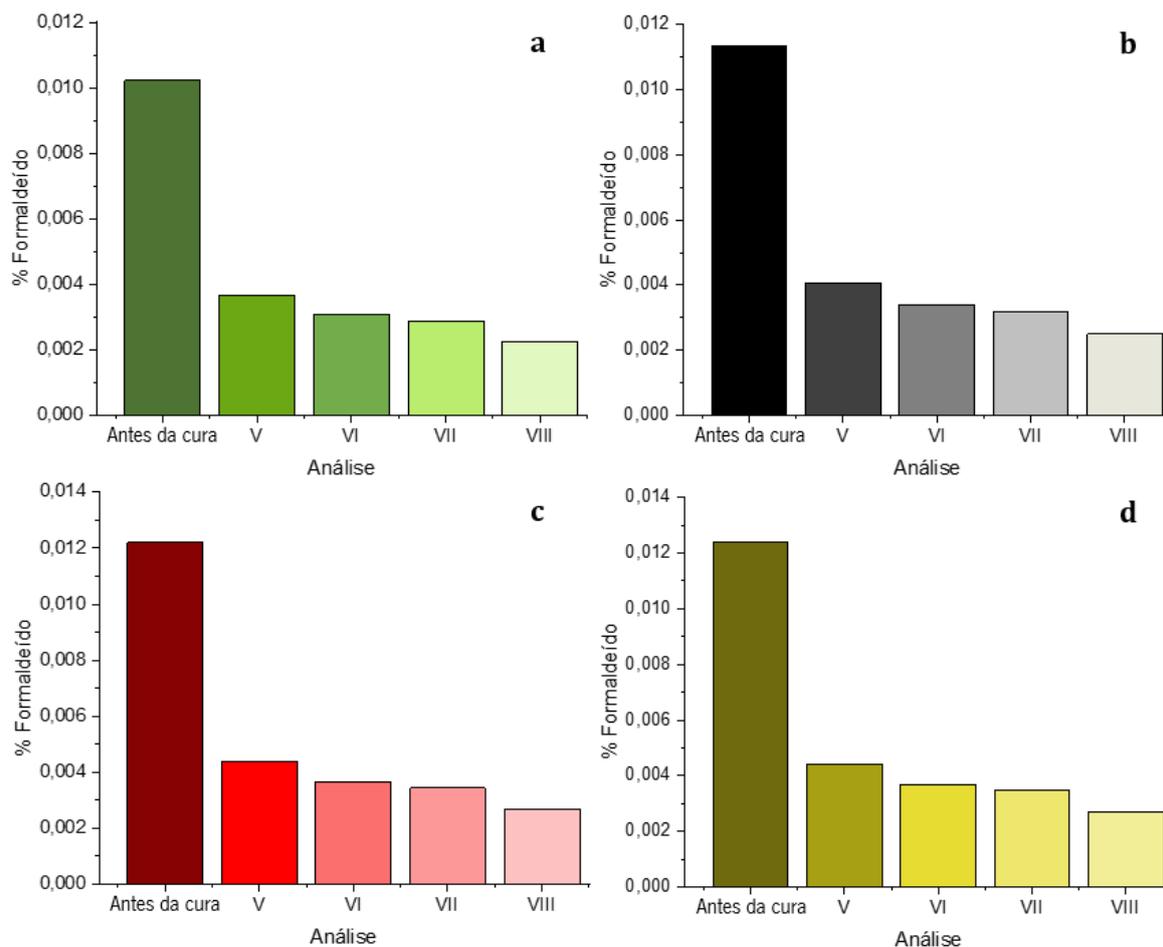


Figura 41: Percentagem de formaldeído em cada disco Híbrido T depois da amostra de substrato 4 ser submetida às diferentes curas. (a)- Percentagem de formaldeído no disco Híbrido T 60, (b)- Percentagem de formaldeído no disco Híbrido T 120, (c)- Percentagem de formaldeído no disco Híbrido T 200 e (d)- Percentagem de formaldeído no disco Híbrido T 400.

Pode-se concluir que a percentagem de formaldeído para os discos com os diferentes grãos, antes da cura da amostra de substrato 4 é de cerca de 0,01% e depois das diversas curas a que esta amostra foi submetida, houve uma diminuição significativa na percentagem de formaldeído nos discos híbrido T, sendo que foi com a análise VIII que se obteve melhores resultados. Estes dados comprovam que efetuar um processo de pré-cura na amostra de substrato 4, tem impacto na percentagem de formaldeído do produto final, existindo uma diminuição significativa.

5. Conclusão

O principal objetivo desta dissertação consistiu em encontrar um método de quantificação de formaldeído que fosse adequado para a análise dos produtos da empresa. Posteriormente foram desenvolvidas diferentes estratégias de diminuição da concentração deste composto em alguns dos produtos.

Inicialmente, escolheu-se o método do floroglucinol para quantificar o formaldeído em 4 amostras, utilizando o método de extração com água e etanol. Porém, os resultados obtidos com este método para as amostras 1a, 2a e 3, demonstraram que este método não era adequado nem sensível o suficiente para detetar baixas quantidades de formaldeído. Todos os gráficos apresentaram oscilações, provavelmente devido à presença de pequenas quantidades de formaldeído e os gráficos das amostras em que se utilizou o método com etanol para extração, apresentaram também um pico inicial que pode indicar que o etanol está a interferir na quantificação. Na amostra de substrato 4, onde era esperada uma maior quantidade de formaldeído, já foi possível detetar o formaldeído presente, porém obteve-se um valor inferior ao esperado (14,66 ppm) e inferior ao limite de quantificação. Concluiu-se assim, que o método do floroglucinol não era adequado para quantificar o formaldeído nas amostras.

Por essa razão foi necessário encontrar outro método de quantificação, sendo utilizado o método de *Nash*, baseado na norma ISO 14184-1:2011, que define a quantificação de formaldeído em tecidos. Com este método, já foi possível obter resultados satisfatórios para todas as amostras de resina e de substrato analisadas. Nomeadamente, com este método conseguiu-se detetar na amostra de substrato 4 uma quantidade de formaldeído (1094 mg/kg) superior à detetada pelo outro método, usando o mesmo procedimento de extração.

Com base nos resultados de quantificação de formaldeído nas resinas e nos substratos, foi possível calcular a quantidade de formaldeído presente em alguns produtos abrasivos da empresa. Concluiu-se que a percentagem de formaldeído presente na maioria dos produtos analisados era bastante inferior a 0,1% (exceto na banda Swiflex TX), o que significa que estes resultados estavam de acordo com a legislação em vigor.

Para tentar reduzir o nível de exposição ao formaldeído durante o processo de produção, procurou-se desenvolver uma solução para reduzir a concentração deste composto na amostra de substrato 4. Esta amostra foi sujeita a diferentes processos de cura e utilizou-se o método de *Nash* para

quantificar o formaldeído no final. Após a determinação da temperatura de cura utilizando o DSC, foi possível encontrar condições que permitiram reduzir a quantidade de formaldeído presente na amostra de substrato 4. Concluiu-se que a temperaturas superiores à temperatura de início de cura o material deteriorava e que utilizando a temperatura de início de cura se conseguia remover mais formaldeído aumentando o tempo de cura.

De forma a perceber o impacto desta redução na percentagem de formaldeído num produto abrasivo, calculou-se para os quatro discos da gama híbrido T, dos quais a amostra de substrato 4 é constituinte, a respetiva percentagem de formaldeído após as reduções. Concluiu-se que, para todos os tipos de discos abrasivos híbrido T, ocorreu uma redução na percentagem de formaldeído, sendo que, a Análise VIII foi a que apresentou melhores resultados.

Em suma, foi possível quantificar o formaldeído nos produtos da empresa utilizando o método de *Nash* e reduzir a sua concentração numa das gamas de discos, alcançando assim o objetivo inicial desta dissertação. Como sugestões para trabalhos futuros propõe-se a aplicação deste método de quantificação nos restantes produtos da empresa, bem como a metodologia para a redução da quantidade de formaldeído. É também importante encontrar outras soluções que possam ser mais eficientes na redução deste composto, de forma a evitar o mais possível a exposição ao formaldeído.

6. Referências bibliográficas

- [1] L. Pilato, Ed., *Phenolic resins: a century of progress*, 1st ed. Heidelberg: New York: Springer, 2010, doi: 10.1007/978-3-642-04714-5.
- [2] S. Malkin e C. Guo, *Grinding technology: theory and application of machining with abrasives*, 2nd ed. New York: Industrial Press, 2008.
- [3] U. Sen, A. Mimaroglu, e H. Unal, «Abrasive wear behaviour of polymeric materials», *Materials & Design*, vol. 26, pp. 705–710, 2005, doi: 10.1016/j.matdes.2004.09.004.
- [4] V. Ganeshram, «Synthesis and Characterization of Phenol Formaldehyde Resin as a Binder used for Coated Abrasives», *Indian Journal of Science and Technology*, vol. 6, pp. 1–10, 2013, doi: 10.17485/ijst/2013/v6isp6.9.
- [5] R. Komanduri e S. Iyengar, «Conventional and Super Abrasive Materials», em *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, pp. 1629–1651, 2001, doi: 10.1016/B0-08-043152-6/00288-6.
- [6] M. Rom, K.-H. Brakhage, S. Barth, C. Wrobel, P. Mattfeld, e F. Klocke, «Mathematical modeling of ceramic bond bridges in grinding wheels», *Mathematics and Computers in Simulation*, vol. 147, pp. 220–236, 2018, doi: 10.1016/j.matcom.2017.02.002.
- [7] B. S. Linke, «A review on properties of abrasive grits and grit selection», *International Journal of Abrasive Technology*, vol. 7, pp. 46–58, 2015, doi: 10.1504/IJAT.2015.070582.
- [8] N. Ortega, V. Martynenko, D. Perez, D. Martinez Kraemer, L. N. López De Lacalle, e E. Ukar, «Abrasive Disc Performance in Dry-Cutting of Medium-Carbon Steel», *Metals*, vol. 10, p. 538, 2020, doi: 10.3390/met10040538.
- [9] M. J. Jackson e J. P. Davim, Eds., *Machining with abrasives*, 1st ed. Boston, MA: Springer US, 2011. doi: 10.1007/978-1-4419-7302-3.
- [10] M. Asim, N. Saba, M. Jawaid, M. Nasir, M. Pervaiz, e O. Y. Allothman, «A Review on Phenolic Resin and its Composites», *Current Analytical Chemistry*, vol. 14, pp. 185–197, 2018, doi: 10.2174/1573411013666171003154410.
- [11] 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.
- [12] S. Bhowmik e R. Naik, «Selection of Abrasive Materials for Manufacturing Grinding Wheels», *Materials Today: Proceedings*, vol. 5, pp. 2860–2864, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.01.077.
- [13] «Industrial Diamonds - Products | Industrial Abrasives Ltd | Industrial Diamonds Supplier UK», Industrial Diamonds Supplier UK | Industrial Abrasives Ltd. Acedido: 5 de setembro de 2023. [Online]. Disponível em: <https://indab.com/products/>
- [14] T. Xuefeng e T. Shifeng, «The wear mechanisms of impregnated diamond bits», *Wear*, vol. 177, pp. 81–91, 1994, doi: 10.1016/0043-1648(94)90120-1.
- [15] M. J. Jackson e M. P. Hitchiner, «Abrasive Tools and Bonding Systems», em *Machining with Abrasives*, Springer US, pp. 1–77, 2011, doi: 10.1007/978-1-4419-7302-3_1.
- [16] V. Matějka, Y. Lu, L. Jiao, L. Huang, G. Simha Martynková, e V. Tomášek, «Effects of silicon carbide particle sizes on friction-wear properties of friction composites designed for car brake lining applications», *Tribology International*, vol. 43, pp. 144–151, 2010, doi: 10.1016/j.triboint.2009.05.007.
- [17] «Silicon carbide - PPH Rewa», PPH Rewa. Acedido: 24 de fevereiro de 2023. [Online]. Disponível em: <https://pph-rewa.pl/silicon-carbide/>

- [18] «Brown fused alumina - PPH Rewa», PPH Rewa. Acedido: 24 de fevereiro de 2023. [Online]. Disponível em: <https://pph-rewa.pl/produkt/brown-fused-alumina/>
- [19] J. W. Nicholson, *The chemistry of polymers*, 5th ed. London, UK: Royal Society of Chemistry, 2017, doi: 10.1002/pi.4990280216.
- [20] C. W. Tsao e D. L. DeVoe, «Bonding of thermoplastic polymer microfluidics», *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 6, pp. 1–16, 2009, doi: 10.1007/s10404-008-0361-x.
- [21] W. Peng e B. Riedl, «Thermosetting Resins», *Journal of Chemical Education*, vol. 72, pp. 587–592, 1995, doi: 10.1021/ed072p587.
- [22] Y. Xu, L. Guo, H. Zhang, H. Zhai, e H. Ren, «Research status, industrial application demand and prospects of phenolic resin», *RSC Advances*, vol. 9, pp. 28924–28935, 2019, doi: 10.1039/C9RA06487G.
- [23] D. Ratna, «Chemistry and general applications of thermoset resins», em *Recent Advances and Applications of Thermoset Resins*, Elsevier, pp. 1–172, 2022, doi: 10.1016/B978-0-323-85664-5.00006-5.
- [24] J. K. Fink, «Phenol/Formaldehyde Resins», em *Reactive Polymers Fundamentals and Applications*, Elsevier, pp. 155–177, 2013, doi: 10.1016/B978-1-4557-3149-7.00004-8.
- [25] J. Economy e Z. Parkar, «Historical Perspectives of Phenolic Resins», em *ACS Symposium Series*, American Chemical Society, pp. 83–91, 2011, doi: 10.1021/bk-2011-1080.ch006.
- [26] S. G. Borges, «Síntese e Caracterização de Resinas Fenólicas Líquidas do Tipo Novolaca Aplicáveis no Processo de Pultrusão», Tese de mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.
- [27] T. P. F. Rosalba, S. S. A. Kas, A. B. S. Sampaio, C. E. M. Salvador, e C. K. Z. Andrade, «The Ugly Duckling Metamorphosis: The Ammonia/Formaldehyde Couple Made Possible in Ugi Reactions.», *European Journal of Organic Chemistry*, vol. 2021, pp. 2831–2842, 2021, doi: 10.1002/ejoc.202001671.
- [28] E. Atta-Obeng, «Characterization of Phenol Formaldehyde Adhesive», Tese de mestrado em Ciências, Graduate Faculty of Auburn University, 2011.
- [29] A. Knop, V. Böhmer, e L. A. Pilato, «Phenol–Formaldehyde Polymers», em *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, Elsevier, pp. 611–647, 1989, doi: 10.1016/B978-0-08-096701-1.00176-2.
- [30] Centre international de recherche sur le cancer, Ed., *Wood dust and formaldehyde*. em IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Lyon: IARC, 1995.
- [31] European Chemicals Agency, «ANNEX XV RESTRICTION REPORT- Formaldehyde and formaldehyde releasers», 2019, Acedido: 27 de fevereiro de 2023. [Online]. Disponível em: https://echa.europa.eu/documents/10162/13641/rest_formaldehyde_axvreport_en.pdf/2c798a08-591c-eed9-8180-a3c5a0362e37
- [32] K. H. Kim, S. A. Jahan, e J. T. Lee, «Exposure to Formaldehyde and Its Potential Human Health Hazards», *Journal of Environmental Science and Health*, vol. 29, pp. 277–299, 2011, doi: 10.1080/10590501.2011.629972.
- [33] French Agency for Food, Environmental and Occupational Health Safety e (ANSES), «Substance evaluation conclusion for Formaldehyde», 2015, Acedido: 5 de março de 2023. [Online]. Disponível em: <https://echa.europa.eu/documents/10162/cc0acabf-6e82-f2ed-5dbe-8058f48ce6c4>
- [34] European Commission. Directorate General for Employment, Social Affairs and Inclusion., *SCOEL/REC/125 Formaldehyde: recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits*. LU: Publications Office, 2016. doi: 10.2767/399843.
- [35] T. Salthammer, «The formaldehyde dilemma», *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, vol. 218, pp. 433–436, 2015, doi: 10.1016/j.ijheh.2015.02.005.

- [36] M. Letchas, H. W. Ingram, e T. M. McVay, «Low formaldehyde emission phenol-formaldehyde resin and method for manufacture», US Patent 6706845 B2, 2004
- [37] M. T. Oliva-Teles, P. Paíga, C. M. Delerue-Matos, e M. C. M. Alvim-Ferraz, «Determination of free formaldehyde in foundry resins as its 2,4-dinitrophenylhydrazone by liquid chromatography», *Analytica Chimica Acta*, vol. 467, pp. 97–103, 2002, doi: 10.1016/S0003-2670(02)00130-7.
- [38] M. Hladová, J. Martinka, P. Rantuch, e A. Nečas, «Review of Spectrophotometric Methods for Determination of Formaldehyde», *Research Papers Faculty of Materials Science and Technology Slovak University of Technology*, vol. 27, pp. 105–120, 2019, doi: 10.2478/rput-2019-0012.
- [39] A. Michael Lillie, «Development of a formaldehyde analysis method for use with portable spectrometers», Tese de mestrado em Química, Western Carolina, 2020.
- [40] «ISO 14184-1:2011 Textiles- Determination of formaldehyde- Part 1: Free and hydrolysed formaldehyde (water extraction method)», 2011.
- [41] Z. Li, H. Ma, H. Lu, e G. Tao, «Determination of formaldehyde in foodstuffs by flow injection spectrophotometry using phloroglucinol as chromogenic agent», *Talanta*, vol. 74, pp. 788–792, 2008, doi: 10.1016/j.talanta.2007.07.011.
- [42] G. Pinto, D. Rocha, E. Richter, R. Muñoz, e S. Silva, «A Multicommuted Flow System for Spectrophotometric Determination of Formaldehyde in Mushroom», *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 29, pp. 1400–1405, 2018, doi: 10.21577/0103-5053.20180002.
- [43] T. Nash, «The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction», *Biochemical Journal*, vol. 55, pp. 416–421, 1953, doi: 10.1042/bj0550416.
- [44] S. Fregert, I. Dahlquist, e B. Gruvberger, «A simple method for the detection of formaldehyde», *Contact Dermatitis*, vol. 10, pp. 132–134, 1984, doi: 10.1111/j.1600-0536.1984.tb00017.x.
- [45] K. Murashima, H. Yoneda, H. Sumi, e Y. Amao, «Electrocatalytic production of formaldehyde with formaldehyde dehydrogenase using a viologen redox mediator», *New Journal of Chemistry*, vol. 46, pp. 10004–10011, 2022, doi: 10.1039/D2NJ00692H.
- [46] D. Spencer e T. Henshall, «The Kinetics and Mechanism of the Reaction of Formaldehyde with Dimedone. Part I», *Journal of the American Chemical Society*, vol. 77, pp. 1943–1948, 1955, doi: 10.1021/ja01612a075.
- [47] M. Swainson e L. McWatt, «Sensory quality assurance in the chilled and frozen ready meal, soup and sauce sectors», em *Sensory Analysis for Food and Beverage Quality Control*, Elsevier, pp. 203–235, 2010, doi: 10.1533/9781845699512.3.203.
- [48] Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, «Guia Relacre 13, Validação de métodos internos de ensaio em análise química». Relacre, 2000.
- [49] «Swiss Diamond Technology», KGS DIAMOND - Home. Acedido: 3 de junho de 2023. [Online]. Disponível em: <https://www.kgs.swiss/>
- [50] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, e H. J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, 2nd ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003, doi: 10.1007/978-3-662-06710-9.
- [51] W. J. Sichina, «Characterization of Epoxy Resins Using DSC», *Thermal Analysis*, 2000.